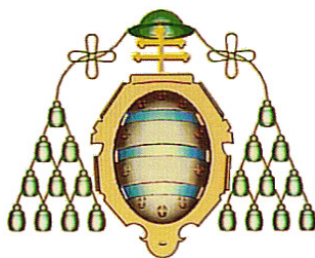


**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**



**Departamento de Química Física y Analítica**

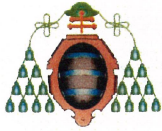
**Programa de Doctorado Análisis químico, bioquímico y estructural avanzado  
(Mención de Calidad)**

**"Caracterización de células fotovoltaicas de capa  
fina basadas en silicio amorfo empleando  
descargas luminiscentes"**

**TESIS DOCTORAL**

**Pascal Sanchez**

**Oviedo, 2012**



## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

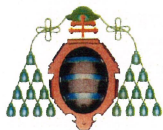
1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Caracterización de células fotovoltaicas de capa fina basadas en silicio amorfo empleando descargas luminiscentes	Inglés: Characterization of amorphous silicon thin film photovoltaic solar cells using glow discharges
2.- Autor	
Nombre: Pascal Sanchez	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Análisis químico, bioquímico y estructural avanzados (mención calidad)	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

### RESUMEN (en español)

Las células solares fotovoltaicas basadas en silicio amorfo (a-Si:H) ocupan, hoy en día, una posición destacable dentro del mercado mundial de los dispositivos fotovoltaicos de capa fina (TFSC). Sin embargo, sus bajas eficiencias (7 - 12 %) en comparación con las células de silicio cristalino (16 - 20 %) hacen prever que solamente ocupen una cuota de mercado entorno al 6 % para el año 2015. Este tipo de células se componen de una serie de capas de diversa naturaleza (p.e. metales, óxidos, semiconductores, etc.) con espesores nanométricos y, debido a ello, los métodos tradicionales de caracterización se basan generalmente en técnicas indirectas y/o que emplean procesos tediosos. La posibilidad de evaluar, en una misma medida, parámetros tan importantes como son la distribución y concentración de dopantes e impurezas, posibles difusiones de elementos entre capas, así como la composición elemental y el espesor de las diferentes capas supondría un avance muy importante en la optimización y mejora de las células solares de capa fina basadas en a-Si:H.

La descarga luminiscente (GD) se ha convertido, en los últimos años, en una importante herramienta para el análisis directo de sólidos. Las GDs acopladas tanto a espectrometría de emisión óptica (OES) como de masas (MS) permiten llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices de manera rápida, con buenos límites de detección ( $\sim \mu\text{g/g}$  -  $\text{ng/g}$  respectivamente) y, además, proporcionan perfiles de concentración en profundidad con resolución de nanómetros gracias a que se pueden ir arrancando de forma controlada las capas de la superficie a analizar. Si bien la técnica de GD en modo continuo es cada vez más utilizada en laboratorios de rutina e investigación, las GDs de radiofrecuencia (rf-GDs) en modo pulsado se encuentran prácticamente en sus inicios y se requiere todavía hoy en día de un gran esfuerzo investigador tanto en el desarrollo instrumental como en la puesta a punto de metodologías de cuantificación adecuadas.

En la presente Tesis Doctoral se ha evaluado, en una primera parte, las prestaciones analíticas de las rf-GDs en modo pulsado frente a las que operan en modo continuo para llevar a cabo el análisis cualitativo de recubrimientos a escala nanométrica. Se ha mostrado como las técnicas rf-GDs con detección óptica y de masa en modo pulsado permiten resolver de forma cualitativa y con buena resolución en profundidad capas individuales de a-Si:H así como una célula completa de capa fina basada en a-Si:H. En una segunda parte, se ha investigado la influencia de las rf-GDs en modo pulsado sobre parámetros esenciales (auto-absorción, eficiencia y de intensidad de emisión, etc.) para obtener óptimos perfiles cuantitativos en profundidad, considerando muestras metálicas. Se ha mostrado como las rf-GDs en modo pulsado, mejoran estos parámetros de forma significativa respecto a las rf-GDs en modo continuo. A continuación, se ha establecido un método de calibración multi-matriz que ha sido validado con la caracterización de muestras metálicas de espesores micrométricos y nanométricos. Seguidamente, se ha investigado, empleando rf-GDs en modo pulsado, el efecto del hidrógeno en señales analíticas, eficiencias de emisión, etc., siendo este elemento presente en las TFSC basadas en a-Si:H. Finalmente, se ha desarrollado metodologías adecuadas para la cuantificación en profundidad de este tipo de células fotovoltaicas, obteniendo una buena



resolución de las diferentes muestras consideradas.

Por tanto, se muestra, en la presente Tesis Doctoral, el gran potencial de las rf-GDs en modo pulsado como técnica complementaria a los métodos tradicionales de caracterización de TFSC basadas en a-Si:H, pudiendo conseguir de forma rápida valiosa información de concentración de los diferentes elementos, distribución de los mismos, espesores de las diferentes capas nanométricas, procesos de difusión, etc.

## RESUMEN (en Inglés)

Photovoltaic solar cells based on amorphous silicon (a-Si:H) are a today thin film solar cell (TFSC) powerful technology. However, due to their low conversion efficiency (7 - 12 %) in comparison with silicon wafers solar cells (c-Si) (16 - 20 %), it is expected that only around 6 % of the worldwide production will be covered by a-Si:H TFSC in 2015. In this context, increasing research efforts are currently directed towards a-Si:H final efficiency enhancements. The a-Si:H TFSC consists on a stack composed of nanometric metallics, oxides and semiconductors layers and traditional methods of analysis are based on their optical and electrical characterisation by using indirect measurements of single layers and/or involving long procedures. The possibility to evaluate, in a unique experiment, crucial parameters such the distribution and the concentration of doping and impurities elements through the solar cell films, possible diffusion processes and, eventually, elemental concentration and thickness of the layers, would have a direct influence on the final efficiency of a-Si:H TFSC devices.

The combination of glow discharges with optical emission and mass spectrometry (GD-OES/MS) is nowadays accepted as powerful and well-established techniques for the direct determination of major and trace elements and depth profiling analysis of solids. The application of GD devices as primary spectrochemical sources for direct solid analysis is increasing because they offer several important advantages, such as a high depth resolution (~ nm), fast sputtering rate (in the order of  $\mu\text{m}/\text{min}$ ), multielemental capability, low limits of detection (in the range of  $\mu\text{g}/\text{g}$  –  $\text{ng}/\text{g}$ ), and ease of use. GD in continuous mode is currently used in laboratories as a control process technique as well as for research experiments. Radiofrequency glow discharge (rf-GD) in pulse mode is however practically in its beginning and important research efforts in instrumental developments as well as in quantification methods are necessary.

In the first part of the Ph-D-Thesis a critical comparison between continuous and pulsed rf-GDs for the analysis of nanometric layers is proposed. Qualitative in-depth profiles obtained by rf-GDs in pulsed mode coupled with optical and mass detection have shown to offer good depth resolution of the different coating layers, considering individual doped a-Si:H and complete TFSC based on a-Si:H devices. Moreover, the influence of rf-GDs in pulsed mode on essential parameters (self-absorption, emission yield, etc.) for establishing optimum quantitative depth profiles has been studied considering metallic samples. It was found that rf-GDs in pulsed mode improve these parameters respecting to the continuous mode. Then, a multi-matrix calibration method was carried out and validated by analysing different kind of micrometric and nanometric metallic coatings by rf-GD in pulsed mode. Considering that the H contained in a-Si:H could be a problematic element in order to obtain correct quantification of TFSC based on a-Si:H, its influence on parameters such as intensity element signal, emission yield, etc., was investigated by rf-GDs in pulsed mode. Taking into account the influence of hydrogen, a multi-matrix calibration method was finally been developed and validated by the quantification of individual a-Si:H doped layers and TFSC based on a-Si:H, and well resolved profiles were achieved.

To sum-up, this Ph-D-Thesis shows the great potential of rf-GDs in pulsed mode as a complementary technique of the traditional a-Si:H TFSC characterization methods due to the quick and high value information (elements concentrations and distributions, diffusion processes, layers thicknesses, etc.) that can be achieved.

# ÍNDICE

# ÍNDICE

<b>A</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
B.1	Células solares fotovoltaicas. ....	13
B.1.1	Células solares de primera generación. ....	14
B.1.2	Células solares de segunda generación (TFSC). ....	15
B.1.3	Células solares de tercera generación. ....	18
B.1.4	Células solares de segunda generación basadas en silicio. ....	20
B.2	Descargas Luminiscentes .....	43
B.2.1	Fundamentos básicos de la descarga luminiscente. ....	43
B.2.2	Propiedades analíticas de la GD. ....	54
B.2.3	Configuración de la cámara de descarga. ....	55
B.2.4	Técnicas analíticas basadas en la GD. ....	56
B.2.5	Aplicaciones analíticas de la GD. ....	62
B.2.6	Proceso de análisis de recubrimientos .....	65
B.3	Referencias .....	70
<b>C</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	<b>79</b>
C.1	Instrumentación: Fundación ITMA. ....	81
C.1.1	Deposición física en fase vapor asistida por plasma (PVD). ....	81
C.1.2	Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). ....	82
C.1.3	Equipamientos auxiliares empleados. ....	84
C.2	Instrumentación: Universidad de Oviedo. ....	89
C.2.1	Rf-GD-OES. ....	89
C.2.2	Rf-GD-TOFMS. ....	92
C.2.3	Equipamiento auxiliar empleado: ICP-MS. ....	93
C.3	Referencias .....	96
<b>D</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>97</b>
D.1	Investigación del potencial analítico de las técnicas rf-GD-OES y rf-GD-MS en modo pulsado para el análisis cualitativo de TFSC basadas en a-Si:H. ....	99

## ÍNDICE

D.1.1	Introducción.....	101
D.1.2	Objetivos.....	103
D.1.3	Resultados.....	105
D.1.4	Discusión de los Resultados.....	134
D.1.5	Referencias .....	137
D.2	Desarrollo de una metodología analítica de cuantificación para el análisis en profundidad de muestras con recubrimientos metálicos empleando rf-GD-OES en modo pulsado. ....	139
D.2.1	Introducción.....	141
D.2.2	Objetivos.....	143
D.2.3	Resultados.....	145
D.2.4	Discusión de los Resultados.....	152
D.2.5	Referencias. ....	154
D.3	Desarrollo de un método de calibración multi-matriz para la cuantificación en profundidad de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando rf-GD-OES en modo pulsado. Estudio del efecto del hidrógeno por rf-GD-OES y rf-GD-TOFMS en modo pulsado.....	155
D.3.1	Introducción.....	157
D.3.2	Preparación de patrones de H, B y P.....	158
D.3.3	Objetivos.....	159
D.3.4	Resultados.....	163
D.3.5	Discusión de los Resultados.....	196
D.3.6	Referencias. ....	202
<b>E</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>205</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la capacidad instalada de la energía solar fotovoltaica. Contribución Europea (naranja), resto del mundo (amarillo). .....	10
Figura 2. Efecto fotovoltaico. ....	13
Figura 3. Procesos de fabricación de obleas de silicio monocristalino (flechas en azul oscuro) y policristalino (flechas en azul claro). ....	14
Figura 4. Principales tipos de células de capa fina presentes actualmente en el mercado. a) célula tándem de silicio microamorfo (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H), b) célula CIGS y c) célula CdTe. ....	15
Figura 5. Esquema de la deposición de CdTe mediante la técnica de sublimación en espacio cerrado. ...	16
Figura 6. Proceso de co-evaporación. a) depósito de la estructura tipo CIGS en un evaporador térmico, b) proceso tipo 3 etapas, c) micrografía en sección de una célula solar CIGS. ....	17
Figura 7. Células solares fotoelectroquímicas (Dye-cells). Mecanismo de funcionamiento. ....	18
Figura 8. Células solares orgánicas. a) mecanismo de funcionamiento, b) ejemplo de célula orgánica. ....	19
Figura 9. Esquemas de diferentes configuraciones de células solares composites que incorporan quantum dots. a) célula Schottky, b) célula de heterounión empobrecida, c) célula híbrida polimérica, d) célula QD y tinta polimérica. ....	20
Figura 10. Estructura y diagrama de bandas típico de TFSC con configuración p-i-n. ....	21
Figura 11. Configuración en (a) superestrato y (b) substrato para células de unión simple de a-Si:H. ....	22
Figura 12. Esquemas de diferentes estructuras de células solares basadas en a-Si:H. a) Unión simple, b) Doble unión (mismo Eg), c) Doble unión (Eg diferentes), d) Triple unión (Eg diferentes). ....	24
Figura 13. a) esquema de una célula tándem microamorfa, b) micrografía FE-SEM (x 53.000) de una célula (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H) en corte en sección. ....	26
Figura 14. Longitudes de onda del espectro solar cubiertas por una célula tándem microamorfa basada en silicio. ....	27
Figura 15. Comparativa entre las diferentes tecnologías de capa fina actualmente en el mercado. Se incluyen igualmente las características de las células de silicio cristalino. ....	28
Figura 16. Ejemplos de integración arquitectónica de la fotovoltaica. a) instalación de módulos rígidos de a-Si:H, b) instalación de módulos flexibles de a-Si:H, c) módulos TFSC basados en a-Si:H actuando como elementos constructivos (fachada ventilada). ....	31
Figura 17. Perfil cualitativo en profundidad de una capa absorbidora tipo CIGS analizada por AES. ....	35
Figura 18. Perfiles cualitativos en profundidad obtenidos por análisis XPS de las interfases ZnO/a-Si:H tipo n y ITO/a-Si:H tipo n. ....	37
Figura 19. Perfiles cuantitativos en profundidad de una doble unión a-Si:H/c-Si analizada por SIMS. ....	38
Figura 20. Perfiles de uniones simple de a-Si:H. a) concentración de F en 4 células realizadas sucesivamente tras limpieza química ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ ). Análisis por SIMS, b) intensidad de O, F y S en una célula analizada tras el proceso de limpieza ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ ). Análisis por TOF-SIMS. ....	39
Figura 21. Perfil cualitativo en profundidad obtenido por SIMS de una interfase Ga/Mo como ejemplo de un fenómeno de difusión no deseado <sup>58</sup> . ....	39
Figura 22. Esquemas de los fundamentos de las técnicas a) SIMS y b) SNMS. ....	41
Figura 23. Perfil cuantitativo en profundidad analizada por SNMS de una unión p-i-n de a-Si:H. ....	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 24. Clasificación de las descargas en gases de acuerdo a sus características intensidad de corriente-potencial. $V_b$ : potencial umbral, $V_n$ : potencial de operación de una descarga luminiscente normal, $V_d$ : potencial de operación de una descarga de arco. ....	44
Figura 25. Diferentes regiones en la descarga luminiscente. ....	46
Figura 26. Procesos que tienen lugar en una descarga luminiscente. a) bombardeo catódico y arrancado de átomos del cátodo, b) difusión de los átomos arrancados en el espacio oscuro del cátodo y procesos de excitación, c) ionización y emisión de luz en la región luminosa negativa. ....	47
Figura 27. Respuesta temporal de un material no conductor al impulso aplicado de un voltaje negativo. ....	51
Figura 28. Formación del potencial “dc-bias” en la rf-GD en la superficie de la muestra sometida a la descarga. ....	52
Figura 29. Esquema del modo de operación pulsado. Ejemplo de un <i>duty cycle</i> del 50 %. ....	54
Figura 30. Esquema de cámara de descarga tipo Grimm. ....	56
Figura 31. a) Esquema de un monocromador diseño Czerny-Turner. b) Esquema del policromador diseño Paschen-Runge. ....	57
Figura 32. Disposición de los dínodos en el interior del PMT. ....	58
Figura 33. Esquema general de los componentes de un sistema GD-MS. ....	59
Figura 34. Esquema de un analizador tipo tiempo de vuelo con geometría ortogonal acoplado a una GD. ....	61
Figura 35. a) esquema de una placa microcanal y modo de funcionamiento de los canales, b) foto de dos placas microcanal. ....	62
Figura 36. Cuantificación del B contenido en una oblea de Si por a) RF-GD-TOFMS en modo pulsado, b) SIMS. ....	64
Figura 37. a) Análisis cualitativo de una capa de $\text{SiO}_2$ sobre vidrio, b) Forma del cráter. ....	65
Figura 38. Perfiles en profundidad de una muestra de acero galvanizado. a) Perfil cualitativo, b) Perfil cuantitativo. ....	69
Figura 39. Imagen del equipo de PVD Aja International, modelo Orion 8HV. ....	81
Figura 40. Imagen del equipo de PECVD tipo cluster. ....	83
Figura 41. Diseño de cámara de proceso utilizado en el equipo PECVD. ....	84
Figura 42. FTIR modelo Nicolet 6700. ....	85
Figura 43. Imagen del espectrofotómetro UV-VIS-NIR (modo de medida de transmitancia). ....	87
Figura 44. Esquema del principio de medición por la tecnología de 4 puntas. ....	88
Figura 45. Vista general del equipo rf-GD-OES (JY 5000 RF). ....	89
Figura 46. Esquema del sistema óptico utilizado. ....	91
Figura 47. Prototipo RF-GD-TOFMS. a) Vista general, b) Esquema de funcionamiento. ....	93
Figura 48. ICP-MS Agilent Technologies, modelo 7500CE. ....	94



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estado actual de TFSC basadas en a-Si:H (las eficiencias mostradas corresponden a células de área pequeña fabricadas en laboratorio). .....	27
Tabla 2. Avances obtenidos en dispositivos fotovoltaicos de capa fina basados en CIGS, CdTe y silicio. ....	29
Tabla 3. Propiedades opto-eléctricas de las capas finas intrínsecas y dopadas basadas en a-Si:H depositadas por la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). .....	34
Tabla 4. Resumen comparativo de las principales características de diferentes técnicas espectrométricas que se emplean en el análisis de células solares de capa fina. ....	42
Tabla 5. Procesos más importantes que tienen lugar en la descarga luminiscente. ....	48
Tabla 6. Elementos, ordenes y longitudes de onda (en nm) medidas en el policromador del equipo JY 5000 RF. I: líneas atómicas y II: líneas iónicas. R: línea de resonancia y r: línea resonancia cercana. ....	90

## LISTA DE ACRÓNIMOS

AES: Espectrometría de electrones Auger  
AZO: óxido de zinc y aluminio  
a-Si:H: Silicio amorfo  
a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H: Estructura tándem de silicio microamorfo  
C: Concentración  
CIS/CIGS: Células basadas en compuestos cobre-indio-(selenio/azufre)/cobre-indio-galio-(selenio/azufre)  
CdTe: Células basadas en telurio de cadmio  
c-Si: silicio cristalino  
dc: Corriente continua  
DC: Duty cycle  
Ea: Energía de activación  
Eg: Energía de banda prohibida o *bandgap*  
F: frecuencia de pulso  
FF: Factor de forma  
FTIR: Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier  
ICP: Fuente de plasma de acoplamiento inductivo  
Isc: Intensidad de corto-circuito  
ITO: óxido de indio y estaño  
GD: Descarga luminiscente  
GW: Gigavatios  
GT: Gigatoneladas  
MCP: Placa micro canal  
MS: Espectrometría de masas  
OES: Espectrometría de emisión óptica  
Pa: Pascal  
PECVD: Deposición química en fase vapor asistida por plasma  
PMT: Tubo fotomultiplicador  
PVD: Deposición física en fase vapor  
PW: Ancho de pulso  
Q: Velocidad de arrancado  
QD: Quantum dot  
R: Eficiencia de emisión  
RF: radiofrecuencia  
RPR: Resolución relativa en profundidad  
SIMS: Espectrometría de masas de iones secundarios  
SNMS: Espectrometría de masas de átomos neutros arrancados  
TOF: Tiempo de vuelo  
TCO: óxido conductor transparente

## LISTA DE ACRÓNIMOS

TFSC: Célula solar de capa fina

TWh: Teravatios hora

Voc: Voltaje de circuito abierto

XPS: Espectrometría fotoelectrónica de rayos X

Wp: Vatio producido

$\alpha$ : Coeficiente de absorción

$\sigma_d$ : Conductividad en oscuridad

$\sigma_{ph}$ : Fotoconductividad

$\mu\text{c-Si:H}$ : Silicio microcristalino

## **A. OBJETIVOS**

Las células solares fotovoltaicas de capa fina (TFSC) basadas en silicio amorfo (a-Si:H) ocupan, hoy en día, una posición destacable dentro del mercado mundial de los dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, sus bajas eficiencias (7 - 12 %) en comparación con las células de silicio cristalino (16 - 20 %) hacen necesarios nuevos desarrollos y optimizaciones de este tipo de dispositivos. Dichas células se componen de una serie de capas de diversa naturaleza (p.e. metales, óxidos, semiconductores, etc.) con espesores nanométricos y los métodos tradicionales de caracterización se basan generalmente en técnicas indirectas y/o que emplean procesos tediosos. La posibilidad de evaluar, en una misma medida, parámetros tan importantes como son la distribución y concentración de dopantes e impurezas, posibles difusiones de elementos entre capas, así como la composición elemental y el espesor de las diferentes capas supondría un avance muy importante en la optimización y mejora de las células solares de capa fina basadas en a-Si:H.

La descarga luminiscente (GD) se ha convertido, en los últimos años, en una importante herramienta para el análisis directo de sólidos. Las GDs acopladas tanto a espectrometría de emisión óptica (OES) como de masas (MS) permiten llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices de manera rápida, con buenos límites de detección ( $\sim \mu\text{g/g}$  -  $\text{ng/g}$  respectivamente) y, además, proporcionan perfiles de concentración en profundidad con resolución de nanómetros. Si bien la técnica de GD en modo continuo es cada vez más utilizada en laboratorios de rutina e investigación, las GDs de radiofrecuencia en modo pulsado se encuentran prácticamente en sus inicios y se requiere todavía hoy en día de un gran esfuerzo investigador tanto en el desarrollo instrumental como en la puesta a punto de metodologías de cuantificación adecuadas.

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es, por lo tanto, el desarrollo de métodos de análisis con descargas luminiscentes para la caracterización en profundidad de células solares de capa fina basadas en a-Si:H. Con el fin de conseguir este objetivo se evaluarán la prestaciones analíticas de las GDs generadas por radiofrecuencia (rf-GDs) en modo pulsado frente a las que operan en modo continuo para llevar a cabo el análisis de recubrimientos a escala nanométrica. Asimismo, se investigará la capacidad de las GDs acopladas a espectrometría de emisión óptica y de masas como técnicas complementarias a unas metodologías tradicionalmente empleadas para la

caracterización de TFSC basadas en a-Si:H. Además, se investigará el efecto del hidrógeno en las señales analíticas, dado que este elemento está presente en las TFSC basadas en a-Si:H. Finalmente, se desarrollarán metodologías adecuadas para la cuantificación del perfil en profundidad de estas muestras complejas.

A continuación, se detallan los distintos objetivos parciales:

### **1. Investigación del potencial analítico de las técnicas rf-GD-OES y rf-GD-MS para el análisis cualitativo de TFSC basadas en a-Si:H.**

La GD permite el análisis rápido y de manera sencilla tanto de sólidos homogéneos como de recubrimientos. Además, hoy en día no solamente materiales conductores sino también aislantes pueden ser analizados directamente gracias al uso de la radiofrecuencia en lugar de corriente continua para generar la descarga.

En la actualidad se está prestando especial interés a la aplicación de las rf-GDs generadas en modo pulsado debido a la posibilidad (i) de emplear altos picos de potencia durante la duración del pulso incrementando la excitación e ionización, (ii) de disminuir el riesgo de calentamiento de la muestra dado que la potencia promedio utilizada es menor, (iii) de mejorar la resolución en profundidad debido a una menor velocidad de arrancado promedio, etc.

En este contexto, se llevará a cabo un estudio comparativo de las prestaciones analíticas en términos de intensidad de señales, formas de cráter y resolución en profundidad ofrecidas por los dos modos de operación (pulsado y continuo) de las rf-GDs empleando detección por OES y por MS y se investigarán los perfiles en profundidad para diferentes tipos de muestras con capas del orden de nanómetros, incluyendo TFSC basadas en a-Si:H así como diferentes recubrimientos individuales de a-Si:H con dopantes (B, P, y C).

### **2. Desarrollo de una metodología analítica de cuantificación para el análisis en profundidad de muestras con recubrimientos metálicos empleando rf-GD-OES en modo pulsado.**

La determinación del perfil de concentración en profundidad requiere un método de cuantificación capaz de transformar las medidas de “intensidad de emisión” en “concentración”, y las de “tiempo de arrancado” en “profundidad de penetración” en el

material. Además, aunque se han desarrollado diferentes métodos de cuantificación para el análisis del perfil en profundidad empleando GDs en modo continuo, aun no se han propuesto metodologías de cuantificación para obtener el perfil de concentración en profundidad empleando GDs pulsadas.

Por tanto, el objetivo de este segundo capítulo consistirá en desarrollar una metodología de calibración multi-matriz para llevar a cabo la cuantificación de diferentes tipos de recubrimientos metálicos empleando rf-GD-OES en modo pulsado. La metodología de cuantificación propuesta se validará mediante el análisis de recubrimientos de espesores micrométricos y nanométricos.

### **3. Desarrollo de un método de calibración multi-matriz para la cuantificación en profundidad de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando rf-GD-OES en modo pulsado. Estudio del efecto del hidrógeno por rf-GD-OES y rf-GD-TOMS en modo pulsado.**

La cuantificación de TFSC basadas en a-Si:H representa un objetivo ambicioso debido a que dichas células están compuestas por recubrimientos nanométricos con propiedades opto-eléctricas muy diversas, lo que dificulta la optimización de las condiciones experimentales de arrancado con la GD. Adicionalmente, las capas de a-Si:H contienen una cantidad de hidrógeno entorno al 10% atómico, siendo dicho elemento problemático a la hora de establecer un método de cuantificación empleando las GDs. En los últimos años han sido llevados a cabo estudios, tanto teóricos como experimentales, con el fin de investigar las influencias de la presencia de H en el plasma o en la muestra sobre diferentes parámetros empleando GDs que operan en modo continuo. Sin embargo, hasta la fecha no hay estudios que emplean rf-GDs en modo pulsado.

En este contexto, y con el objetivo final de poder llevar a cabo el análisis cuantitativo del perfil en profundidad de TFSC basadas en a-Si:H, en una primera etapa se propondrá estudiar la influencia del hidrógeno sobre las intensidades de emisión, las formas de los cráteres y las eficiencias de emisión empleando rf-GD-OES y rf-GD-MS en modo pulsado. Una vez estudiada la influencia del hidrógeno, se desarrollará una metodología de calibración multi-matriz que se validará mediante la cuantificación de capas individuales de a-Si:H dopadas así como de TFSC basadas en a-Si:H.

## **B. INTRODUCCIÓN**



Se prevé que el consumo energético mundial crezca cerca del 53 % en el periodo que va desde 2008 hasta 2035, principalmente debido al desarrollo industrial de países como China e India. De hecho, ambas potencias acumularán casi la mitad del consumo de energía previsto en los próximos 25 años según la Agencia de Información Energética estadounidense (EIA)<sup>1</sup>. Esa creciente cantidad energética necesaria cada año para suplir la demanda mundial se genera en su inmensa mayoría a partir de combustibles fósiles basados en el carbono: carbón, gas y petróleo. Por otra parte, la comunidad científica insiste en alertar que si no se disminuye la emisión de contaminantes a la atmósfera (sobretodo de CO<sub>2</sub>) se provocará un colapso medioambiental fatídico tanto para muchas especies animales y vegetales como para el ser humano. Para evitar este desastre la temperatura promedio no debe sobrepasar 2 °C más que la actual lo cual se lograría, según la Agencia Internacional de Energía (IEA)<sup>2</sup>, si la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> se quedase por debajo de las 23 gigatoneladas (GT) al año, teniendo en cuenta que actualmente se vierten en la atmósfera 27 GT de CO<sub>2</sub> al año.

Una solución para incrementar el aporte energético reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentra en la incorporación de fuentes renovables. Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, unas por la inmensa cantidad de energía que contiene y otras porque son capaces de regenerarse por medios naturales. La Unión Europea se propone, a través de la directiva 2009/28/EC<sup>3</sup>, obtener un 20 % de su energía a partir de fuentes renovables para el año 2020 y, mediante la mejora de la eficiencia energética, reducir su consumo de energía hasta un 20 %. Existen muchas fuentes de energías renovables como la solar, eólica, hidráulica, mareomotriz, geotérmica, biomasa, etc. aunque, en el mundo hay radiación solar más que suficiente para satisfacer la demanda, siendo la proporción de los rayos solares que llegan a la superficie terrestre, 10000 veces mayor que el consumo de energía mundial. La tecnología solar fotovoltaica se encuentra en una posición privilegiada por presentar las ventajas de utilizar un combustible gratis, requerir un mantenimiento mínimo, ofrecer una larga vida útil y no producir ni ruido, ni emisión nociva de gases contaminantes<sup>4</sup>.

En 2010, la energía solar fotovoltaica ha sido la tecnología renovable con mayor crecimiento en términos de instalación en Europa con 13,3 gigavatios (GW) instalados<sup>5</sup>.

En 2011, como se puede apreciar en la Figura 1, esta tendencia de crecimiento exponencial se ha mantenido con 21 GW suplementarios instalados. La tecnología fotovoltaica se sitúa hoy en día como la tercera fuente de energía renovable en términos de capacidad instalada detrás de la hidráulica y de la eólica<sup>6</sup>, produciendo el 1,2 % (35 Teravatios hora TWh) de la electricidad requerida en la Unión Europea.

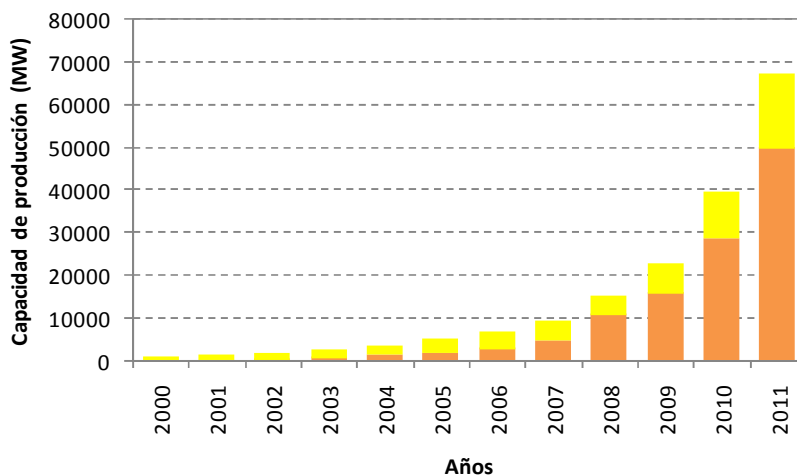


Figura 1. Evolución de la capacidad instalada de la energía solar fotovoltaica. Contribución Europea (naranja), resto del mundo (amarillo)<sup>6</sup>.

Según la hipótesis avanzada por la *European Photovoltaic Industry Association* (EPIA)<sup>7</sup>, si la capacidad instalada de energía fotovoltaica sigue el crecimiento actual (~ 20 GW/año), en el año 2020 los sistemas fotovoltaicos podrían generar aproximadamente 160 TWh de electricidad en Europa, lo que podría satisfacer las necesidades de electricidad de más del 6 % de la población<sup>5</sup>.

Actualmente, el mercado mundial de la energía solar fotovoltaica está dominado por los dispositivos de primera generación (78 % del mercado)<sup>8</sup> basados en silicio mono y policristalino (c-Si) y obtenidos mediante una unión simple tipo p-n empleando obleas de Si de calidad electrónica<sup>9</sup>. El carácter antiestético de dichos sistemas así como recientes penurias y consecuentes incrementos de costes de obleas de Si de calidad electrónica están potenciando la comercialización de dispositivos de segunda generación basados en células solares de capa fina (TFSC)<sup>10,11</sup>. Esta tecnología se basa en ofrecer una capacidad de absorción muy superior de la luz lo cual permite reducir los recubrimientos a una escala nanométrica. Otra ventaja destacable de las TFSC reside en la posibilidad de depositarlas sobre sustratos rígidos o flexibles (p.e. vidrio, acero,

polímero, etc.)<sup>12</sup>, lo que le confiere un carácter atractivo en cuanto a su integración arquitectónica.

Varias tecnologías de TFSC están actualmente disponibles como las células de telurio de cadmio (CdTe), calcopiritas (CIS y CIGS) y las basadas en silicio (p.e. silicio amorfo hidrogenado - a-Si:H, silicio microcristalino hidrogenado -  $\mu$ c-Si:H)<sup>13</sup>. Las células basadas en a-Si:H son de particular interés por ser una tecnología perfectamente controlada e implantada a nivel mundial. Sin embargo, el mayor freno de las TFSC basadas en a-Si:H reside en su baja eficiencia (7 - 12 %) en comparación con las células de primera generación (16 - 20 %)<sup>14</sup>, razón por lo cual tienen que ser estudiadas nuevas líneas de investigación en cuanto a depósitos y caracterización físico-químico. Los métodos tradicionales de análisis de las TFSC corresponden, en general, a técnicas indirectas y/o que requieren largos procesos (p.e. la concentración en hidrógeno se determina por Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)<sup>15</sup> tras depositar una capa individual de a-Si:H sobre una oblea de Si de calidad microelectrónica, la concentración en dopantes se evalúa tras medidas de conductividad y de energía de banda prohibida o *bandgap* ( $E_g$ ) de los recubrimientos individuales, etc.). Además, existen factores como la presencia de impurezas, la calidad de las interfaces formadas o la difusión de elementos entre las diferentes capas que son muy difíciles de determinar.

El empleo de técnicas para el análisis elemental directo de sólidos puede ofrecer importantes informaciones sobre la distribución de las especies dopadas en las capas, sobre posibles procesos de difusión, sobre la concentración en elementos así como en la determinación del espesor de las distintas capas que constituyen el dispositivo fotovoltaico. En particular, la descarga luminiscente acoplada a detección por espectrometría de emisión óptica y de masas (GD-OES y GD-MS) es ampliamente utilizada para la determinación elemental así como para realizar perfiles en profundidad de sólidos<sup>16,17</sup>. Ofrece muchas ventajas como buenos límites de detección ( $\mu$ g/g o ppm para OES y ng/g o ppb para MS), análisis muy rápidos (posibilidad de varias micras por minuto), una resolución en profundidad de pocos nm así como una gran facilidad de manejo<sup>18,19</sup>.

Aunque las descargas luminiscentes suelen ser generadas por corriente continua o radiofrecuencia en modo continuo<sup>20</sup>, una de las líneas de investigación más prometedoras de los últimos años se basa en el empleo del modo pulsado<sup>21,22</sup>. El modo pulsado, mediante la aplicación, durante unos micro o milisegundos, de un pulso periódico de potencia, presenta una serie de ventajas frente al modo continuo:

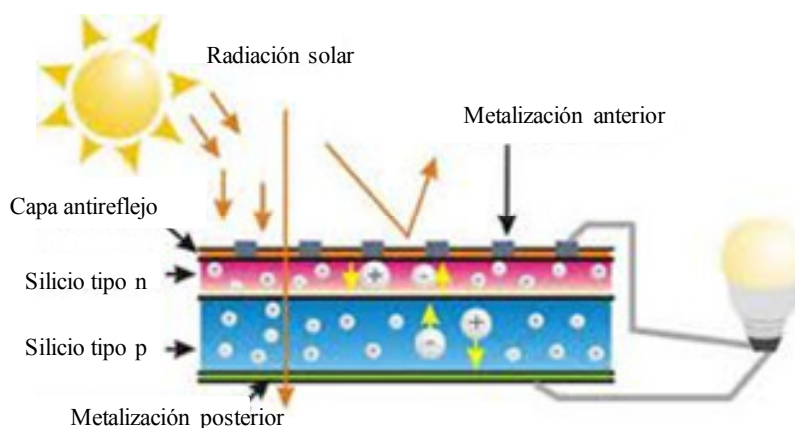
- Al emplear altos picos de potencia se incrementan, durante la duración del pulso, la excitación e ionización ofreciendo mejores intensidades de señal analítica y eficiencias de emisión.
- La potencia promedio utilizada es baja, por lo que el riesgo de calentamiento de la muestra es menor (se pueden analizar muestras térmicamente inestables).
- La velocidad de arrancado promedio es también menor, lo que podría mejorar la resolución en profundidad para el análisis de capas delgadas.

Las investigaciones llevadas a cabo en la presente Tesis Doctoral tienen por objetivo, mediante la utilización de las técnicas espectrométricas de descargas luminiscentes en modo pulsado, aportar nuevas informaciones (composición química de las capas, estado de la interfaces, nivel de contaminación, etc.) que permitan ayudar en la mejora de la calidad de las células TFSC basadas en silicio.

## B.1 Células solares fotovoltaicas.

La luz solar se compone de fotones de energías correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una célula fotovoltaica, pueden ser reflejados, absorbidos, o pueden pasar a su través (Figura 2). Únicamente los fotones absorbidos generan electricidad. Cuando un fotón es absorbido, su energía se transfiere a un electrón de un átomo de la célula y escapa de su posición normal asociada con un átomo para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico. En definitiva, se entiende por efecto fotovoltaico la transformación de la luz solar en electricidad.

Las partes más importantes de la célula solar son las capas de semiconductores, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Estos semiconductores son especialmente tratados para formar dos capas diferentemente dopadas (tipo p y tipo n), como ilustra la Figura 2, a fin de generar un campo eléctrico, positivo en una parte y negativo en la otra. Cuando la luz solar incide en la célula, se liberan electrones que pueden ser atrapados por el campo eléctrico, formando una corriente eléctrica. Por ello, estas células se fabrican a partir de este tipo de materiales, es decir, materiales que actúan como aislantes a bajas temperaturas y como conductores cuando se aumenta la energía.



*Figura 2. Efecto fotovoltaico.*

Los dispositivos fotovoltaicos que actualmente han sido desarrollados o que se encuentran en fase de investigación se pueden dividir en las tres “generaciones” descritas a continuación.

### B.1.1 Células solares de primera generación.

Las células solares de primera generación se basan en células de silicio mono y policristalino de unión simple tipo p-n utilizando obleas de Si como sustrato. Las células de silicio monocristalino representan el 80 % de la producción de los sistemas de primera generación y, como ilustra la Figura 3, su proceso de fabricación se basa en el método Czochralski<sup>23</sup>, el cual permite obtener obleas de Si de calidad microelectrónica. Las eficiencias obtenidas a nivel comercial están comprendidas entre el 15 % y 22 %. No obstante, dichas células presentan impurezas como el oxígeno que reacciona con el B del dopaje, lo cual limita la calidad del sistema después de iluminación.

El otro tipo de células de primera generación corresponde a las estructuras policristalinas que se obtienen, como recoge la Figura 3, mediante la fusión del silicio seguida por un proceso de solidificación controlado. Con ello, se consiguen lingotes rectangulares de Si policristalino. Las eficiencias obtenidas a nivel comercial están comprendidas entre el 12 % y 15 %<sup>9</sup>.

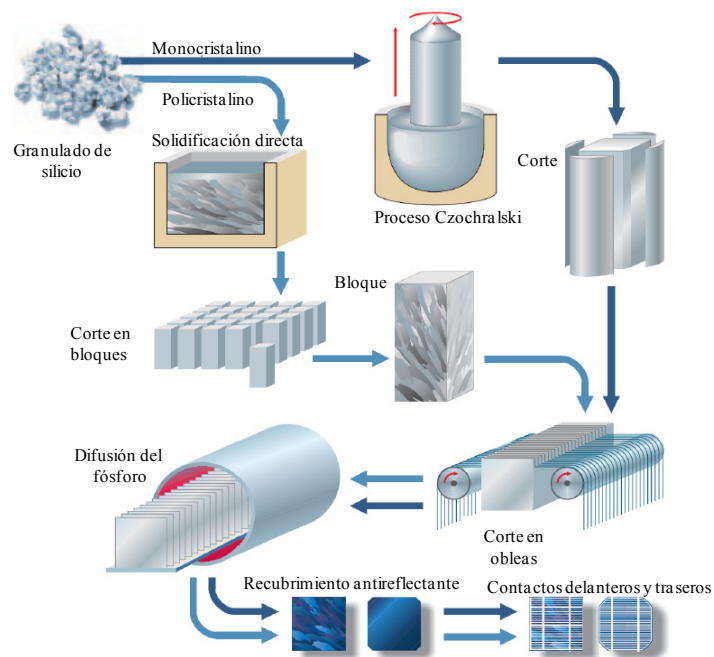


Figura 3. Procesos de fabricación de obleas de silicio monocristalino (flechas en azul oscuro) y policristalino (flechas en azul claro).

### B.1.2 Células solares de segunda generación (TFSC).

Las células solares de segunda generación se basan en tecnologías de películas delgadas de semiconductores para crear TFSC en uniones simples y múltiples. Las capas absorbentes de dicho tipo de células se caracterizan por un alto coeficiente de absorción ( $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) en el rango de longitudes de onda comprendido entre 350 – 1000 nm y por  $E_g$  de entre 1 y 1,8 eV. Debido a los altos coeficientes de absorción en el espectro solar, en comparación con el  $\text{c-Si}^{24}$ , unos espesores de capas absorbentes menores de 5 micras serán suficientes para absorber más del 90 % de la luz. Este hecho permite reducir los costes de fabricación por debajo del 1 €/W producido (Wp), lo que representa una importante reducción cuando se compara con células de silicio cristalino ( $1,5 \text{ €/Wp}$ )<sup>25</sup>.

Hasta la fecha, tres tecnologías de capa fina compiten en el mercado: las células basadas en silicio, en CdTe, y en compuestos calcopirítricos (CIS y CIGS). En la Figura 4 se resume la estructura de cada uno de estos tipos de célula sobre soporte de vidrio. En el caso de la célula basada en silicio, la figura representa una estructura tándem de silicio microamorfo ( $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ ). Las tecnologías CdTe y CIGS se van a describir a continuación y las células de capa fina basadas en Si (empleadas en las investigaciones realizadas mediante uso de las técnicas espectrométricas de GD-OES y GD-MS en la presente Tesis Doctoral) se describirán en detalle en el apartado B.1.4.

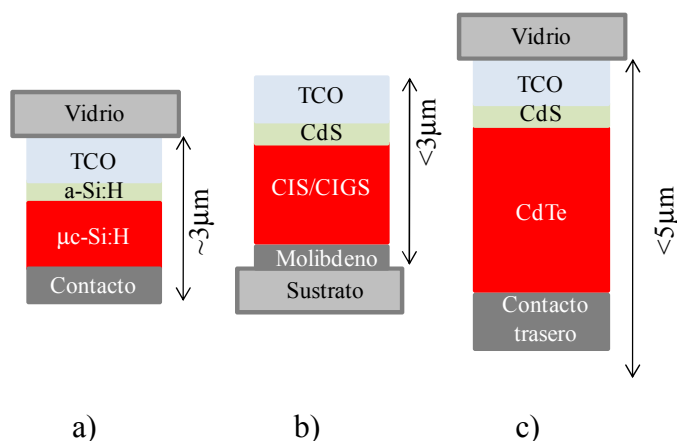
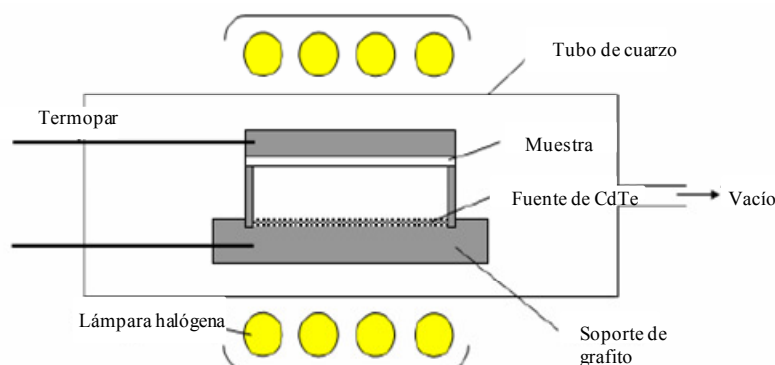


Figura 4. Principales tipos de células de capa fina presentes actualmente en el mercado. a) célula tándem de silicio microamorfo ( $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ ), b) célula CIGS y c) célula CdTe.

**B.1.2.1 Células TFSC basadas en CdTe.**

El recubrimiento absorbente de CdTe se puede obtener mediante varias técnicas de deposición en vacío (deposición física en fase vapor – PVD) o en ausencia de vacío (electrodeposición, *spray*) pero la técnica más exitosa a nivel industrial corresponde a la deposición por sublimación en espacio cerrado. En dicha técnica, ilustrada en la Figura 5, la fuente de CdTe y el sustrato a recubrir están situados a una distancia comprendida entre 1 mm y algunos cm). Aplicando un vacío comprendido entre 0,1 y 1 Pa y una temperatura alrededor de 500°C, el polvo de CdTe se sublima y difunde hasta el sustrato encima del cual se condensa. Eficiencias del 16,5 % han sido obtenidas a escala laboratorio (1,05 cm<sup>2</sup>) y módulos comerciales han alcanzados eficiencias del 13,4 % (First Solar – 2011).



*Figura 5. Esquema de la deposición de CdTe mediante la técnica de sublimación en espacio cerrado.*

Hoy en día, la empresa First Solar lidera el mercado mundial de producción de módulos fotovoltaicos de capa fina con una capacidad de más de 1 GW/año<sup>6</sup>. Es de reseñar que la tecnología basada en CdTe es la primera que permite ofrecer un coste por vatio inferior a 1 \$, concretamente de 0,98 \$/Wp<sup>25</sup>.

**B.1.2.2 Células TFSC basadas en CIS y CIGS.**

Las células tipo calcopiríticas se basan en la asociación de elementos que pertenecen a los grupos I (Cu), III (In, Ga) y VI (S, Se) de la tabla periódica. La técnica de fabricación que permite obtener la mayor eficiencia corresponde al proceso de co-evaporación (Figura 6a) en un proceso de tres etapas. En la Figura 6b se puede observar el esquema de dicho proceso: en un evaporador térmico se depositan, en una primera fase, los elementos In, Ga y Se a una temperatura de 350 °C. En una segunda fase, se



depositan los elementos Cu y Se a una temperatura de 600 °C. Finalmente, y a esa misma temperatura, se vuelven a depositar los elementos In, Ga y Se. Dicho proceso en tres etapas ha permitido obtener eficiencias del 20,3 % a escala laboratorio (0,5 cm<sup>2</sup> - Centro de Investigación de Energía Solar y Hidrógeno ZSW - Alemania, 2010) y del 15,7 % en módulos industriales (9703 cm<sup>2</sup> - Miasolé – EEUU, 2010)<sup>26</sup>.

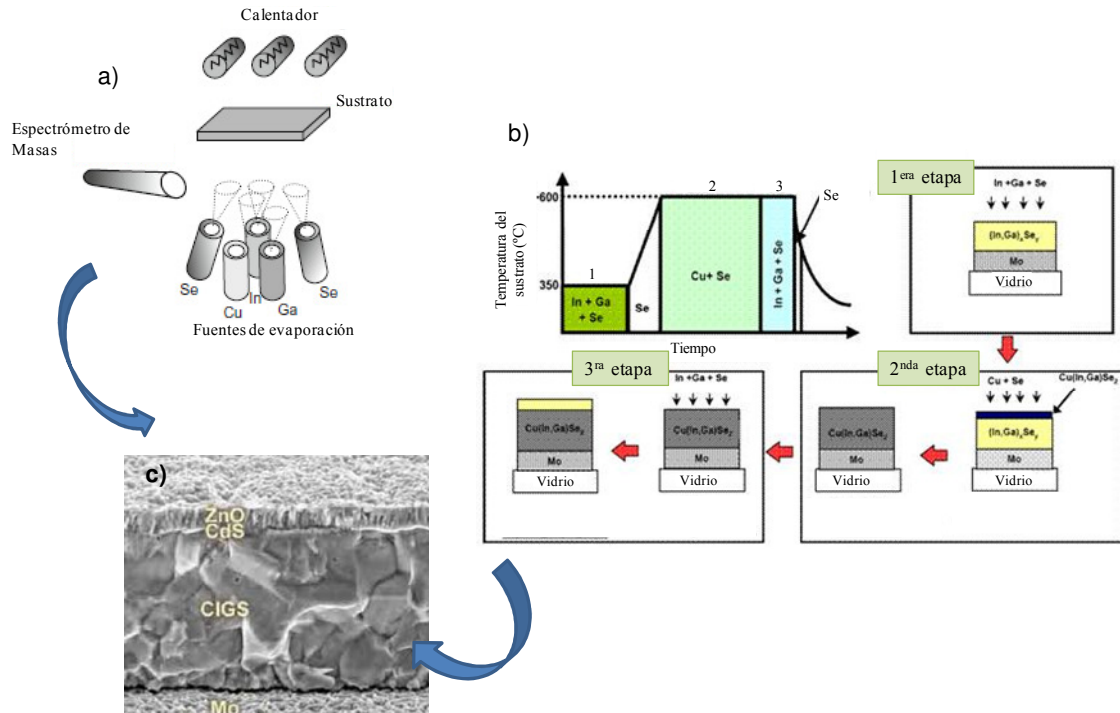


Figura 6. Proceso de co-evaporación. a) depósito de la estructura tipo CIGS en un evaporador térmico, b) proceso tipo tres etapas, c) micrografía en sección de una célula solar CIGS.

Es de reseñar que a fin de abaratar costes de fabricación y poder emplear sustratos flexibles (acero inoxidable, poliamida, etc.), están emergiendo a escala industrial unos procesos de deposición de células tipo CIGS en ausencia de vacío (electrodeposición de sales metálicas, aplicación de tintas con metales por *doctor blade*, *spray*, aplicación de precursores moleculares por *electrospray*). Solopower (EEUU), con un proceso de electrodeposición, obtiene eficiencias del 10 % (2011) e International Solar Electric Technology (ISET - EEUU), con un proceso de tintas metálicas, obtiene eficiencias del 11 % (30 cm<sup>2</sup> – 2010).

### B.1.3 Células solares de tercera generación.

Al contrario de los tipos de células descritas anteriormente, los sistemas de tercera generación están todavía, en su mayoría, en vía de desarrollo a escala de laboratorio. Las principales líneas de investigación descritas a continuación se centran en células fotoelectroquímicas<sup>27</sup>, orgánicas<sup>28</sup>, y basadas en mezcla de polímeros y nanopartículas, como es el caso de las células solares con *Quantum Dots*<sup>29,30</sup>.

#### B.1.3.1 Células fotoelectroquímicas.

Las células fotoelectroquímicas o células solares de colorantes sensibles (*Dye-cells* DSSC) se basan en el principio de la fotosíntesis. En este caso, la estructura de la planta se reemplaza por una nanoestructura porosa de  $\text{TiO}_2$  (nanopartículas de 20 nm), la clorofila por un tinte basado en un complejo órgano-metálico de Ru (que permite una absorción en todo el espectro visible) y se cierra el circuito por un compuesto redox de  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  (Figura 7a). Las células de colorantes ofrecen un bajo coste de fabricación dado que no les afecta las impurezas y no tienen que ser producidas en sala blanca. No obstante, su relativo bajo rendimiento (p.e. 3,3 % en módulos fabricados por la empresa G24i – GB en 2011) y la inestabilidad tanto en el tiempo (2 años) como frente a condiciones extremas de temperatura hacen que todavía no son competitivas con los métodos tradicionales de primera y segunda generación.

Es de reseñar que, a parte de G24i, las compañías Dyesol (Australia/GB), Solaronix (Suiza), 3GSolar (Israel) han iniciado recientemente producciones a escala planta piloto.

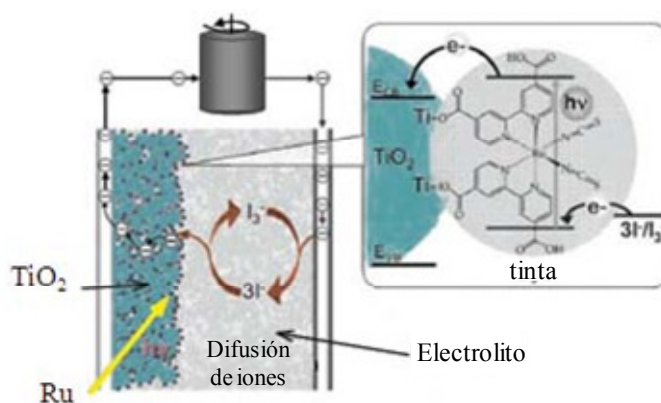


Figura 7. Células solares fotoelectroquímicas (*Dye-cells*). Mecanismo de funcionamiento.

### B.1.3.2 Células orgánicas.

Las células orgánicas moleculares y poliméricas corresponden a una mezcla de polímeros fotosensibles y fullerenos como ilustra la Figura 8a. Cuando se expone a la luz, el polímero fotosensible se excita y transfiere el electrón al fullereno que sirve de puente hasta el electrodo para crear corriente. La particularidad de estas células es un coeficiente de absorción de la luz muy alto que ofrece la posibilidad de trabajar con células de espesores nanométricas lo cual conlleva el empleo de muy poca cantidad de materia prima. No obstante, su baja eficiencia (p.e. 3 % en módulos fabricados por la empresa Konarka - EEUU en 2011) y su falta de estabilidad a largo tiempo (menos de 3 años) hacen que, de momento, este tipo de célula no sea rentable.

A parte de Konarka, las empresas Solarmer (EEUU), Eight19 (GB) y SolarPress (GB) han también iniciado una producción a escala planta piloto.

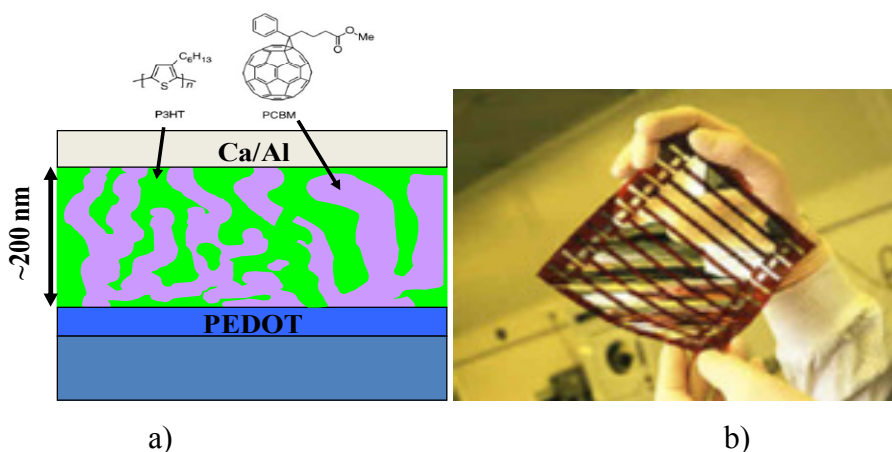


Figura 8. Células solares orgánicas. a) mecanismo de funcionamiento, b) ejemplo de célula orgánica.

### B.1.3.3 Células basadas en Quantum Dots.

Las células solares integrando *Quantum Dots* (QD) han despertado en los últimos años un gran interés y podrían convertirse en las células solares del futuro. Como se muestra en la Figura 9 se están investigando varias configuraciones de células incorporando QD. El gran potencial de esas células viene del principio de la generación múltiple de exciton (MEG) a partir de QD formados por compuestos como PbS, PbTe, CdSe, etc. En la actualidad, células solares compuestas con nanotubos de CdTe (configuración tipo Schottky - Figura 9a) han mostrado una eficiencia del 5,3 %<sup>31</sup>.

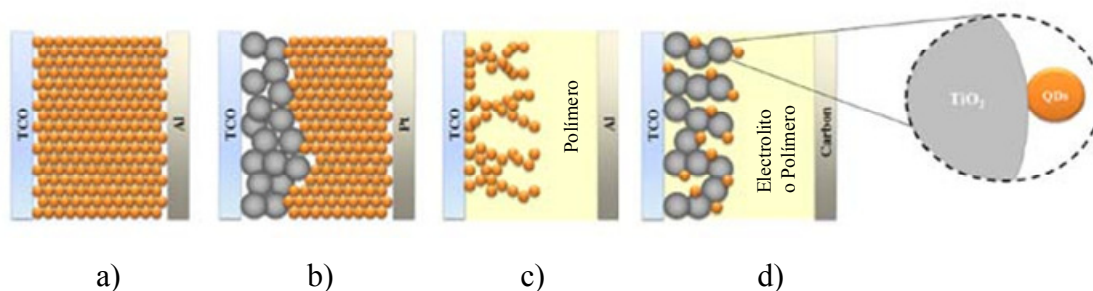


Figura 9. Esquemas de diferentes configuraciones de células solares basadas en QD. a) célula Schottky, b) célula de heterounión empobrecida, c) célula híbrida polimérica, d) célula QD y tinta polimérica.

### B.1.4 Células solares de segunda generación basadas en silicio.

De todas las estructuras fotovoltaicas de lámina delgada, la tecnología del silicio amorfo (forma alotrópica del silicio no cristalino) se puede considerar como la más madura. El silicio tiene estructura tetraédrica donde cada átomo de silicio se une a cuatro átomos de silicio vecinos. En el c-Si, esta estructura tetraédrica se mantiene en todo el sólido formando una estructura cristalina ordenada. Por el contrario, en el silicio amorfo no se presenta este ordenamiento a corto alcance. Debido a este desorden natural del material, el silicio amorfo presenta gran cantidad de defectos que causan comportamientos eléctricos no deseados. El silicio amorfo se puede pasivar con hidrógeno reduciendo así la densidad de defectos en varios órdenes de magnitud<sup>24</sup>. De esta forma, el silicio amorfo “hidrogenado” (a-Si:H) conduce a  $E_g$  adecuadas para la absorción del espectro solar, lo que lo convierte en un material de gran interés para aplicaciones fotovoltaicas. A continuación, solamente se describirán las TFSC basadas en a-Si:H por ser el tipo de células solares analizadas en la presente Tesis Doctoral.

#### B.1.4.1 Estructura de una célula solar de a-Si:H.

En la Figura 10 se puede ver una versión simplificada de la estructura y del diagrama de bandas para células tipo p-i-n de a-Si:H. Como se puede observar el impacto de fotones va a crear en la capa intrínseca de a-Si:H (capa i) “pares electrones (-)/huecos (+)” que se van a disociar debido a la presencia de un campo eléctrico creado por las capas dopadas tipo p y n de a-Si:H. Los dopajes se obtienen introduciendo B y C en la estructura de a-Si:H para la capa tipo p y P para la capa tipo n. Finalmente, la

extracción de las cargas se realiza a través de contactos metálicos (óxidos conductores transparentes – TCO y metales) a fin de obtener una corriente eléctrica.

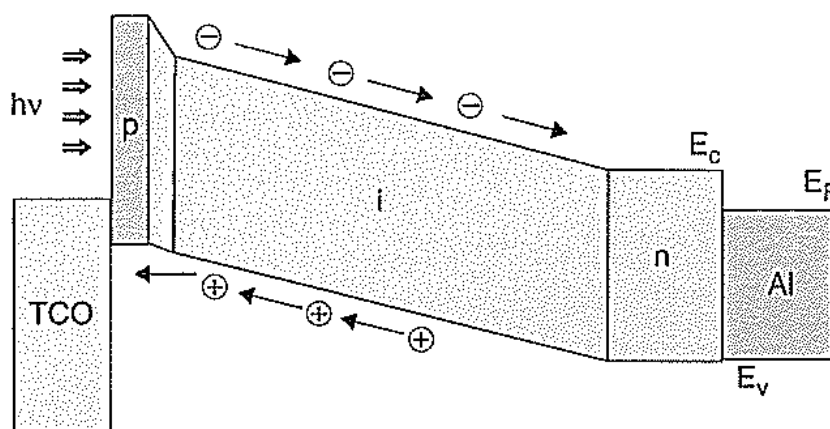


Figura 10. Estructura y diagrama de bandas típico de TFSC con configuración p-i-n.

Se utiliza el a-Si:H intrínseco como material absorbente por las siguientes razones:

- Es abundante y no tóxico.
- Requiere baja temperatura de proceso ( $\sim 200$  °C), lo que facilita su producción a escala industrial sobre sustrato flexible y de bajo coste.
- Existe tecnología para deposición en área grande (p.e. deposición química en fase vapor asistida por plasma PECVD).
- Se necesita muy poco material comparado con el silicio cristalino debido a su alto coeficiente de absorción.

Su elevada absorción es el resultado del desorden que exhibe este material ( $10^{21}/\text{cm}^3$ ), de manera que todas las transiciones ópticas están permitidas. Por otro lado, este desorden actúa como centros de recombinación, los cuales reducen el tiempo de vida de los portadores de carga. La incorporación de un 10% (atómico) de hidrógeno, facilitada por la baja temperatura de deposición requerida, reduce significativamente el número de defectos ( $10^{14}$  a  $10^{17}/\text{cm}^3$ )<sup>15</sup>, dando como resultado una capa intrínseca de a-Si:H con un  $E_g$  de 1,75 eV. Este hecho supone el secreto del éxito de esta tecnología, ya que mejora la calidad del material<sup>32</sup>. Además, esta reducción de defectos permite dopar y alejar este material con un amplio abanico de elementos, ampliando así su campo de aplicación.

Sin embargo, las propiedades del a-Si:H se ven alteradas por la creación de defectos metaestables inducidos por la luz<sup>33</sup>. Esta degradación inducida por luz, que

afecta especialmente a los dispositivos fotovoltaicos basados en a-Si:H, se debe al efecto Staebler-Wronski (SWE), y se traduce por una recombinación de los pares electrones/huecos antes de haber podido ser extraídos. Esta degradación se evita parcialmente, además de mejorando la calidad del material, reduciendo el espesor de la capa absorbente (a-Si:H) de forma que los portadores de carga fotogenerados necesitan una distancia más corta para alcanzar el electrodo. Sin embargo, la disminución del espesor provoca un descenso en la absorción de luz, por lo que se hace necesario aplicar técnicas de confinamiento óptico a fin de mantener buenos valores de eficiencias.

Las células solares basadas en a-Si:H se pueden elaborar en dos configuraciones, superestrato y substrato, como lo ilustra la Figura 11.

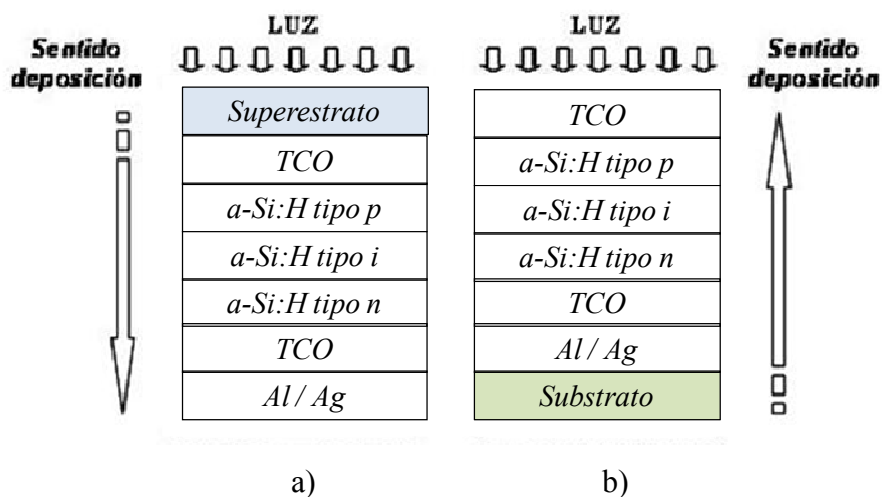


Figura 11. Configuración en (a) superestrato y (b) substrato para células de unión simple de a-Si:H.

- En el diseño superestrato (Figura 11a) la luz entra a través de un sustrato transparente normalmente aislante (vidrio o plástico transparente). Este sustrato se recubre de una capa conductora transparente (típicamente un TCO como, por ejemplo el SnO<sub>2</sub>:F o el ZnO:Al) de 1 micra de espesor teniendo, ésta, una alta transmitancia en el rango visible del espectro solar (> 85 %) y una conductividad eléctrica entorno a 10 Ohmios cuadrado ( $\Omega$ .sq) para el SnO<sub>2</sub>:F. Las capas activas de a-Si:H se depositan sobre el TCO, empezando por la capa tipo p (~ 15 nm) siendo ésta de mayor E<sub>g</sub>, luego la capa tipo i (~ 300 nm) y finalmente la capa tipo n (~ 60 nm). Por último, se deposita un contacto trasero reflector (TCO + Al/Ag) que actúa como

electrodo. Este tipo de célula es también comúnmente definido como configuración tipo p-i-n.

- En el diseño sustrato (Figura 11b) la luz entra en las capas activas de a-Si:H antes de alcanzar el sustrato (normalmente metálico o polímero opaco). Empezando por el sustrato, la célula se fabrica en el orden inverso comparado con el diseño superestrato y este tipo de célula es también comúnmente definido como configuración tipo n-i-p.

En general, las células de capa fina basadas en silicio han sido desarrolladas en configuración superestrato, sobre un sustrato de vidrio, con el fin de aprovechar el carácter transparente del vidrio en el espectro solar. Esta configuración asegura igualmente la protección exterior de la célula, por lo que en los últimos cinco años la cuota de mercado de estos productos se ha situado por encima del 90%. Sin embargo, en los últimos años ha surgido un notable interés acerca del desarrollo de células solares de capa fina sobre otros soportes en configuración sustrato. En particular, se han propuesto los materiales poliméricos y metálicos (principalmente acero inoxidable). Las ventajas que presentan estos materiales respecto al uso del vidrio son (i) flexibilidad, (ii) ligereza y (iii) posibilidad de fabricación tipo *roll-to-roll*. Se espera que estas soluciones tengan un fuerte impacto en el desarrollo de la integración arquitectónica de elementos fotovoltaicos. El acero ha sido propuesto como un material de gran interés debido fundamentalmente a su estabilidad a lo largo del tiempo de vida de los materiales fotovoltaicos.

En los últimos años, diferentes compañías han desarrollado productos basados en silicio sobre sustrato de acero inoxidable (United Solar Ovonic) o materiales poliméricos (Flexcell, Nuon Helianthos). Cabe destacar que, hoy en día, los productos de United Solar Ovonic ocupan una importante cuota de mercado y alcanzan valores aceptables de rendimiento mediante el uso de tecnología de triple unión<sup>26</sup>.

### ***B.1.4.2 Tipos de uniones en células basadas en películas delgadas de a-Si:H.***

Dentro de las células solares de películas delgadas basadas en a-Si:H, se pueden crear diferentes uniones. Las principales son:

- Células de unión simple.
- Células multi-unión (doble y triple unión).

En la Figura 12 se recogen diagramas esquemáticos de células solares basadas en a-Si:H que sirven como ejemplos de algunos de los distintos tipos de uniones existentes: unión simple (Figura 12a), doble unión (Figura 12b y Figura 12c) y triple unión (Figura 12d). Hay que indicar que sólo están recogidos los tipos de estructuras investigados por la empresa *United Solar Ovonic* y, como se puede ver en todos ellos, el sustrato es acero inoxidable recubierto con una capa texturizada de Ag y ZnO para facilitar la captura de luz.

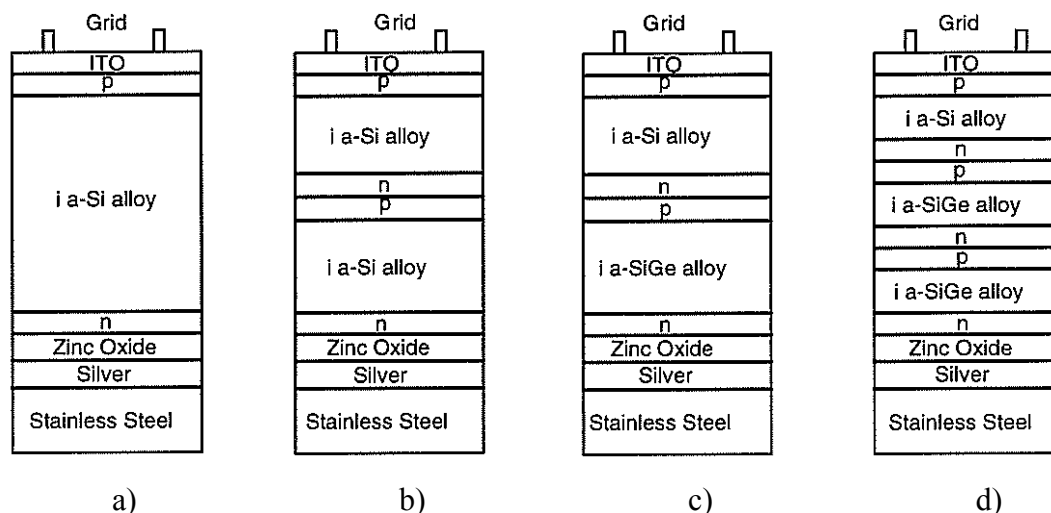


Figura 12. Esquemas de diferentes estructuras de células solares basadas en a-Si:H<sup>34</sup>.  
 a) Unión simple, b) Doble unión (mismo Eg), c) Doble unión (Eg diferentes), d) Triple unión (Eg diferentes).

Los rendimientos alcanzados para las mejores células basadas en a-Si:H y fabricadas a nivel laboratorio se podrían mejorar con cuatro uniones o, incluso, si se tuviera un número de uniones infinito, se podría obtener un rendimiento teórico del 68%. La razón por la que sólo se han diseñado comercialmente células de hasta un máximo de tres uniones es la dificultad y complejidad en la fabricación de este tipo de dispositivos.

#### B.1.4.2.1 Células de a-Si:H de unión simple.

Constituyen el diseño de célula solar tipo TFSC basada en silicio con menor complejidad de fabricación (respecto a células de doble y triple unión) así como de mayor facilidad de escalabilidad a nivel industrial en un corto espacio de tiempo. La primera célula solar de a-Si:H se fabricó en 1976 por Carlson y Wronski<sup>35</sup> y tenía una estructura p-i-n y una eficiencia del 2,4 % bajo unas condiciones de luz que posee el



espectro solar AM1 (masa de aire a nivel del mar y cuando el sol está en el zenit). En 1980 Carlson<sup>36</sup> publicó una eficiencia del 6,1 % en un dispositivo formado por a-Si:H y Pt. Las características de estas células fueron las que hicieron centrar el interés mundial en las posibilidades del a-Si:H. Esta estructura ha sido empleada con éxito en las dos configuraciones que están representadas en la Figura 11 (sustrato y superestrato) y, en los últimos años, la eficiencia de conversión de las células simples de a-Si:H ha mejorado hasta alcanzar un 9,3 % (2009 – United Solar Ovonic)<sup>37</sup>. Esta mejora se ha ido llevando a cabo a través de la optimización de los tres parámetros corriente-voltaje fuertemente relacionados: el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), la corriente de cortocircuito ( $I_{SC}$ ) y el factor de forma de la curva (FF).

#### *B.1.4.2.2 Células de a-Si:H multi-unión.*

Las células solares de capa fina de multi-unión basadas en a-Si:H se pueden dividir en las siguientes familias:

- Célula tándem a-Si:H/a-Si:H: Es la forma más sencilla de células de multi-unión. Cada una tiene aproximadamente la misma  $E_g$ . Este concepto de célula tándem permite trabajar con capas de a-Si:H intrínseco mucho más delgadas sin perder absorción de luz (comparándola a una unión simple de a-Si:H).
- Célula de triple unión basadas en a-Si:H en las cuales se incluye un dopaje con Ge siendo, una posible configuración: a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H. En este caso se varía la  $E_g$  mediante diferentes dopajes con el Ge a fin de abarcar una mayor anchura del espectro solar.
- Célula tándem microamorfa (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H). Es una de las más prometedoras estructuras y se compone de una unión inferior microcristalina en serie con una unión superior amorfa, la luz entrando por esta (Figura 13).

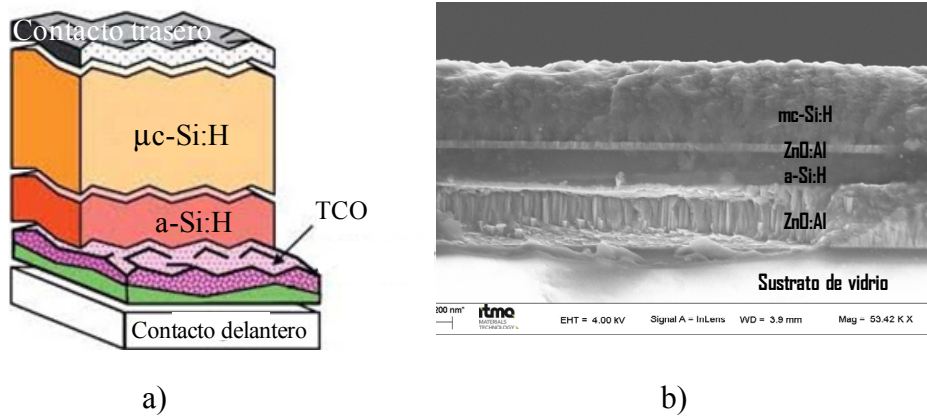


Figura 13. a) Esquema de una célula tándem microamorfa, b) micrografía FE-SEM (x53.000) de una célula (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H) en corte en sección.

Esta estructura ha sido introducida por primera vez por el grupo de Neuchâtel en 1994<sup>38</sup>. Desde entonces, han sido realizados muchos esfuerzos para desarrollar dicho material y se han obtenido eficiencias de hasta el 11,9 % en célula de pequeña área estabilizadas. La estructura tándem microamorfa es de especial interés debido a la ideal combinación de las energías de ancho de banda de 1,1 eV y 1,75 eV que ofrecen respectivamente las uniones microcristalinas y amorfas. Una de las ventajas de dicho tipo de células viene de la limitación del efecto de degradación por luz inducida (efecto SWE) debido a la reducción del espesor de la unión amorfa a fin de evitar demasiada absorción por parte de esta.

Las configuraciones multi-unión presentan una serie de ventajas respecto a una unión simple:

- La  $I_{sc}$  se reduce prácticamente a la mitad mientras que el  $V_{oc}$  duplica su valor (en células tándem de a-Si:H), por lo que las pérdidas eléctricas debido a la resistencia del TCO se reducen prácticamente en un factor 4.
- Los espesores de las uniones de a-Si:H intrínsecas se pueden reducir permitiendo aumentar los campos internos mientras que la suma de las uniones ofrece un grado de absorción similar a la de una unión simple. Por lo tanto, el efecto de degradación por luz inducida se ve reducido.
- Las distintas uniones pueden tener diferentes  $E_g$  lo cual permite cubrir un mayor ancho de longitudes de onda del espectro solar como lo refleja la Figura 14.

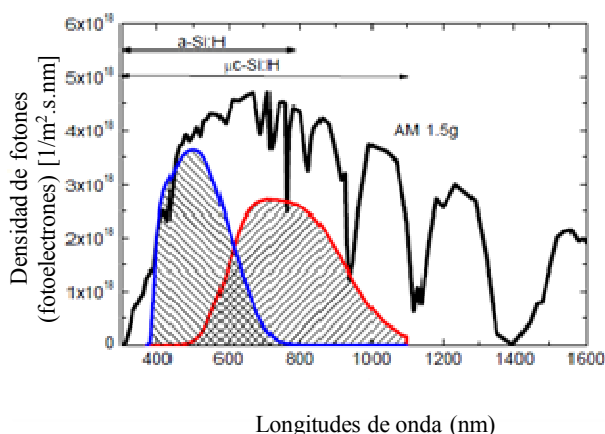


Figura 14. Longitudes de onda del espectro solar cubiertas por una célula tandem microamorfa basada en silicio.

En la Tabla 1 se recogen algunos ejemplos de células de a-Si:H de simple, doble y triple unión, depositadas sobre sustrato de área pequeña mediante PECVD, junto a sus eficiencias una vez alcanzada la estabilidad.

Tabla 1. Estado actual de TFSC basadas en a-Si:H (las eficiencias mostradas corresponden a células de área pequeña fabricadas en laboratorio).

Estructura del dispositivo	Eficiencia estable	Fabricante
a-Si:H	9,3 %	United Solar Ovonic <sup>37</sup>
a-Si:H/a-Si:H	10,1 %	United Solar Ovonic <sup>37</sup>
a-Si:H/a-SiGe:H	12,4 %	United Solar Ovonic <sup>37</sup>
a-Si:H/μc-Si:H	11,9 %	Oerlikon Solar Lab <sup>26</sup>
a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H	13 %	United Solar Ovonic <sup>37</sup>

#### B.1.4.3 Resumen de las células solares de segunda generación.

La primera generación de dispositivos fotovoltaicos, basados en obleas de silicio mono y policristalino, domina el mercado actual con una previsión de capacidad de producción mundial en el año 2015 de alrededor del 76 %. Del 24 % del mercado ocupado por los dispositivos de segunda generación de películas delgadas, solamente el 25 % correspondería a TFSC basadas en silicio. De hecho, los volúmenes de producción de los dispositivos basados en obleas de silicio de primera generación se están

incrementando rápidamente, por lo que la tecnología de películas delgadas debe evolucionar también para mantener su presencia en el mercado.

La Figura 15 presenta una valoración de las ventajas e inconvenientes de cada uno de los tipos de células de segunda generación. Como puede observarse, las células de capa fina basadas en silicio presentan un buen comportamiento bajo malas condiciones de iluminación, así como en condiciones de alta temperatura. Sin embargo, la eficiencia de las células y módulos resulta baja incluso en dispositivos multi-unión. Por su parte, las células basadas en CIGS y CdTe presentan eficiencias mayores, especialmente en el caso de las CIGS aunque esta última no ofrece buenos comportamientos a alta temperatura y en condiciones de poca luz. Se puede reseñar que ninguna tecnología fotovoltaica es perfecta, explicando los numerosos tipos de módulos presentes hoy en día en el mercado.

technology	low-light behavior	hot temperature behavior	module efficiency	producing companies
a-Si	++	++	-	Kaneka, MHI, Sharp, Uni-Solar
tandem	+	+	0	Kaneka, MHI, Sontor
CdTe	++	++	0	First Solar
CIS/CIGS	-	-	+	Honda Soltec, Showa Shell, Solibro, Würth
c-Si	-	-	++	Cells: e.g. Q-Cells, Sharp, Suntech

*Figura 15. Comparativa entre las diferentes tecnologías de capa fina actualmente en el mercado. Se incluyen igualmente las características de las células de silicio cristalino<sup>39</sup>.*

La Tabla 2 resume, para las tres tecnologías TFSC, los avances en cuanto a eficiencia a escalas laboratorio e industrial. Se puede observar como los módulos basados en compuestos CIGS ofrecen las mayores eficiencia tanto a escala laboratorio como a nivel industrial. A pesar de las tendencias acerca del posible dominio del mercado de segunda generación por las tecnologías CIGS y CdTe, existe actualmente controversia acerca de aspectos medioambientales en su procesado, así como en el

## INTRODUCCIÓN

futuro de las mismas debido a la abundancia de los materiales utilizados. De este modo, algunos autores prevén que el dominio del mercado por estas tecnologías conduciría a una fuerte demanda de elementos como el indio y el cadmio, con el consiguiente aumento de los costes de fabricación. Por el lado contrario, la fabricación de módulos de capa fina basados en silicio representa una tecnología madura y está actualmente implementada en prácticamente el 60 % de las compañías involucradas en este segmento<sup>40</sup>, estimándose que este dominio se mantenga al menos hasta el año 2015.

*Tabla 2. Avances obtenidos en dispositivos fotovoltaicos de capa fina basados en CIGS, CdTe y silicio<sup>26,37</sup>.*

	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Empresa/ Centro I+DT</b>	<b>Descripción</b>
<b><i>CIGS (vidrio/Mo/Cu(InGa)Se<sub>2</sub>/CdS/TCO bicapa)</i></b>				
<b>Mejor célula</b>	20,3	0,5	ZSW	
<b>Mejor Sub-módulo</b>	16,7	16	U.Uppsala	4 células en serie
<b>Mejor módulo</b>	15,7	9703	Miasolé	
<b><i>CdTe (vidrio/TCO/CdS/CdTe/contacto)</i></b>				
<b>Mejor célula</b>	16,7	1,0	NREL	
<b>Mejor Sub-módulo</b>	12,5	35	ASP Hangzhou	8 células en serie
<b>Mejor módulo</b>	10,9	4874	BP Solarex	
<b><i>Si (depositado por PECVD)</i></b>				
<b>Mejores células</b>	12,5	0,27	United Solar Ovonic	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H/ $\mu$ c-Si:H/SS
	11,9	1,2	Oerlikon Solar Lab	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H/vidrio
	9,3	1,0	United Solar Ovonic	a-Si:H/vidrio
<b>Mejor Sub-módulo</b>	11,7	14	Kaneka	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H/vidrio
<b>Mejores módulos</b>	11,0	4770	Sharp	a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H/vidrio
	10,4	905	USSC	a-Si:H/a-SiGe:H/a-Si:Ge:H/SS
	7,9	4519	United Solar Ovonic	a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H/SS

No obstante, para ganar en competitividad, la tecnología de células de capa fina basadas en Si tiene que mejorar su rendimiento actual, lo cual pasa por un mejor conocimiento de los parámetros que entran en la fabricación de las mismas. Las investigaciones llevadas a cabo en la presente Tesis Doctoral tienen por objetivo, mediante la utilización de la técnica espectrométrica de descarga luminiscente, aportar nuevos datos (composición química de las capas, estado de la interfaces, nivel de contaminación, etc.) que permitan ayudar en la mejora de la calidad de las células TFSC basadas en silicio.

### ***B.1.4.4 Aplicaciones de las células solares de segunda generación basadas en Si.***

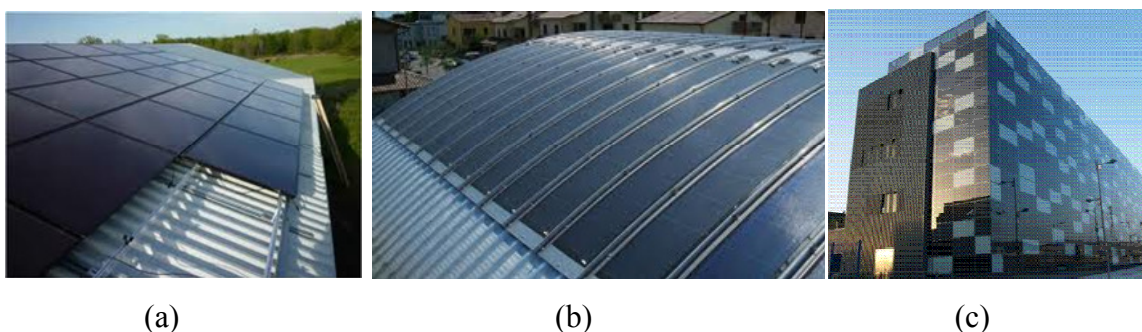
Tradicionalmente, las células solares fotovoltaicas se utilizaban para el suministro de energía eléctrica en lugares donde no era rentable la instalación de líneas eléctricas. Con el tiempo, su uso se ha ido diversificando hasta el punto que actualmente resultan de gran interés las instalaciones solares en conexión con la red eléctrica. De hecho, España es uno de los países europeos con niveles más altos de radiación solar (1500 kilowatios/hora/m<sup>2</sup>) por lo que tiene un elevado mercado potencial interior en sistemas fotovoltaicos conectados a la red. Sin embargo, en la implantación de energía solar, se encuentra por detrás de países nórdicos como Alemania.

Hasta la fecha, la mayor parte de la producción de energía solar fotovoltaica proviene de los denominados “huertos solares”. Dichos huertos están formados por agrupaciones de módulos fotovoltaicos rígidos instalados a ras de suelo, en estructuras de aluminio o acero, y conectados a la red. Esta forma de utilización de la energía solar fotovoltaica exige disponer de grandes superficies de terreno además de generar impactos visuales antiestéticos.

En los últimos años se está realizando un gran esfuerzo para fomentar la utilización de la energía solar a través de su integración en otros ámbitos. Un caso claro lo constituye la integración de la fotovoltaica en edificación, en donde factores estéticos y arquitectónicos juegan un papel crucial. De esta forma, se vienen desarrollando proyectos de investigación singulares en convocatorias nacionales y europeas, centrados en el diseño y fabricación de células fotovoltaicas de capa fina sobre sustratos diferentes al vidrio<sup>41,42</sup>. Este tipo de tecnología, de menor coste que la convencional de silicio cristalino, permite el desarrollo de elementos constructivos con doble función, estructural y fotovoltaica, lo que facilita la integración de la energía

solar en edificación, ya que este concepto representa una verdadera integración arquitectónica.

Esta integración todavía se limita, en muchos casos, a la instalación de módulos fotovoltaicos sobre elementos constructivos ya existentes, tal y como se recoge en la Figura 16a y Figura 16b, donde se muestran dos instalaciones fotovoltaicas sobre elementos arquitectónicos (cubiertas) utilizando módulos rígidos y flexibles basados en TFSC de a-Si:H. En la Figura 16c se muestra un edificio en el que se han utilizado módulos TFSC basados en silicio amorfo como elementos constructivos de la fachada. Este ejemplo constituye un caso claro de integración arquitectónica real de dispositivos fotovoltaicos en edificación.



*Figura 16. Ejemplos de integración arquitectónica de la fotovoltaica. a) instalación de módulos rígidos de a-Si:H, b) instalación de módulos flexibles de a-Si:H, c) módulos TFSC basados en a-Si:H actuando como elementos constructivos (fachada ventilada).*

#### **B.1.4.5 Caracterización de las células solares de capa fina basadas en silicio.**

##### *B.1.4.5.1 Parámetros comúnmente determinados.*

Actualmente, el funcionamiento final del dispositivo fotovoltaico se evalúa mediante la determinación de una serie de parámetros eléctricos que se obtienen a través de curvas Intensidad vs Voltaje (curvas IV), como son la  $I_{sc}$ , el  $V_{oc}$ , y el FF. Estos tres parámetros dependen de varios factores interconectados unos con otros, como son la calidad de los recubrimientos fotosensibles y su  $E_g$ , la presencia de impurezas, la concentración y distribución de elementos dopantes, la conductividad de las capas, las intercaras formadas, etc. Si se modifica uno de estos parámetros, los demás se verán forzosamente alterados y, por lo tanto, la mejora de una célula fotovoltaica pasa por caracterizar cada una de las capas, tanto individualmente como en conjunto de forma muy cuidadosa.

Las mínimas características opto-eléctricas a tener en cuenta a la hora de determinar si un recubrimiento de a-Si:H es apto para ser integrado en una célula solar fotovoltaica son la conductividad en oscuridad ( $\sigma_d$ ), la fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ ), la  $E_g$  y la energía de activación ( $E_a$ ) de la conductividad en oscuridad. Los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) a las longitudes de ondas de 400 nm y 600 nm son también parámetros que permiten dar pistas sobre la calidad de un recubrimiento basado en silicio amorfo. En la presente Tesis Doctoral, solamente serán descritos los parámetros más importantes.

La **conductividad en oscuridad ( $\sigma_d$ )** se determina depositando una capa individual bien sea dopada o intrínseca de a-Si:H sobre un vidrio de alta resistividad (tipo Corning). Sobre dicha capa individual se depositan contactos metálicos (p.e. Ag) de longitud superior a 1 cm y con espacio inferior a 1 mm entre ellos. Mediante uso de puntas acopladas a un sistema de medición de pico-amperios y bajo estricta oscuridad, la conductividad se determina utilizando rangos de voltajes entre -10 V y 10 V y entre -100 V y 100 V respectivamente para las capas dopadas e intrínseca. A partir de la ecuación 1, se determina la  $\sigma_d$ :

$$\sigma_d = \frac{I * w}{V * l * d} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde  $I$  es la corriente medida,  $V$  el voltaje aplicado,  $d$  el espesor del a-Si:H,  $w$  es la distancia entre los contactos y  $l$  es la longitud de los contactos. Los parámetros deseados para capas de a-Si:H de alta calidad se recogen en la Tabla 3.

La **fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ )** se determina únicamente para la capa intrínseca utilizando el mismo dispositivo que para la conductividad en oscuridad pero, en este caso, la capa es iluminada por una luz que posee el espectro solar AM1,5G (Masa de Aire a un ángulo de elevación solar igual a 48,2° respecto al zenit) y a la intensidad de 100 mW/cm<sup>2</sup>, preferiblemente a partir de un simulador solar. El valor deseado para una capa de alta calidad se recoge en la Tabla 3. El ratio  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  se define como la fotorespuesta del recubrimiento, teniendo que ser superior a 10<sup>5</sup> para una capa intrínseca de buena calidad.



La **energía de bandgap (Eg)** se puede definir como el salto energético existente, para un material, entre las bandas de valencia y de conducción. Se suele calcular considerando la aproximación de Tauc<sup>43</sup> (ecuación 2),

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 2}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de vibración y  $A$  una constante dependiente del material. Representando  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  en función de  $h\nu$ , la  $E_g$  corresponde a la intersección de la parte lineal con el eje de las abscisas. La  $E_g$  según la aproximación Tauc se sitúa entorno a 1,70 – 1,80 eV para una capa intrínseca de alta calidad. Los valores para las capas de a-Si:H están recogidos en la Tabla 3. La determinación del parámetro  $E_g$  es muy útil para comparar las posibilidades de absorción de la luz por diferentes materiales basados en a-Si:H.

La **energía de activación (Ea)** de la conductividad en oscuridad es una buena medida de la posición del nivel de Fermi así como de la diferencia de energía que le separa del borde de la banda de conducción para el transporte de los electrones. La  $E_a$  se obtiene midiendo la conductividad en oscuridad a varias temperaturas (generalmente entre 50 °C y 150 °C) y representando la ecuación 3,

$$\sigma(T) = \sigma_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{k * T}\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $\sigma_0$  es un prefactor de la conductividad,  $T$  es la temperatura absoluta y  $k$  la constante de Boltzmann. Combinada con el  $E_g$ , la  $E_a$  es un indicador muy preciso de la presencia o ausencia de impurezas. Por ejemplo, la presencia de pequeñas concentraciones de B o P ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) o de O o N ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) en la capa intrínseca puede mover el nivel de Fermi en decenas de eV cuando un valor correcto de la  $E_a$  para una capa de a-Si:H intrínseca se sitúa entorno a los 800 meV. Sin embargo, las impurezas de O (dopante tipo n) pueden verse compensadas por impurezas de B (dopante tipo p) conduciendo a una interpretación errónea de la  $E_a$  y por consecuencia de la calidad del dispositivo fotovoltaico.

*Tabla 3. Propiedades opto-eléctricas de las capas finas intrínsecas y dopadas basadas en a-Si:H depositadas por la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD).*

<b>Propiedades</b>	<b>a-Si:H tipo p</b>	<b>a-Si:H tipo i</b>	<b>a-Si:H tipo n</b>
$\sigma_a (\Omega.cm)^{-1}$	$>10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-10}$	$>10^{-3}$
$\sigma_{ph} (\Omega.cm)^{-1}$		$> 1 \times 10^{-5}$	
Eg (eV) Tauc	$>2.0$	$<1.8$	$>1.75$
Ea (eV)	$<0.5$	0.8	$<0.3$
$\alpha$ 600 nm	$< 1 \times 10^4$	$> 3.5 \times 10^4$	$<3 \times 10^4$
$\alpha$ 400 nm	$<10^5$	$>5 \times 10^5$	
[H] (%)		9-11	

*B.1.4.5.2 Técnicas espectroscópicas aplicadas a la caracterización de TFSC.*

Esta sección pretende dar una visión de diferentes técnicas espectroscópicas (Espectroscopía de Electrones Auger – AES; Espectrometría Fotoelectrónica de Rayos X – XPS; Espectrometría de Masas de Iones Secundarios – SIMS; Espectrometría de Masas de Átomos Neutros Arrancados - SNMS) que se emplean en la actualidad para el análisis de TFSC y que permiten proporcionar información tanto de espesores de recubrimientos como de concentración elemental. Los trabajos ya existentes mediante uso de las técnicas de descargas luminiscentes acopladas a detectores de emisión óptica (GD-OES) y de masas (GD-MS) para el análisis de TFSC se describirán en el apartado B.2.5.1.3, por ser las técnicas espectrométricas empleadas en la presente Tesis Doctoral.

***Espectrometría de Electrones Auger (AES).***

En AES el bombardeo de la superficie del sólido a analizar se realiza con fotones o, más frecuentemente electrones (1 – 10 keV), dando lugar a la ionización de los átomos de la superficie de la muestra. Se basa en un proceso de dos etapas, con el resultado de la emisión de un electrón Auger cuya energía cinética no depende de la energía del haz de excitación sino de la energía del proceso interno inducido por este haz. La técnica AES permite obtener, en su variante de microscopía Auger de barrido

(SAM), imágenes bidimensionales de capa fina a fin de estudiar posibles heterogeneidades de dichas capas, lo cual sería muy difícil obtener por otras técnicas.

Otra aplicación de la técnica AES es la realización de análisis en profundidad cualitativos y cuantitativos de células solares de capa fina pero presenta ciertas dificultades para el análisis de materiales aislantes. Perkins y colaboradores<sup>44</sup> han realizado una cuantificación de la capa absorbadora tipo CIGS combinando análisis por AES con periodos de arrancado superficial utilizando un bombardeo de iones  $\text{Ar}^+$  y un ejemplo de los resultados que han obtenido se pueden visualizar en la Figura 17.

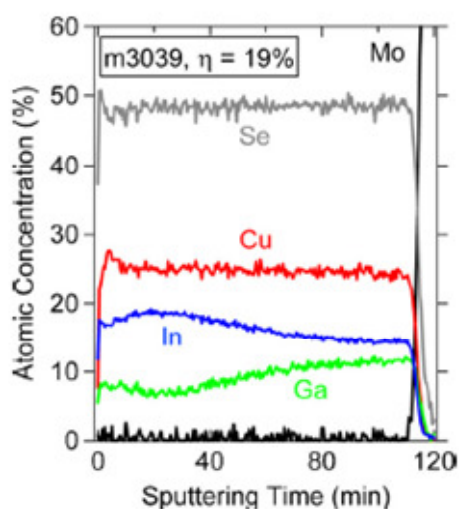


Figura 17. Perfil cualitativo en profundidad de una capa absorbadora tipo CIGS analizada por AES<sup>44</sup>.

La técnica AES posee una elevada resolución lateral (10 nm) y en profundidad (0,5 – 2,5 nm) pero los pobres límites de detección y el alto coste instrumental hace difícil el empleo de dicha técnica a nivel industrial. Otro inconveniente de la técnica AES para el análisis en profundidad se debe al análisis de la superficie después de los procesos de arrancado. En efecto, dichos procesos de arrancado tienen un carácter preferencial, lo cual se traduce por un arrancado preferencial de los elementos ligeros respecto a los pesados. Por lo tanto, la técnica AES analizará una superficie modificada, lo cual se tendrá que tener en cuenta en los procesos de cuantificación.

### ***Espectrometría Foelectrónica de Rayos X (XPS).***

La técnica XPS, conocida también como Espectrometría de Electrones para el Análisis Químico (ESCA), se basa en la medida de los electrones emitidos (fotoelectrones) por los átomos que forman la superficie del sólido cuando se

bombardea con un haz monocromático de rayos X. Esta emisión de electrones se debe a una transferencia de energía de los fotones incidentes a los electrones de las capas atómicas más internas. La energía de los fotoelectrones es característica del átomo implicado así como de su ambiente químico. De esta forma, la técnica XPS proporciona, en muestras conductoras y aislantes, importante información estructural así como la identificación de los estados de oxidación de un elemento en una determinada muestra.

Un típico análisis en profundidad se desarrolla por una alternancia de periodos de adquisición espectral y de arrancado de la superficie (generalmente por bombardeo de iones  $\text{Ar}^+$ ). Los principales inconvenientes vienen de una limitada resolución espacial (3  $\mu\text{m}$ ) y del largo tiempo de análisis necesario (varias horas). Otro inconveniente de la técnica XPS para el análisis en profundidad se debe al análisis de la superficie después de los procesos de arrancado. En efecto, dichos procesos de arrancado tienen un carácter preferencial, lo cual se traduce por un arrancado preferencial de los elementos ligeros respecto a los pesados. Por lo tanto, la técnica XPS analizará una superficie modificada, lo cual se tendrá que tener en cuenta en los procesos de cuantificación.

Respecto a los análisis de células de capa fina, se puede resaltar el trabajo realizado por Danilson y colaboradores<sup>45</sup>, en el cual se analizó la composición de una fase policristalina de  $\text{CuZnSnSSe}$  (Kesterita). Dicho compuesto se puede emplear como fase absorbidora en sustitución de la fase tipo CIGS en la fabricación de células de capa fina. Por otro lado, varias investigaciones han empleado la técnica XPS en el estudio de CIGS<sup>46</sup> y de las interfases CIGS/ $\text{CdS}$ , obteniendo perfiles de composición de dichos recubrimientos así como la detección de la presencia de impurezas como el C y el O dentro de la capa *buffer* de  $\text{CdS}$ <sup>47</sup>. Finalmente, respecto a TFSC basadas en  $\text{a-Si:H}$ , Sheng y colaboradores<sup>48</sup> han estudiado la interfase entre la capa  $\text{a-Si:H}$  tipo n y diferentes contactos de óxido conductor transparente (ITO y AZO). Encontraron que la utilización de ITO permite evitar fenómenos de segregación por oxígeno, limitar la presencia de átomos de Si oxidados y tener una menor difusión del TCO en la capa de  $\text{a-Si:H}$  (Figura 18).

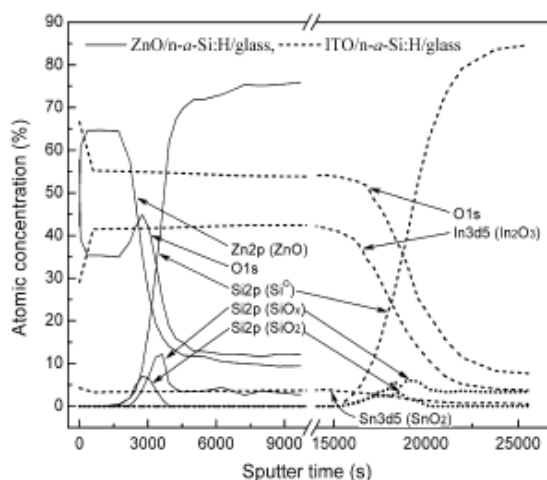
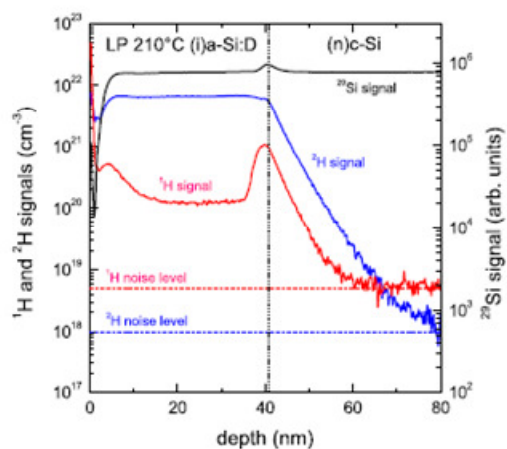


Figura 18. Perfiles cualitativos en profundidad obtenidos por análisis XPS de las interfases ZnO/ $n$ - $\alpha$ -Si:H tipo  $n$  y ITO/ $n$ - $\alpha$ -Si:H tipo  $n$  <sup>48</sup>.

### ***Espectrometría de Masas de Iones secundarios (SIMS).***

Es una de las técnicas con mayor sensibilidad para el análisis elemental (del orden de 0,1 – 10 ppm), isotópico y molecular de la superficie de un sólido. Es una técnica de análisis bastante implantada en la industria de semiconductores para el estudio de la distribución de los dopantes y contaminantes en materiales microelectrónicos. Al bombardear la superficie de una muestra sólida con un haz de iones primarios se produce el arrancado de iones, denominados iones secundarios, los cuales se analizan mediante un espectrómetro de masas. Para ello, los iones generados deben ser extraídos y filtrados mediante unas lentes antes de ser analizados. La técnica SIMS puede operar en modo dinámico o estático. En ambos casos la superficie del material a analizar es bombardeada por iones primarios, generalmente de oxígeno, galio o argón en rangos de energía entre 500 eV y 15 keV. La diferencia entre los modos dinámico y estático reside en la energía de los iones primarios. El modo estático utiliza cañones de iones primarios muy poco energéticos para producir baja densidad de corriente y un daño despreciable (menos de una décima de una monocapa atómica) en la muestra. Este modo es prácticamente no destructivo y permite obtener imágenes bidimensionales de la superficie. En el caso del modo dinámico se emplean iones primarios muy energéticos que producen alta densidad de corriente y destruyen capas sucesivas de la muestra, permitiendo realizar análisis de perfiles en profundidad y proporcionando información elemental e isotópica.

Una aplicación de la técnica SIMS en las células solares fotovoltaicas de capa fina basadas en a-Si:H reside en la medida de la difusión del hidrógeno<sup>49</sup> a partir de perfiles de profundidad, siendo este elemento muy importante de controlar a fin de obtener sistemas de alta calidad. Schulze y colaboradores<sup>50</sup> han estudiado la influencia de distintos modos de deposición (variaciones de presión y temperaturas) sobre la interfase amorfo/cristalino en una célula de alta eficiencia compuesta por la doble unión a-Si:H/c-Si cuantificando las señales de <sup>1</sup>H y <sup>2</sup>H. En la Figura 19 se puede apreciar la interfase a-Si:H/c-Si y como el H difunde dentro de la capa cristalina.



*Figura 19. Perfiles cuantitativos en profundidad de una doble unión a-Si:H/c-Si analizada por SIMS<sup>50</sup>.*

Por otro lado, Hrunski y colaboradores<sup>51</sup> han investigado el grado de contaminación que provocan diferentes mezclas de gases de limpieza de cámaras de deposición ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  y  $\text{NF}_3$ ) sobre el rendimiento de células de a-Si:H cuantificando las impurezas de F por SIMS y comparando intensidades de señales de O, F y S por tiempo de vuelo (TOF)-SIMS (Figura 20).

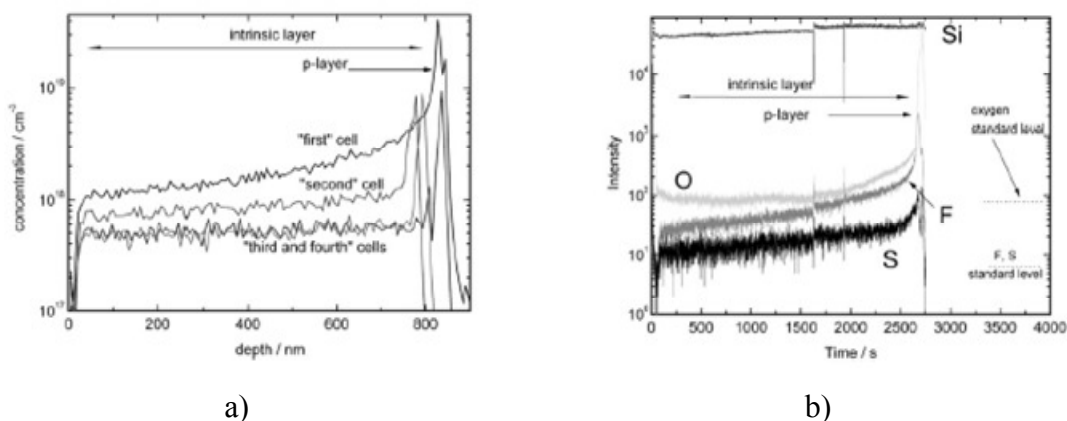


Figura 20. Perfiles de uniones simple de  $a\text{-Si:H}$ . a) concentración de F en 4 células realizadas sucesivamente tras limpieza química ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ ). Análisis por SIMS, b) intensidad de O, F y S en una célula analizada tras el proceso de limpieza ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ ). Análisis por TOF-SIMS<sup>51</sup>.

Finalmente, I. Martin-Bragado y N. Zographos<sup>52</sup> establecieron un modelo teórico de difusión del B en capas de  $a\text{-Si:H}$  comparándolo con los correspondientes análisis en profundidad realizados por SIMS. Otra aplicación de la técnica SIMS se relaciona con la detección de elementos a nivel de trazas en TFSC basadas en  $\text{CdTe}$ <sup>53,54</sup>, así como en estudiar los procesos de difusión intercara a partir de perfiles de profundidad en TFSC basadas en CIGS como, por ejemplo los fenómenos de difusión deseados como el  $\text{Na}^{55}$ , no deseados (difusión en interfase CIGS/Mo)<sup>56</sup> y las impurezas (Fe)<sup>57</sup>. La Figura 21 muestra un ejemplo de una difusión no deseada del Ga contenido en la fase absorbidora calcopirítica dentro del contacto trasero de Mo, lo cual supone un empeoramiento de la correspondiente célula solar.

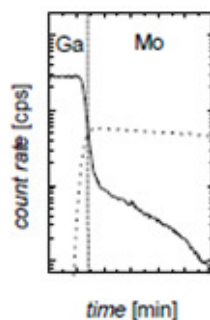


Figura 21. Perfil cualitativo en profundidad obtenido por SIMS de una interfase Ga/Mo como ejemplo de un fenómeno de difusión no deseado<sup>56</sup>.

El principal inconveniente de la técnica SIMS es que la eficacia de producción de iones secundarios de un determinado elemento depende fuertemente del tipo de matriz en el que se encuentre. Además, el rendimiento del proceso de ionización varía mucho de un elemento a otro a lo largo del sistema periódico. Con todo esto, el proceso de cuantificación se hace problemático<sup>58</sup>. Finalmente, las caracterizaciones por SIMS requieren el empleo de un alto vacío así como varias horas de análisis<sup>18</sup>, lo cual las hace difícil de emplear para un control de procesos industriales.

### ***Espectrometría de Masas de Átomos Neutros Arrancados (SNMS).***

Como se dijo anteriormente, la cuantificación por SIMS es problemática debido a efectos de matriz, ya que el arrancado e ionización ocurren simultáneamente. Sin embargo, el 95 % de las partículas emitidas durante el arrancado por bombardeo con iones primarios son neutras. Por lo tanto, la posibilidad de ionizar estos átomos neutros en una etapa posterior al arrancado de los mismos puede ofrecer importantes ventajas.

El principio de funcionamiento de la técnica SNMS se basa en el arrancado de átomos de la superficie de la muestra mediante bombardeo con un haz de iones primario y la posterior ionización de los átomos arrancados, en lugar de extraer y analizar los iones secundarios, como ocurría en SIMS (Figura 22a). Esta post-ionización puede llevarse a cabo mediante bombardeo de fotones o electrones, y para ello se necesita una óptica especial esquematizada en la Figura 22b. El modo de funcionamiento es el siguiente: primeramente se dispone de un campo repulsor que rechaza las partículas cargadas y sólo deja pasar las neutras (a esta etapa se le denomina “supresión de iones”). A continuación, las partículas neutras pasan a un recinto donde se ionizan (por ejemplo por impacto electrónico) y son estos iones los que llegan al analizador. El proceso de ionización no es, en general, dependiente del tipo de matriz, siendo el flujo de iones generado función de la cantidad de partículas neutras arrancadas de la superficie de la muestra.



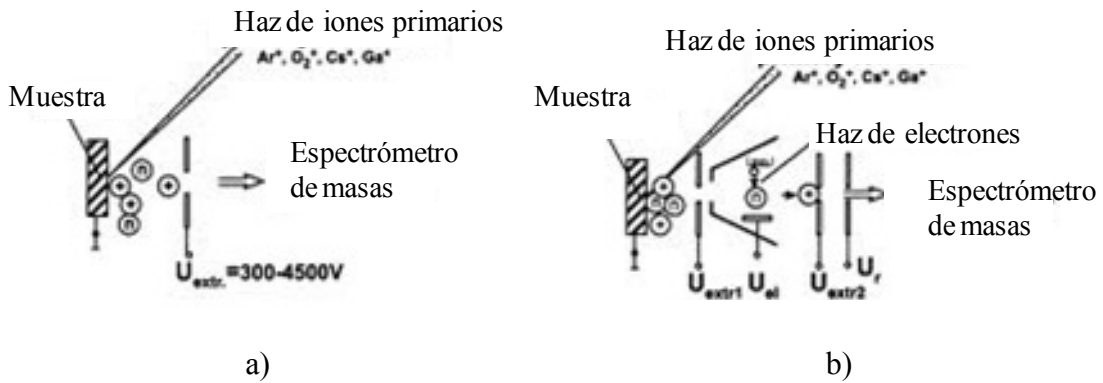


Figura 22. Esquemas de los fundamentos de las técnicas a) SIMS y b) SNMS.

En la técnica SNMS, la estricta separación entre la emisión e ionización de las partículas emitidas de la superficie de la muestra permite evitar los efectos de matriz. Además, dicha técnica espectrométrica permite una cuantificación sencilla, tiene una buena sensibilidad (límite de detección por debajo de 1 ppm), una alta resolución en profundidad en el rango de nm y un tiempo de análisis relativamente breve.

En cuanto al análisis de células TFSC, Lovics y colaboradores<sup>59</sup> han cuantificado por SNMS una unión tipo p-i-n basada en a-Si:H. Como se puede observar en la Figura 23, las capas dopadas tipo n (con P) y tipo p (con B) están perfectamente resueltas obteniéndose, además, las concentraciones en P y B, respectivamente de 2 % y 1 %. No obstante, se debe hacer notar que el H no aparece en la cuantificación propuesta.

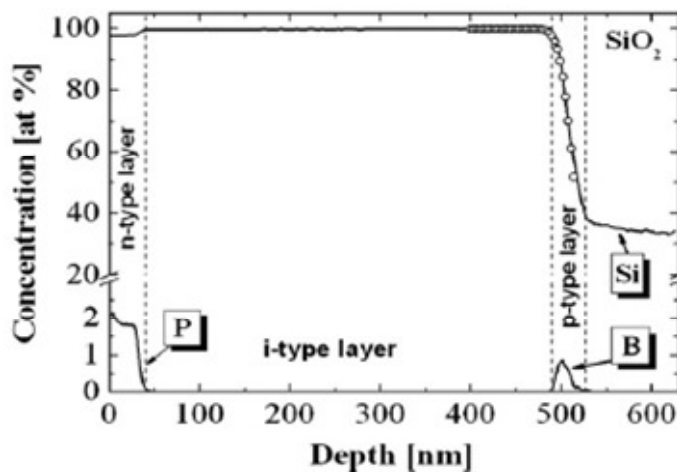


Figura 23. Perfil cuantitativo en profundidad analizada por SNMS de una unión p-i-n de a-Si:H<sup>59</sup>.

## INTRODUCCIÓN

---

A continuación, la Tabla 4 pretende resumir y comparar las principales características de las diferentes técnicas detalladas anteriormente así como las técnicas de GD-OES y GD-MS que se detallarán en el apartado B.2.

*Tabla 4. Resumen comparativo de las principales características de diferentes técnicas espectrométricas que se emplean en el análisis de células solares de capa fina.*

<b>Características</b>	<b>AES</b>	<b>XPS</b>	<b>SIMS</b>	<b>SNMS</b>	<b>GD-OES</b>	<b>GD-MS</b>
Modo de excitación	Electrones	Fotones	Iones	Iones	Iones	Iones
Detección	Electrones	Electrones	Iones	Iones	Fotones	Iones
Arrancado	Haz de iones	Haz de iones	Haz de iones	Haz de iones	dc/rf	dc/rf
Resolución en profundidad (nm)	0,5-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5	<1	1	1
Resolución lateral (nm)	10	10 <sup>2</sup>	10		10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
Profundidad máxima (μm)	1	0,1	5		>100	>100
Información química	Si	Si	Si		No	
Límites de detección (ppm)	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10	<1	1	10 <sup>-3</sup>
Método de calibración	Fácil	Fácil	Complejo		Complejo	Complejo
Diámetro cráter (mm)	<1	<1	<1	<1	4	4
Vacío (mbar)	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>
Tiempo de adquisición	Medio	Lento	Lento	Rápido	Rápido	Rápido

## **B.2 Descargas Luminiscentes.**

No cabe duda de que la creciente demanda de nuevos materiales con tratamientos superficiales que doten a los sólidos de determinadas propiedades ha impulsado el desarrollo de diferentes técnicas de análisis directo de sólidos que permitan conocer la composición de dichos materiales con resolución espacial, lateral y/o en profundidad. La capacidad de las descargas luminiscentes de extraer átomos del material que constituye el electrodo, y su posterior excitación e ionización en el plasma, hace de estas descargas una herramienta muy adecuada para el análisis de muestras sólidas.

El campo de aplicación de las descargas luminiscentes para el análisis directo de sólidos ha crecido constantemente gracias a las ventajas que presentan frente a las técnicas donde es necesaria la disolución de la muestra. Brevemente, estas ventajas son:

- Posibilidad de prescindir de la tediosa etapa de preparación de la muestra requerida en técnicas analíticas como la espectrometría de absorción atómica de llama y de plasma acoplado por inducción.
- Bajo tiempo de análisis y, por tanto, bajo coste.
- Bajo riesgo de contaminación de la muestra (de suma importancia a la hora de trabajar con materiales de alta pureza).
- Se evita la dilución de los analitos.
- Posibilidad de obtener mayor información de la muestra, como, por ejemplo, análisis de perfil de concentración en profundidad. La obtención de estos perfiles es importante a la hora de llevar a cabo un control de calidad en la fabricación de materiales recubiertos, ya que las propiedades del material dependerán de la distribución de los elementos presentes en el recubrimiento y de su difusión en la matriz base a lo largo de la zona conocida como interfase.

### **B.2.1 Fundamentos básicos de la descarga luminiscente.**

#### ***B.2.1.1 Descripción general de la GD.***

La GD es una descarga eléctrica en un gas a baja presión y generalmente en atmósfera inerte, producida mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos en contacto con el gas de descarga (el más común es Ar). Esta diferencia

de potencial puede ser proporcionada mediante una fuente de corriente continua (dc) o un generador de radiofrecuencia (rf). En ambos casos puede ser aplicada una fuente de pulsos<sup>60</sup>. Cuando la diferencia de potencial supera un determinado umbral, el Ar se ioniza, se establece un flujo de corriente entre los electrodos y se forma un plasma en el medio gaseoso. En la Figura 24 se muestran las características *corriente-diferencia de potencial* que pueden presentar las descargas.

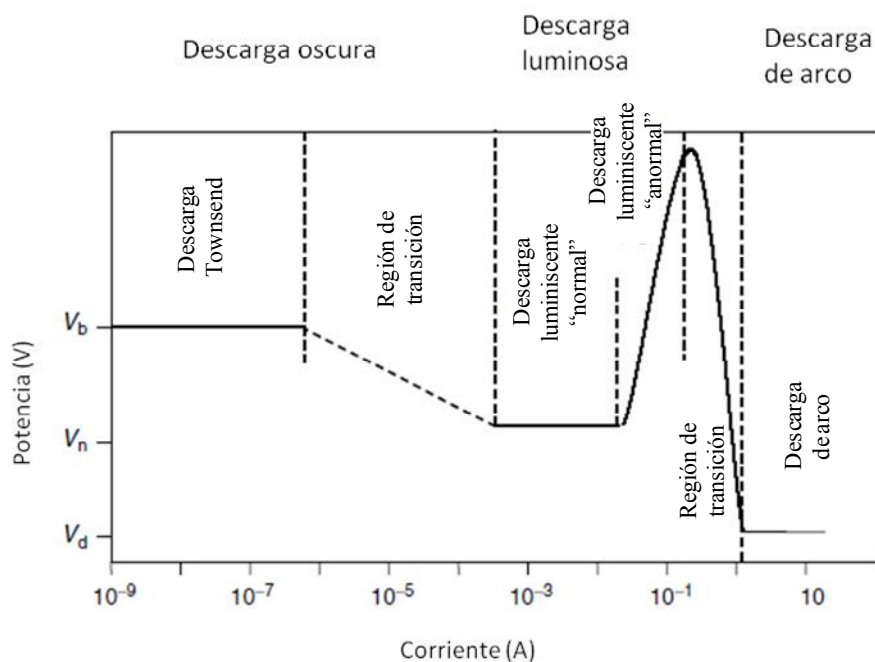


Figura 24. Clasificación de las descargas en gases de acuerdo a sus características intensidad de corriente-potencial.  $V_b$ : potencial umbral,  $V_n$ : potencial de operación de una descarga luminiscente normal,  $V_d$ : potencial de operación de una descarga de arco.

Según como sea esta relación las descargas se clasifican en tres clases<sup>61</sup>:

- Las denominadas descarga oscuras, que no emiten luz visible como consecuencia de la reducida densidad de especies excitadas.
- Las descargas luminosas, que se caracterizan por la emisión de luz visible originada en el proceso de excitación de partículas previamente excitadas.
- Las descargas de arco, caracterizadas por su alta luminosidad y densidad de corriente.

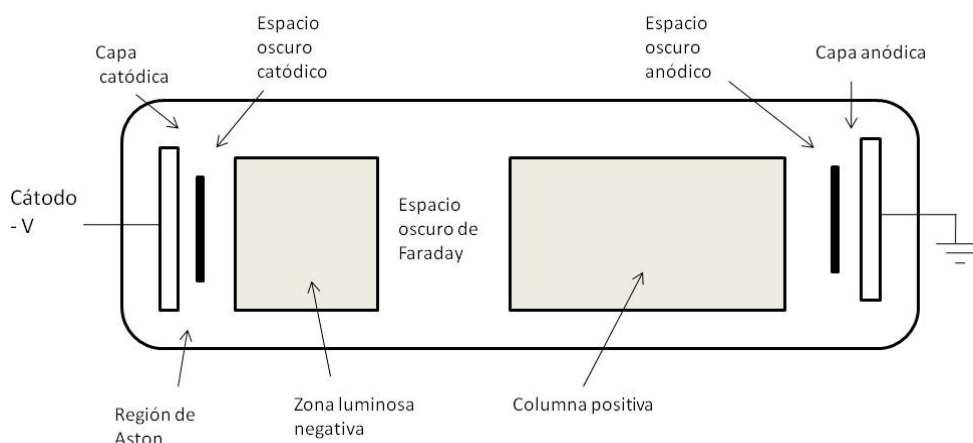
A medida que aumenta la corriente entre los electrodos, los regímenes asociados a las diferentes regiones de la curva característica voltaje vs corriente eléctrica de las descargas se pueden resumir en:

- **Descarga Townsend.** Se caracteriza porque la diferencia de potencial entre electrodos es independiente de la intensidad de corriente. Se obtiene generalmente a presiones de submilitorr. Es una descarga no luminosa y no automantenida, con corrientes muy bajas ( $<10^{-6}$  A) que presenta poca producción de iones y electrones libres.
- **Región de transición.** Se produce a corrientes mayores que el régimen de *Townsend* (hasta un valor de  $10^{-4}$  A de corriente), y es el resultado de un incremento de las colisiones provocado por el aumento de corriente, lo que da lugar a una disminución de la diferencia de potencial necesaria para mantener la descarga.
- **Descarga luminiscente “normal”.** Este tipo de descarga tiene lugar a corrientes del orden del mA, y se caracteriza por operar en condiciones tales, que el voltaje es independiente de la intensidad de corriente. Bajo estas condiciones la densidad de corriente en el cátodo permanece constante mientras que el área de la superficie catódica sobre la que se establece la descarga aumenta proporcionalmente con la corriente, por lo que no es apta para el análisis.
- **Descarga luminiscente “anormal”.** Un aumento de la intensidad de corriente provoca un aumento de la densidad de ésta sobre la muestra, y la descarga adquiere características *voltaje-corriente óhmicas*, es decir, la diferencia de potencial entre los electrodos es proporcional a la intensidad de corriente. Este es el modo de funcionamiento utilizado en las descargas luminiscentes con fines analíticos.
- **Descarga de arco.** Si se sigue aumentando la corriente, la densidad de corriente se incrementa tanto que tiene lugar un exhaustivo calentamiento de la superficie del cátodo dando lugar a la vaporización térmica de la misma. Bajo estas condiciones, la diferencia de potencial cae súbitamente a valores muy bajos. Operando a presión atmosférica, las descargas de arco se caracterizan por requerir corrientes elevadas (10 - 1000 A). La combinación

de la elevada vaporización de la superficie catódica, junto con los procesos de excitación/ionización por colisiones en el plasma, ha hecho que la descarga de arco sea una técnica muy útil en el análisis espectroquímico de muestras metálicas<sup>62,63</sup>.

**B.2.1.2 Descarga luminiscente anormal: Procesos fundamentales en el plasma.**

En la descarga luminiscente de funcionamiento denominado “anormal”, el espacio entre electrodos presenta una serie de zonas brillantes y oscuras dependiendo de la mayor o menor densidad de especies excitadas capaces de emitir radiación luminosa. Según el diseño de la cámara de descarga, las condiciones eléctricas y la presión en su interior, se pueden observar hasta ocho regiones diferentes (Figura 25).



*Figura 25. Diferentes regiones en la descarga luminiscente.*

En la Figura 26 se indican, de modo esquemático, las regiones que siempre se encuentran presentes en toda descarga luminiscente: el espacio oscuro del cátodo y la región luminosa negativa que corresponde a la zona del plasma<sup>64</sup>. En esta última región es donde se produce el mayor número de procesos de excitación y, por tanto, en la que tiene lugar la mayor emisión de luz y de iones que posteriormente son detectados.

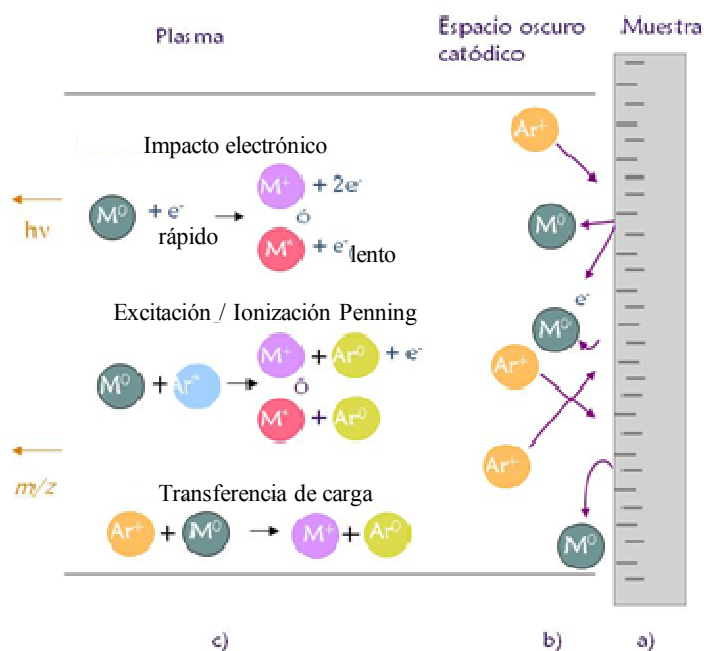


Figura 26. Procesos que tienen lugar en una descarga luminiscente. a) bombardeo catódico y arrancado de átomos del cátodo, b) difusión de los átomos arrancados en el espacio oscuro del cátodo y procesos de excitación, c) ionización y emisión de luz en la región luminosa negativa.

Tal y como se indica en la Figura 26, en el espacio oscuro catódico los iones positivos de Ar son acelerados hacia la superficie de la muestra aumentando su energía cinética a lo largo de su recorrido, aunque también sufren pérdidas debido a colisiones<sup>65</sup>. Cuando un ión energético incide sobre una superficie sólida, puede ser reflejado desde la superficie o puede penetrar en el sólido y transferir su energía a los átomos de la superficie. En este último caso, la energía potencial del ión provoca la emisión de electrones secundarios, mientras que su momento y energía cinética se transfieren a la estructura atómica a través de colisiones elásticas e inelásticas, lo que resultará en una cascada de colisiones dentro de la estructura que se propaga libremente en los alrededores de la colisión pudiendo dar como resultado la expulsión de átomos de la muestra o *sputtering*. Los átomos liberados de la superficie llegan por difusión a la región luminosa negativa, donde sufren colisiones con partículas con la suficiente energía cinética y potencial para producir la excitación e ionización de estos átomos.

En la Tabla 5 se indican los procesos más importantes que dan lugar a la excitación y a la ionización de los átomos presentes en el plasma<sup>66</sup>. Estos procesos de colisión dependen de factores como las condiciones de trabajo de la descarga y de la

geometría de la cámara, que determinarán las densidades y energías de las partículas de colisión. Uno de los procesos colisionales más importante que tiene lugar en las descargas es el impacto electrónico, en el que un electrón libre colisiona con un átomo. Las colisiones con electrones de alta energía dan lugar a ionizaciones (especialmente del Ar) y, por tanto a la producción de nuevos electrones libres que “automantienen” la descarga. Las colisiones que se producen con electrones de media energía producen la excitación de los átomos cuyas desexcitaciones pueden ser detectadas posteriormente.

*Tabla 5. Procesos más importantes que tienen lugar en la descarga luminiscente.*

<p><b>1. Impacto electrónico (principalmente con electrones de alta energía).</b></p> $M^0 + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^- \text{ (ionización)}$ $M^0 + e^- \longrightarrow M^* + e^-$
<p><b>2. Excitación e ionización Penning.</b></p> $M^0 + Ar^{m*} \longrightarrow M^+ + Ar^0 + e^- \text{ (ionización)}$ $M^0 + Ar^{m*} \longrightarrow M^* + Ar^0 \text{ (excitación)}$
<p><b>3. Transferencia de carga.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- No simétrica.</li> </ul> $M^0 + Ar^+ \longrightarrow M^+ + Ar^0$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- Simétrica (resonancia).</li> </ul> $A^+ \text{ (rápidos)} + A^0 \text{ (lentos)} \longrightarrow A^+ \text{ (lentos)} + A^0 \text{ (rápidos)}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- Disociativa.</li> </ul> $Ar^+ + MO \longrightarrow M^+ + O + Ar^0$
<p><b>4. Ionización asociativa.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Homonuclear.</li> </ul> $Ar^* + Ar^0 \longrightarrow Ar^{2+} + e^-$ <ul style="list-style-type: none"> <li>- Heteronuclear.</li> </ul> $M^0 + Ar^* \longrightarrow ArM^+ + e^-$
<p><b>5. Fotoionización y excitación.</b></p> $M^0 + h\nu \longrightarrow M^+ + e^-$ $M^0 + h\nu \longrightarrow M^*$



Finalmente, estas desexcitaciones producen la emisión de fotones correspondientes a las líneas espectrales características de los elementos presentes en el plasma, siendo medidos por espectrometría de emisión óptica. Debido a que además de la excitación se produce ionización, los iones formados pueden ser detectados con un espectrómetro de masas.

### ***B.2.1.3 Tipos de GDs según el modo de generación.***

En principio, las descargas luminiscentes eran generadas únicamente mediante una fuente de corriente continua, lo cual restringía su utilización a muestras conductoras de la electricidad. Las ventajas que supone el análisis directo de sólidos motivó la investigación sobre la posibilidad de realizar este tipo de análisis en muestras no conductoras o aislantes. De este modo, se ha desarrollado ampliamente la descarga luminiscente generada mediante una fuente de radiofrecuencia. Actualmente se investiga también las ventajas de la descarga luminiscente obtenida mediante pulsos eléctricos. A continuación se describirán estas formas de generación y las características particulares que presenta la descarga en cada caso.

#### *B.2.1.3.1 Descargas luminiscentes de corriente continua (dc-GD).*

Como ya se mencionó, cuando se aplica una diferencia de potencial suficientemente alta entre dos electrodos que se encuentran situados en una atmósfera de gas inerte, los átomos del gas se ionizan formando iones positivos y electrones. La diferencia de potencial entre electrodos (aplicada de forma constante en este caso) es la responsable del mantenimiento de la descarga ya que genera un campo eléctrico a través del cual los electrones son acelerados desde el cátodo, colisionando con los átomos del gas de descarga y formando nuevos iones y electrones.

Los tres parámetros de operación<sup>67</sup> que controlan las GDs de corriente continua son: la diferencia de potencial, cuyo valor suele oscilar entre 300 y 1500 V, la corriente eléctrica, del orden de mA, y la presión del gas de descarga. Esta descarga es la que se utiliza con más frecuencia puesto que se encuentra más estudiada y es más fácil de controlar que los otros tipos. En ella es posible fijar dos cualesquiera de los parámetros de operación y el tercero queda automáticamente establecido. Es decir, uno de los parámetros puede considerarse siempre como función de los otros dos.

Debido a que la descarga se genera con corriente continua, la muestra (el cátodo) debe ser eléctricamente conductora. Para el análisis de muestras no conductoras, éstas se han de mezclar con una matriz conductora, con los problemas y las limitaciones que surgen, tales como: riesgo de contaminación en la etapa de preparación de la muestra (molido, secado, mezclado) o en la utilización de una matriz de baja pureza. Además, en la muestra así preparada pueden quedar ocluidos gases residuales que afectan a la estabilidad de la descarga y a la precisión analítica. Asimismo, si la preparación de la muestra no es minuciosa, existe el peligro de pérdida de homogeneidad de su composición. Hay que tener en cuenta que la sensibilidad del análisis desciende si consideramos que la muestra se “diluye” en la matriz conductora, y que, finalmente, se pierde la posibilidad de obtener información en profundidad.

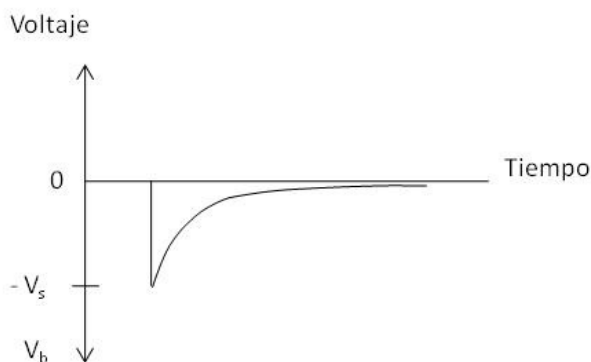
#### *B.2.1.3.2 Descargas luminiscentes de radiofrecuencia (rf-GD).*

El gran atractivo de las descargas luminiscentes generadas por radiofrecuencia es, que además de poder ser utilizadas con muestras conductoras, extienden su campo de aplicación al análisis directo de no conductores. Este hecho abre nuevas posibilidades para el análisis con resolución en profundidad de vidrios, cerámicas, conductores recubiertos con pintura, etc.<sup>68</sup>.

El principio de funcionamiento se puede explicar de un modo sencillo si se considera el efecto de aplicar un potencial constante a una muestra no conductora. Al ser aislante, la corriente necesaria para mantener una descarga luminiscente no puede fluir a través de la muestra y la dependencia temporal del potencial en la superficie de la muestra es análoga a la descarga de un condensador. Cuando se aplica al aislante un alto potencial negativo de corriente continua, el potencial de la superficie ( $V_b$ ) toma un valor igual a  $-V_s$  (Figura 27), debido a la alineación de los dipolos eléctricos del no conductor. Si ese potencial es suficientemente grande, el gas noble que se introduce en la cámara se rompe eléctricamente iniciando la descarga. Los iones positivos formados en la descarga bombardearán el material y serán neutralizados en su superficie, de manera que la pérdida de electrones en la superficie hace que el potencial decaiga con el tiempo a potenciales más positivos (Figura 27). Cuando el número de iones en la superficie de la muestra alcanza un determinado valor umbral, el plasma se extingue.

La solución al problema para el arrancado de aislantes es suministrar una fuente de electrones para la neutralización de cationes mientras se mantiene un potencial de

aceleración negativo controlado en el cátodo. Esto se consigue a través de la aplicación de un potencial alterno de alta frecuencia (radiofrecuencia) a una velocidad que supere la velocidad de decaimiento del condensador, lo cual permitirá a los electrones del plasma neutralizar, durante una de las partes del ciclo, las cargas positivas que se acumulan en la superficie del aislante durante el otro semi-ciclo, manteniendo un potencial negativo promedio en la superficie del no conductor<sup>69</sup>.



*Figura 27. Respuesta temporal de un material no conductor al impulso aplicado de un voltaje negativo.*

Considerando que el potencial de radiofrecuencia aplicado tiene forma sinusoidal, esa misma forma de señal es transmitida a la superficie de la muestra aislante enfrentada a la descarga. Debido a la mayor movilidad de los electrones respecto a los iones positivos, la compensación de carga durante el semi-ciclo positivo es mayor que durante el semi-ciclo negativo, dando lugar al inicio de la descarga. En promedio, el potencial de la superficie va tomando valores cada vez menores (Figura 28). Transcurrido un tiempo determinado, se alcanza el equilibrio en el cual la corriente de electrones que bombardea la superficie durante el semi-ciclo positivo es igual a la corriente de iones que bombardea la superficie durante el semi-ciclo negativo y el potencial en la superficie del sólido es negativo en la mayor parte del ciclo. El valor medio del voltaje en la superficie de la muestra y, por tanto, el voltaje real aplicado, se denomina “dc-bias”, y es el responsable del arrancado del material.

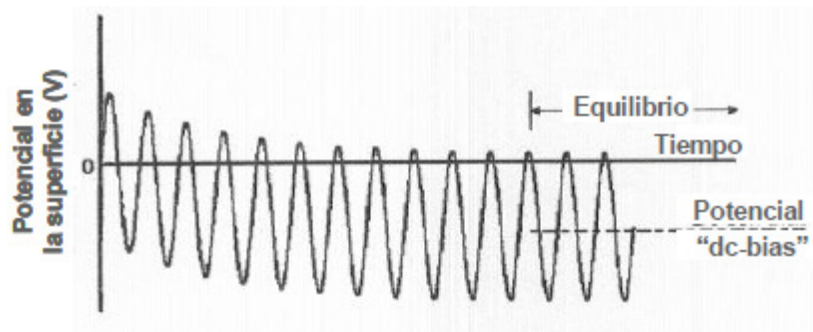


Figura 28. Formación del potencial “dc-bias” en la rf-GD en la superficie de la muestra sometida a la descarga.

#### B.2.1.3.3 Descargas luminiscentes pulsadas.

En este caso se aplican pulsos eléctricos de corta duración (del orden de milisegundos<sup>70</sup> o de microsegundos<sup>71</sup>) y de elevada potencia instantánea (p.e. 2 - 3 kV y 300 - 500 mA) de tal forma que se produzca el arrancado de átomos de la muestra durante la duración de dicho pulso. Estos átomos se difundirán entonces a través de la cámara de descarga, colisionando con otras especies y produciéndose la excitación e ionización de los mismos. El pulso de voltaje no se vuelve a aplicar hasta unos mili/microsegundos después, produciendo otro “paquete” de átomos arrancados y seguidamente excitados o ionizados. Se debe resaltar que se estima que los plasmas individuales formados en cada pulso son estables de la misma forma que los plasmas continuos, pudiendo obtenerse señales analíticas reproducibles cuando se utilizan unas condiciones de operación adecuadas.

La utilización de la corriente pulsada como modo de generar la descarga supone ciertas ventajas. Debido a la alta potencia instantánea se produce un incremento en la atomización, excitación e ionización, sin producir una degradación térmica de la muestra o inestabilidad en la descarga<sup>72</sup>. Otra característica que presentan estas descargas son sus velocidades de arrancado bajas (en comparación con las descargas que operan en modo continuo) junto con un alta sensibilidad, lo que hace de ellas una fuente de excitación/ionización con grandes posibilidades en la aplicación al análisis de capas delgadas (del orden de pocos nanómetros).

Se pueden distinguir tres regiones temporales en la descarga luminiscente pulsada:

- ***Prepeak***: se corresponde con la región justo al comienzo del pulso. Durante este intervalo las especies presentes en el plasma exhiben intensas señales debido a excitación/ionización, por mecanismos de impacto electrónico<sup>73</sup>.
- ***Plateau***: es la región que va desde prácticamente el comienzo hasta el final del pulso y por tanto hay arrancado de material. Además, se caracteriza porque el plasma en este periodo alcanza un estado pseudo-estacionario con características similares al que se tendría en una descarga continua.
- ***Afterpeak* o *afterglow***: es la región que viene a continuación de la finalización del pulso. Se caracteriza por un aumento considerable de la población de argón metaestable ( $\text{Ar}^m$ ), la cual interaccionará con los átomos de la muestra para ionizarlos principalmente mediante ionización Penning<sup>74</sup>.

Además de un aumento de las señales iónicas en el *afterpeak*, en comparación con el modo de operación continuo (ya sea en dc o rf)<sup>75,71</sup>, la presencia de estas regiones temporales del pulso (*prepeak*, *plateau*, *afterpeak*) podría permitir una discriminación selectiva de las especies generadas en el plasma, de manera que podría ser posible separar los iones procedentes de la muestra de las especies contaminantes presentes en el gas de descarga<sup>76</sup>.

En cuanto al grado de desarrollo en que se encuentran las GDs pulsadas, en la actualidad puede decirse que aunque los primeros estudios se han realizado con las descargas de corriente continua pulsada (dc-GD pulsada), el hecho de que su uso esté restringido al análisis directo de conductores ha limitado su interés. Con respecto a la descarga de radiofrecuencia pulsada (rf-GD pulsada), se puede decir que se trata de un campo poco explorado. Sin embargo, en este caso el potencial de aplicación es realmente amplio al permitir analizar también muestras semiconductoras y aislantes, para las que los problemas térmicos, cuando se utilizan fuentes no pulsadas, pueden ser especialmente críticos.

Como indicado en la Figura 29 y en las ecuaciones 4 y 5, la frecuencia del pulso (F) corresponde al número de pulsos que se dan por segundo, el ancho del pulso (PW) a la duración de la potencia aplicada durante un pulso y el *duty cycle* (DC) al producto de la frecuencia del pulso y de la anchura del mismo. A modo de ejemplo, un *duty cycle* del 50 % corresponde, en un pulso, a un tiempo idéntico entre el encendido de la potencia y su apagado.

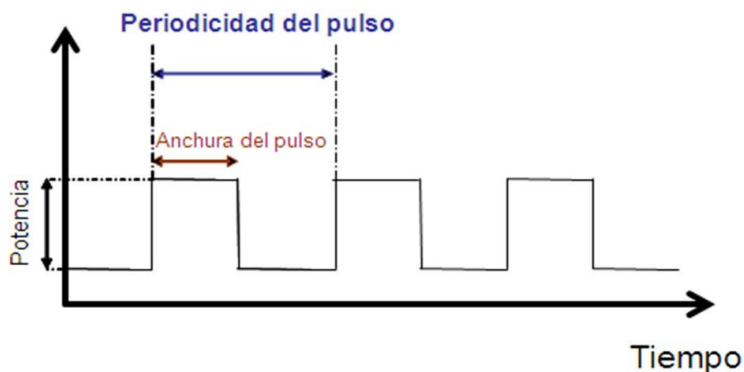


Figura 29. Esquema del modo de operación pulsado. Ejemplo de un duty cycle del 50%.

$$F = \frac{1}{P} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$DC = PW * F \quad \text{Ecuación 5}$$

Este modo de descarga ha sido elegido en la presente Tesis Doctoral para evaluar la capacidad de la técnica GD para llevar a cabo el análisis de TFSC basadas en a-Si:H.

### B.2.2 Propiedades analíticas de la GD.

La técnica GD ofrece una serie de características analíticas que la hacen muy atractiva. Entre ellas cabe destacar:

- Versatilidad en el tipo de muestras. Permite el análisis directo de sólidos tanto conductores (dc-GD, rf-GD) como no conductores (rf-GD) sin necesidad de preparación de la muestra. La propia naturaleza de la descarga permite realizar un pulido de las capas más externas de la muestra por bombardeo atómico con el gas de descarga.
- Mínimos efectos de matriz. Los átomos arrancados de la muestra pierden cualquier información química de su entorno (matriz de la muestra). Esto se consigue gracias a que existe una separación entre los procesos de arrancado de átomos y de excitación/ionización, es decir, son procesos independientes.
- Alta sensibilidad y análisis multielemental con límites de detección que se sitúan entorno a los  $\mu\text{g/g}$  (ppm) en espectrometría óptica y  $\text{ng/g}$  (ppb) en espectrometría de masas.

- Arrancado uniforme de los átomos de la muestra gracias al cual se puede obtener perfiles de profundidad con una alta resolución (de hasta unos pocos nanómetros).
- Baja potencia. Se trabaja, normalmente, con potencias inferiores a 100 W (a excepción del modo pulsado, donde se alcanzan potencias instantáneas de hasta 300 W), por lo que una fuente pequeña y barata es suficiente para llevar a cabo los análisis.
- Baja presión del plasma. Se trabaja con presiones del orden de unos pocos torr. De esta forma no se necesita utilizar condiciones de alto vacío, lo que simplifica la instrumentación, disminuyendo los costes.
- Bajo consumo de gas. Los flujos de gas utilizados son muy pequeños en comparación con los utilizados, por ejemplo, en una fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Esto abarata de forma considerable el coste del análisis.
- Estabilidad del plasma. Para una muestra homogénea, la GD hace posible mantener una población atómica constante directamente a partir de la muestra sólida. Esto contribuye a la obtención de buenas reproducibilidades en los análisis.
- Flexibilidad en la elección del gas de descarga. El gas normalmente utilizado es el Ar, pero se puede emplear otros gases (He, Xe, etc.) e incluso mezclas.
- Versatilidad en la etapa de detección. Debido a la generación de átomos e iones en el plasma, la descarga luminiscente puede acoplarse a distintos sistemas de detección.

### **B.2.3 Configuración de la cámara de GD.**

Se han descrito y utilizado diferentes tipos de geometrías de cámaras de descarga como fuentes de iones y fotones<sup>77</sup>. Entre otras se pueden citar las cámaras de cátodo coaxial, de electrodos planos, de cátodo hueco o de cátodo hueco tipo “pluma”. En el caso de los equipos comerciales con detección por espectrometría de emisión óptica se utiliza la cámara de descarga tipo *Grimm*. Como se puede observar en la Figura 30, en esta configuración el cátodo (plano) es exterior a la cámara, lo que facilita el cambio de muestra y, además, cumple con la función de cerrar la cámara donde se produce el vacío. La descarga quedará encerrada en la zona interior del ánodo, cuya

forma es cilíndrica, de modo que la superficie del cátodo sometida a *sputtering* es igual al área de la base del cilindro del ánodo empleado<sup>78</sup>.

La principal ventaja de este diseño es la posibilidad de realizar perfiles en profundidad, mientras que, como limitación, cabe destacar la necesidad de utilizar muestras cuya superficie a analizar es plana. Este tipo de cámara de descarga ha sido empleada en la presente Tesis Doctoral, utilizando un diámetro del ánodo de 4 mm.

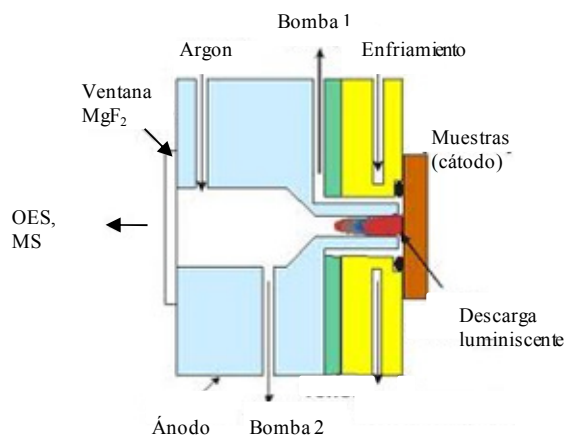


Figura 30. Esquema de cámara de descarga tipo Grimm.

#### B.2.4 Técnicas analíticas basadas en la GD.

Gracias a la generación de átomos e iones en el plasma, la descarga luminiscente puede ser acoplada a distintos sistemas de detección. Se pueden realizar diversos tipos de medidas que han dado lugar a diferentes técnicas; así, la gran población de átomos en su estado fundamental en el espacio oscuro catódico hace posible su empleo como atomizador para absorción atómica (AAS). Además, como en la región luminosa negativa una fracción de estos átomos está excitada, la consiguiente desactivación radiacional producirá emisión óptica (OES) y, si parte de estos átomos son excitados por una lámpara externa, es posible realizar medidas de fluorescencia atómica (AFS). Dado que algunos átomos pueden ser suficientemente excitados como para perder un electrón, los iones resultantes pueden ser muestreados directamente por un espectrómetro de masas (MS)<sup>79</sup>. A continuación se van a describir las técnicas analíticas OES y MS por ser las empleadas en la presente Tesis Doctoral.



### B.2.4.1 GD acoplada a la Espectrometría de Emisión Óptica (GD-OES).

Es la técnica espectrométrica más frecuente utilizada con la GD. Sus principales características son una buena precisión, amplio rango dinámico y moderados efectos de matriz. Las principales aplicaciones se encuentran en el campo del análisis de trazas y del análisis en profundidad de metales<sup>80</sup>, y materiales eléctricamente no conductores, como por ejemplo el vidrio<sup>81</sup>. Requiere una instrumentación más simple y barata para el análisis elemental de sólidos que, por ejemplo, la espectrometría de masas, pero tiene peores límites de detección y no ofrece información isotópica.

Para hacer uso de la capacidad analítica de la fuente de descarga con detección por OES, el espectrómetro debe poseer un poder de resolución y un rango espectral adecuados. Dependiendo de la aplicación, un espectrómetro comercial puede cubrir un rango espectral desde 110 nm hasta 800 nm, conteniendo las líneas más sensibles para todos los elementos incluidos los elementos ligeros (Li, Be, etc.) y no metales (H, O, N, C, etc.).

#### B.2.4.1.1 Selectores de longitud de onda.

Los diseños de espectrómetros más comúnmente usados son el monocromador Czerny-Turner, para el análisis secuencial y el policromador Paschen-Runge, para el análisis multielemental simultáneo. Los esquemas de sus diseños están representados en las Figura 31a) y 31b), respectivamente.

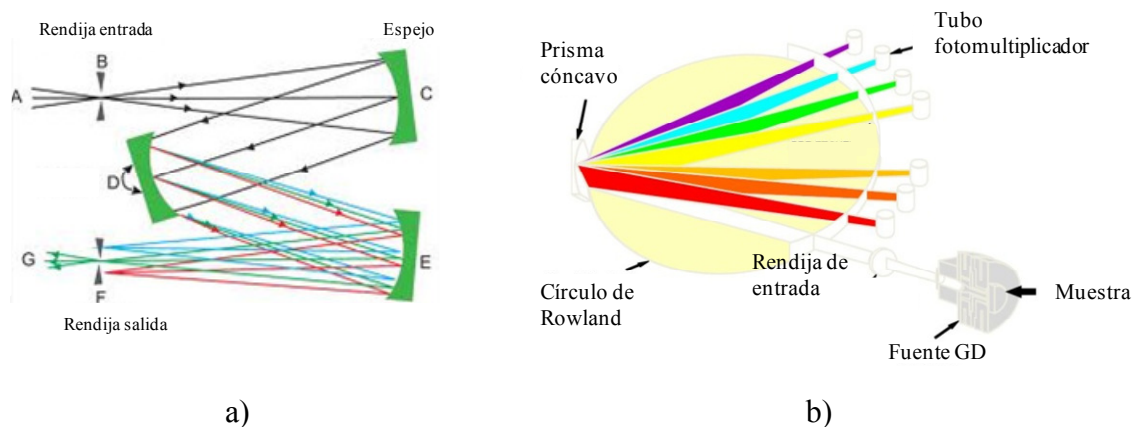


Figura 31. a) Esquema de un monocromador diseño Czerny-Turner. b) Esquema del policromador diseño Paschen-Runge.

En el monocromador Czerny-Turner, para cada posición de la red de difracción se focalizan los fotones con una determinada longitud de onda en la rendija de salida.

En el policromador Paschen-Runge las diferentes longitudes de onda se focalizan en diferentes posiciones del círculo de Rowland. La detección simultánea se consigue situando una rendija de salida y un tubo fotomultiplicador sobre el círculo de Rowland en las posiciones correspondientes a cada una de las longitudes de onda deseadas.

### *B.2.4.1.2 Detectores en espectrometría óptica.*

Los fotodetectores permiten transformar una señal incidente de naturaleza óptica en una señal eléctrica. Los requisitos requeridos por el fotodetector son:

- Alta sensibilidad o sea máxima capacidad de absorber la radiación incidente.
- Elevada velocidad de respuesta para poder detectar correctamente impulsos luminosos muy estrechos.

Aunque existen varios tipos de sistemas que pueden ser utilizados para medir la luz emitida por la descarga luminiscente, se pueden distinguir dos grandes grupos: los detectores de estado sólido y los detectores fotoemisivos. Los más representativos del primer grupo son los fotodiodos tipo p-n y tipo p-i-n, fotodiodos de avalancha y detectores de acoplamiento de carga, y se basan en el empleo de semiconductores en los que la absorción de un fotón es capaz de generar un par electrón-hueco. Entre los detectores fotoemisivos destaca el tubo fotomultiplicador (PMT), cuyo funcionamiento se basa en la generación de una cascada de electrones a partir de la incidencia de un fotón sobre el fotocátodo. Este detector ha sido utilizado en la presente Tesis Doctoral.

El PMT, cuyo diseño típico viene representado en la Figura 32, está formado por un fotocátodo y una serie de dínodos. Como se mencionó anteriormente, al incidir la radiación en la superficie del fotocátodo se produce la emisión de electrones (fotoelectrones). Los fotoelectrones generados son acelerados hacia el primer dínodo, que se mantiene a un potencial más positivo que el cátodo, y al incidir sobre éste cada fotoelectrón origina la emisión de electrones adicionales. Este proceso se repite varias veces originando  $10^6$  y  $10^7$  electrones por cada fotón incidente. Finalmente, esta cascada de electrones se recoge en un ánodo donde se mide la corriente eléctrica resultante.

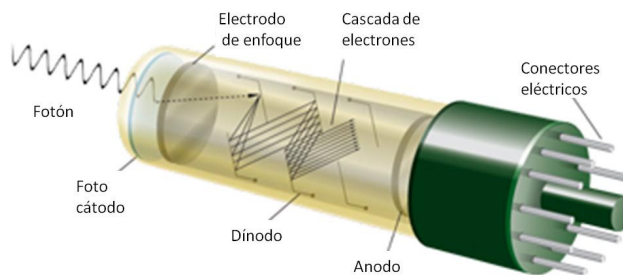


Figura 32. Disposición de los dínodos en el interior del PMT.

**B.2.4.2 GD acoplada a Espectrometría de Masas (GD-MS).**

La espectrometría de masas se ha convertido actualmente en uno de los métodos de detección más potentes y versátiles. Su función básica consiste en separa iones de acuerdo a su relación masa/carga ( $m/z$ ), y se utiliza para analizar moléculas y/o átomos que han sido previamente ionizados. Consta de diferentes componentes fundamentales que incluyen: la interfase de extracción, la óptica de iones, el analizador de masas y el detector de iones. La Figura 33 muestra un esquema general de los componentes de una GD acoplada a un espectrómetro de masas.

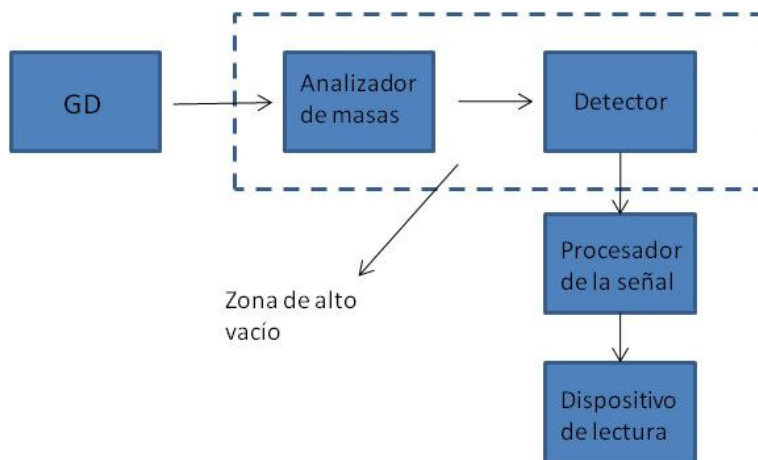


Figura 33. Esquema general de los componentes de un sistema GD-MS.

Como analizadores de masas, caben destacar el analizador de cuadrupolo, el de trampa iónica de cuadrupolo, el de sector magnético, los de doble enfoque y el de tiempo de vuelo (TOF). Se describirá este último por ser empleado en la presente Tesis Doctoral. En cuanto a detectores los más corrientes corresponden al multiplicador de electrones de dínodos discretos, a la copa de Faraday, a los dínodos discretos de doble etapa y a la placa microcanal (MCP), siendo esta última descrita ser empleada en la presente Tesis Doctoral.

Entre las propiedades más significativas que hacen de la espectrometría de masas una buena alternativa a la espectrometría óptica destacan<sup>79</sup>:

- Su elevada sensibilidad, hasta dos órdenes de magnitud superior a la espectrometría de emisión.
- Su capacidad en proporcionar información isotópica de todos los elementos de la muestra.

#### *B.2.4.2.1 Analizador de tiempo de vuelo.*

Este analizador de masas se basa en el principio de “dispersión temporal”<sup>82</sup>. Su mayor ventaja radica en su capacidad de muestrear simultáneamente los iones generados en el plasma en un instante dado, lo que lo hace ideal para la determinación multi-elemental de señales rápidas transitorias y la medida de relaciones isotópicas que requieren una alta precisión. El principio fundamental del analizador TOF reside en poder separar los iones producidos en la fuente de ionización en función de sus relaciones m/z. Dichos iones, acelerados por un impulso eléctrico (típicamente entre  $10^3$  -  $10^4$  V), llegan a la entrada del analizador TOF, donde no se aplica ninguna fuerza, idealmente con la misma energía cinética ( $E_c$ ). La  $E_c$  de un ion viene determinada por las ecuaciones 6 y 7:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$E_c = Z * e * V \quad \text{Ecuación 7}$$

donde  $m$  es la masa del ión,  $v$  la velocidad del ión,  $Z$  el número de cargas del ion,  $e$  la unidad fundamental de carga, que es igual a la carga del electrón ( $1,6022 \times 10^{-19}$  Culombios, C) y  $V$  el potencial de aceleración en voltios (V). Por lo tanto, según las ecuaciones 5 y 6, el cuadrado de las velocidades ( $v^2$ ) variará de modo inverso a la relación m/z y, para una misma carga, los iones ligeros llegarán antes al detector que los pesados.

Así pues, en el analizador TOF todos los iones son acelerados simultáneamente hacia el espectrómetro de masas, obteniéndose un espectro completo de masas en cada pulso de extracción, sin tener que variar ningún componente móvil, campo magnético o eléctrico, evitando las limitaciones de analizadores de masas tipo cuadrupolo o sector magnético.

Existen básicamente dos geometrías para introducir los iones en el TOF: la axial y la ortogonal<sup>83,84</sup>. Mientras que en la geometría axial el tubo de vuelo se coloca de forma coaxial con el haz de iones procedente de la fuente, en la disposición ortogonal el haz de iones se encuentra formando un ángulo recto respecto del tubo de vuelo (Figura 34). Esta geometría ortogonal presenta como ventaja respecto a la configuración axial que reduce la distribución de la velocidad de propagación en la dirección del tubo de vuelo, por lo que cabe esperar una mejor resolución de masas.

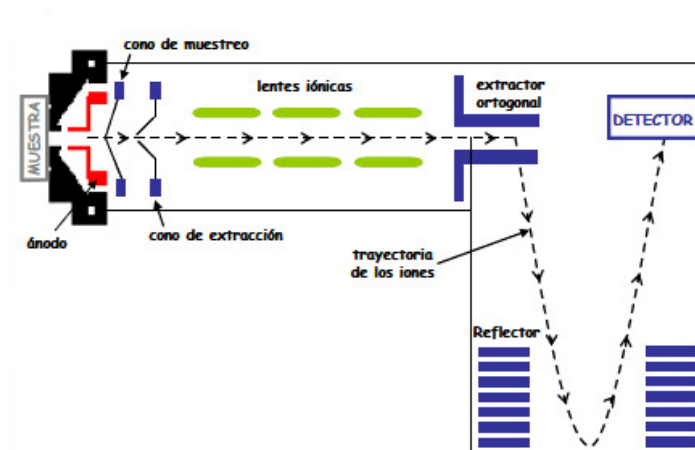


Figura 34. Esquema de un analizador tipo tiempo de vuelo con geometría ortogonal acoplado a una GD.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha desarrollado una cámara GD que ha sido acoplada a un TOF ortogonal (Leco modelo Renaissance). Este sistema ha dado lugar al desarrollo de varias Tesis Doctorales<sup>85,86</sup> demostrando el gran potencial y capacidad de la configuración GD-TOFMS para el análisis elemental de materiales conductores, semi-conductores y aislantes tanto de materiales homogéneos como con recubrimientos.

#### B.2.4.2.2 Detector tipo placa microcanal.

Una vez separados los iones según su relación  $m/z$ , los sistemas de detección permiten cuantificar el número de iones que emergen del analizador de masas. Los detectores deben satisfacer idealmente las propiedades siguientes: larga duración, requisitos de vacío no muy severos y una mínima discriminación de masas.

La MCP es un multiplicador de iones secundarios que detecta y amplifica en dos dimensiones. Consiste en una cadena de multiplicadores de electrones en miniatura ( $10^4$  -  $10^7$ ) colocados en paralelo. Cada canal actúa como un multiplicador de electrones de

modo que, cuando una partícula individual (ion, electrón, fotón) alcanza uno de estos canales en la pared del mismo se genera un electrón que es acelerado y multiplicado por acción de un campo eléctrico a lo largo del tubo (Figura 35). Puesto que este tipo de detector no es únicamente sensible a electrones sino que también permite la detección de iones, luz ultravioleta, rayos X y  $\gamma$ , su rango de aplicaciones es amplio.

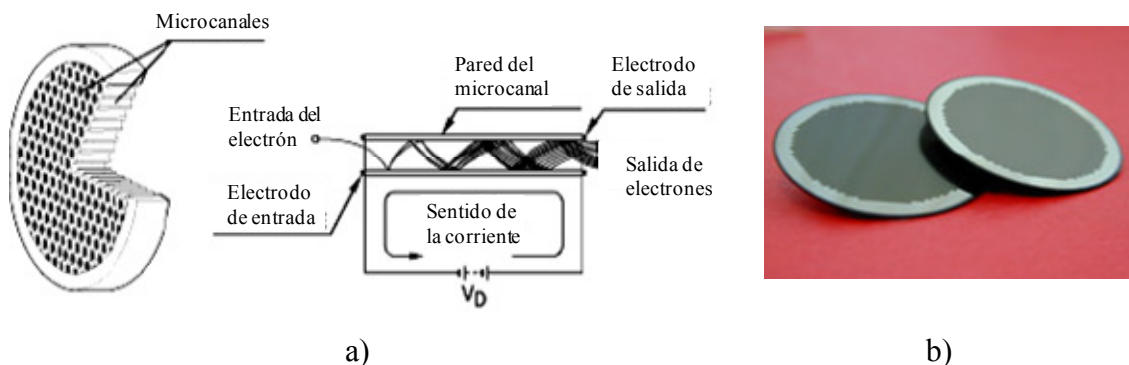


Figura 35. a) Esquema de una placa microcanal y modo de funcionamiento de los canales, b) foto de dos placas microcanal.

Los detectores MCP más modernos consisten en dos placas microcanal colocadas en paralelo y cuyos canales se colocan formando un ángulo de  $90^\circ$ . Con esta configuración se observa que, para un voltaje dado, se consigue mayor ganancia.

## B.2.5 Aplicaciones analíticas de la GD.

La GD es una técnica comúnmente utilizada hoy en día para el análisis de muestras homogéneas o con recubrimientos en estado sólido, líquido o gaseoso.

### B.2.5.1 Análisis directo de sólidos.

Esta es la aplicación más común de las descargas luminiscentes hoy en día. La posibilidad de abarcar un amplio intervalo de concentraciones en los calibrados, así como de llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices, confirma el éxito de esta técnica como técnica de análisis directo de sólidos, tanto para el análisis global como para el análisis de perfiles de concentración en profundidad.

#### B.2.5.1.1 Análisis de muestras homogéneas.

Fue la primera aplicación analítica de las descargas luminiscentes y consiste en la determinación de los distintos elementos que componen una muestra sólida y homogénea. Hasta la fecha, un amplio abanico de materiales ha sido analizado como,

por ejemplo, aceros<sup>87</sup>, aleaciones metálicas<sup>88</sup>, semiconductores<sup>89</sup>, vidrios<sup>90</sup>, cerámicas<sup>91</sup>, polímeros<sup>92</sup>, etc., mostrando el gran potencial de las GDs.

#### *B.2.5.1.2 Análisis de muestras con recubrimientos.*

La posibilidad de estudiar la variación de la composición de un material en función de su distancia a la superficie con una GD, viene dada por la facilidad con que se eliminan las capas de la superficie a analizar de forma controlada por el proceso de *sputtering*. En los últimos años una gran variedad de recubrimientos, con espesores micrométricos y nanométricos, depositados sobre sustratos conductores y aislantes han sido analizados. A modo de ejemplo se pueden señalar los trabajos realizados sobre recubrimientos micrométricos de zinc y aleaciones de zinc depositados sobre acero al carbono<sup>93,94</sup>, de capas nanométricas compuestas por metales<sup>95</sup>, nitruros<sup>96</sup>, óxidos<sup>97</sup>, así como la detección prácticamente “atómica”<sup>98</sup>.

#### *B.2.5.1.3 Análisis de TFSC.*

En el apartado B.1.4.5.2, se han descrito las principales técnicas espectrométricas que se están empleando para el análisis de TFSC con los objetivos de determinación de impurezas, de evaluación de procesos de difusión, así como de cuantificación en profundidad. En el presente apartado se pretende describir los avances realizados para el análisis de capa fina que entran en la elaboración de TFSC mediante las técnicas espectrométricas empleadas en la presente Tesis Doctoral, a saber las GD-OES y GD-TOFMS.

Hasta la fecha pocos trabajos han sido publicados involucrando las técnicas de descarga luminiscente para el análisis de TFSC. En 2001, De Silva y colaboradores<sup>99</sup> realizan un estudio cualitativo, mediante GD-OES, de un compuesto CIS depositado sobre un sustrato de Ti. Determinan una difusión del Cu dentro del sustrato de Ti cuando se aplican temperaturas de recocido mayores de 350 °C. En 2004, Delsol y colaboradores<sup>46</sup> analizan una estructura CIGS depositada sobre un contacto de Mo por GD-OES. Observan una distribución heterogénea de los elementos a lo largo del compuesto CIGS: en superficie se observa un exceso de S y ausencia de Cu lo cual podría provocar una fase de InS tipo n. Por otro lado, se encuentra una acumulación de Ga en la interfase con el Mo, lo cual podría provocar una fase GaSe tipo p. Finalmente, Pisonero y colaboradores<sup>100</sup> han cuantificado el B contenido en una oblea de Si dopada

tipo p mediante GD-TOFMS en modo de radiofrecuencia pulsada. Dicha cuantificación ha sido contrastada por una cuantificación realizada por SIMS y, como se puede observar en la Figura 36, resultados similares han sido obtenidos.

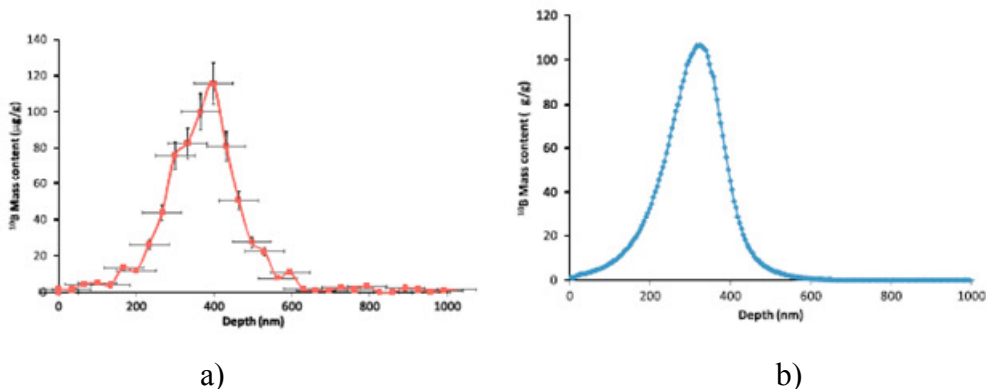


Figura 36. Cuantificación del B contenido en una oblea de Si por a) RF-GD-TOFMS en modo pulsado, b) SIMS<sup>100</sup>.

Por lo tanto, es importante reseñar que, hasta la fecha, muy pocas investigaciones han sido realizadas sobre TFSC mediante uso de GD-OES y GD-TOFMS y que el modo de generación por radiofrecuencia pulsada está prácticamente sin explorar. Además, no existe experiencia previa en análisis cualitativos y cuantitativos de TFSC basadas en a-Si:H bien sea de capas individuales como de células completas, tema de la presente Tesis Doctoral

#### **B.2.5.2 Análisis de disoluciones.**

Aunque las descargas luminiscentes son particularmente adecuadas para el análisis de sólidos, también se ha investigado su aplicabilidad para el análisis de muestras líquidas. En este caso es necesario eliminar el disolvente antes de introducir la muestra en la GD. Se han descrito fundamentalmente tres formas de introducir disoluciones en la cámara de descarga:

- Secar en una primera etapa las disoluciones en un cátodo metálico y trabajar después con él como si se tratase de un sólido<sup>101</sup>.
- Hacer evolucionar el elemento hacia la forma de gas o vapor (por procedimientos químicos, electroquímicos, etc.) para, a continuación, introducirlo en la descarga<sup>102</sup>.
- Utilizar sistemas de nebulización y desolvatación potentes que permitan eliminar residuos de vapor.



### B.2.5.3 *Análisis de muestras gaseosas.*

Las GDs son plasmas caracterizados porque no poseen un equilibrio térmico local, de modo que la temperatura cinética del gas plasmógeno es baja (lo que produce bajas emisiones de fondo) pero las temperaturas de excitación electrónicas son altas. Estas propiedades convierten a la GD es un plasma muy interesante para el análisis de muestras en fase gas.

Referente al análisis de muestras gaseosas, merece especial atención el empleo de las GD como detectores en cromatografía de gases, por ejemplo, para realizar estudios de especiación metálica o para el análisis de compuestos orgánicos halogenados<sup>103</sup>.

## B.2.6 Proceso de análisis de recubrimientos.

### B.2.6.1 *Análisis cualitativo.*

Un análisis cualitativo (Intensidad de la señal vs Tiempo de arrancado) proporciona información sobre la distribución de los distintos elementos a medida que se profundiza en la muestra. La realización de este tipo de análisis presenta unos requerimientos que lo diferencian del análisis de muestras homogéneas y le da una identidad propia:

**Cráter realizado en la muestra.** La forma en que se arrancan los átomos a la muestra es determinante en la calidad de los análisis. La erosión producida debe dar lugar a un cráter de forma cilíndrica con su base lo más plana posible, cuya profundidad aumenta a medida que incrementa el tiempo de análisis (Figura 37).

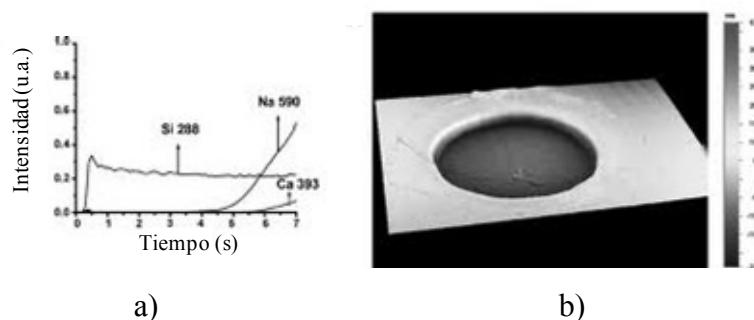


Figura 37. a) *Análisis cualitativo de una capa de SiO<sub>2</sub> sobre vidrio, b) Forma del cráter<sup>104</sup>.*

De esta forma se garantiza que los átomos que se arrancan en cada instante de tiempo corresponden a la misma capa de la muestra y que en el plasma no se mezclan átomos procedentes de diferentes profundidades. La forma de este cráter depende de las condiciones de la descarga. Así, por ejemplo, éste va a variar de cóncavo a convexo cuando el voltaje aumenta o la presión disminuye en modo continuo. Otro parámetro que modifica de manera significativa la forma del cráter es la introducción, conjuntamente al Ar, de otro gas (p.e. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.)<sup>105</sup>.

**Cambio de la matriz a medida que se profundiza en la muestra.** Los perfiles cualitativos no se pueden obtener con valores constantes de los parámetros de operación; a medida que se profundiza en la muestra y la matriz va variando, uno de los parámetros (presión, voltaje o corriente) cambia. Este hecho modifica la velocidad de arrancado de la muestra y, por tanto, en el perfil cualitativo se observarán cambios en las intensidades de las líneas detectadas que pueden deberse a alteraciones en la descarga.

### ***B.2.6.2 Análisis cuantitativo: método de calibración multi-matriz.***

Un análisis cuantitativo proporciona información de la concentración de los elementos en función de la profundidad. Como ya se ha mencionado anteriormente, la cuantificación de materiales con recubrimientos conlleva una serie de dificultades debido, principalmente, a la presencia de diferentes matrices en el mismo sólido, lo que da lugar a cambios en la velocidades de arrancado dentro de un mismo análisis.

Actualmente ya se dispone de normas ISO que establecen el procedimiento que debe ser seguido para cuantificar un material conductor<sup>106,107</sup>. El método de cuantificación se basa en el concepto de eficiencia de emisión (R) constante, que se define como la cantidad de luz emitida por unidad de masa arrancada de un elemento.

Experimentalmente, la intensidad de emisión de una determinada línea espectral analítica, en una descarga luminiscente, es directamente proporcional al producto de la concentración del elemento (C) en el sólido por la velocidad de arrancado (Q) de los átomos del mismo, y en definitiva, al número de átomos por unidad de tiempo presentes en el plasma. De esta forma, si las condiciones de excitación se mantienen constantes, la relación entre la intensidad de emisión y la masa del analito arrancada por unidad de tiempo o, lo que es lo mismo, la eficiencia de emisión, permanecerá constante.

Este método de cuantificación se basa en la consideración de que la eficiencia de emisión, para unas condiciones de análisis fijadas es independiente de la matriz de la muestra. Este supuesto es, hoy en día, aceptado<sup>108</sup> al menos para el caso de muestras conductoras.

El proceso de obtención del perfil cuantitativo a partir del cualitativo requiere el cambio de Intensidad por Concentración y Tiempo de arrancado por Profundidad. Debido a la existencia de diferentes matrices tenemos la ecuación de partida siguiente:

$$I_{nbs} = C_{nbs} * Q_{bs} * R_n \quad \text{Ecuación 8}$$

donde  $I_{nbs}$  es la intensidad del elemento  $n$  en la capa  $b$  de la muestra  $s$ ,  $C_{nbs}$  la concentración,  $Q_{bs}$  la velocidad de arrancado o *sputtering* y  $R_n$  la eficiencia de emisión.

En una primera etapa el perfil cualitativo ofrece información sobre los elementos que componen el material. Utilizando esta información se selecciona un grupo de materiales de referencia certificados homogéneos con un amplio rango de concentraciones en los elementos a cuantificar. Al poseer la muestra a cuantificar diversas capas (o matrices), los patrones de calibración seleccionados también estarán formados por diferentes matrices.

Una vez seleccionado el grupo de materiales certificados se lleva a cabo la calibración. En este caso, al utilizar patrones con diversas matrices se deben corregir las variaciones existentes entre las diferentes velocidades de arrancado. Por ello, en el eje de abscisas de la recta de calibración se añade el término  $Q_A$  (velocidad de arrancado del patrón de calibración A). Teniendo en cuenta la ecuación 8, la eficiencia de emisión es la pendiente de la recta de calibrado. Esta calibración se conoce como calibración multi-matriz.

Utilizando esta calibración se procede a la cuantificación del perfil cualitativo obtenido bajo las mismas condiciones de trabajo (voltaje y corriente eléctrica en dc, presión y potencia en rf) que se utilizaron para la calibración.

Para ello se siguen los siguientes pasos:

- **Intensidad** → **Concentración**

a) Se determina la masa extraída ( $m_n$ ) de un elemento  $n$  en un cierto intervalo de tiempo  $\Delta t$  como:

$$m_n(\Delta t) = I_{neta} * \Delta t * R_n^{-1} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde  $R_n$  es la eficiencia de emisión del elemento  $n$  obtenida de las calibraciones y  $I_{neta}$  la intensidad neta determinada para el elemento  $n$ .

La masa total arrancada ( $M$ ) en este intervalo de tiempo será la suma de las masas extraídas para todos los elementos analizados en ese intervalo:

$$M(\Delta t) = \sum_n m_n(\Delta t) \quad \text{Ecuación 10}$$

b) La concentración ( $C_n$ ) de cada elemento  $n$  en cada intervalo temporal será:

$$C_n(\Delta t) = \frac{m_n(\Delta t)}{M(\Delta t)} * 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

- **Tiempo** → **Profundidad**

c) Para calcular la profundidad asociada a cada instante de tiempo se utiliza la densidad de cada elemento. Por lo tanto, se puede determinar el volumen extraído en cada instante de tiempo como:

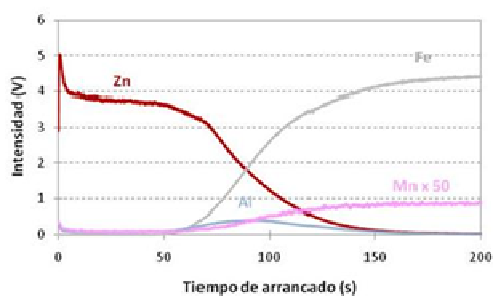
$$V(\Delta t) = \sum_n \frac{m_n(\Delta t)}{\rho_n} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde  $\rho_n$  es la densidad de cada elemento presente en el intervalo de tiempo.

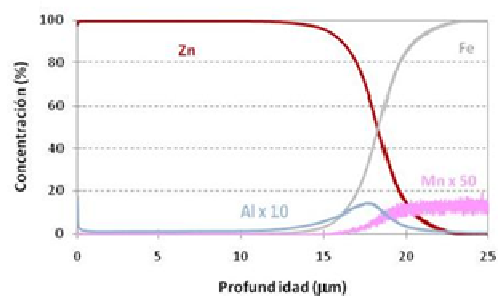
d) Se considera la forma cilíndrica de dicho volumen arrancado, con una base igual a la de un círculo de radio ( $r$ ) igual al del ánodo, obteniéndose la altura de dicho cilindro, o, lo que es lo mismo, la profundidad del cráter en cada instante de tiempo:

$$\text{Profundidad}(\Delta t) = \frac{V(\Delta t)}{\pi * r^2} \quad \text{Ecuación 13}$$

De esta forma, para cada instante de tiempo se obtienen la concentración para cada elemento y la profundidad, pudiéndose así establecer el perfil cuantitativo. La Figura 38 muestra dos perfiles de un acero galvanizado realizados en la presente Tesis Doctoral y como el método de cuantificación multi-matriz permite pasar de un perfil cualitativo (Figura 38a) a un perfil cuantitativo (Figura 38b).



a)



b)

Figura 38. Perfiles en profundidad de una muestra de acero galvanizado. a) Perfil cualitativo, b) Perfil cuantitativo.

### B.3 Referencias.

- 
- <sup>1</sup> J. Conti, P. Holtberg, International Energy Outlook 2011, U.S. Energy Information Administration, Washington, 2011.
- <sup>2</sup> F. Birol, World Energy Outlook 2011, International Energy Agency, 2011.
- <sup>3</sup> Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, 2009.
- <sup>4</sup> C. Wolfsegger, J. Stierstorfer, Solar Generation IV Electricidad Solar para más de mil millones de personas y dos millones de puestos de trabajo en 2020, Ed. C.Aubrey, 2007.
- <sup>5</sup> Global Market Outlook for Photovoltaics until 2015 – European Photovoltaic Industry Association EPIA, 2011.
- <sup>6</sup> Market report 2011 – European Photovoltaic Industry Association EPIA.
- <sup>7</sup> A.T. Kearney, Set for 2020. Solar photovoltaic electricity: a mainstream power source in Europe by 2020. European Photovoltaic Industry Association EPIA, 2009.
- <sup>8</sup> K. Yamamoto, A. Nakajima, M. Yoshimi, T. Sawada, S. Fukuda, T. Suezaki, et al., A thin film silicon solar cell and module, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **13**, 2005, 489-494.
- <sup>9</sup> T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy*, 2011, **85**, 1580-1608.
- <sup>10</sup> J. Cárabe, J.J. Gandía, Thin film silicon solar cells, *Opto-Electronics Rev.*, 2004, **12**, 1-6.
- <sup>11</sup> T. Markvart, L. Castañer, Solar Cells: Materials Manufacture and Operation, Capítulo II-C, Eds. Elsevier, UK, 2005.
- <sup>12</sup> L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, M.D. Noce, P.D. Veneri, A Scognamiglio and C Privato, Thin film silicon photovoltaics: Architectural perspectives and technological issues, *Applied Energy*, 2009, **86**, 1836-1844.
- <sup>13</sup> L. El Charr, L.A. Iamont, N. El Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 2165-2175.
- <sup>14</sup> M.A. Green, Thin film solar cells.: review of materials, technologies and commercial status, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, **18**, S15-S19.
- <sup>15</sup> R.E.I. Schropp, M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology, Capítulo 3, Eds Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
- <sup>16</sup> B. Fernández, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers - A review, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **679**, 7-16
- <sup>17</sup> A.B. Tolstoguzov, Multilayer thin-film coatings based on chromium nitride and aluminum nitride: Comparative depth profiling by secondary ion mass spectrometry and glow-discharge optical emission spectrometry, *J. Anal. Chem.*, 2010, **65**, 1370-1376.

- 
- <sup>18</sup> R. Escobar-Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**, 494-505.
- <sup>19</sup> R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J. M. Costa and A. Sanz-Medel, Present and future of glow discharge - Time of flight mass spectrometry in analytical chemistry, *Spectrochim. Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, **66**, 399-412.
- <sup>20</sup> R. Winchester, R. Payling, Radio-frequency glow discharge spectrometry – A critical review, *Spectrochim. Acta, PartB: Atomic Spectroscopy*, 2004, **59**, 607-666.
- <sup>21</sup> Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, Pulsed glow discharges for analytical applications, *Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**, 623-641.
- <sup>22</sup> D. Alberts, B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 776-783.
- <sup>23</sup> A.J. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications, Capítulo IB-1, Second Editions, Eds Academic Press, USA, 2012.
- <sup>24</sup> A.J. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications, Capítulo IC-1, Second Editions, Eds Academic Press, USA, 2012.
- <sup>25</sup> U.S. Department of Energy, Advanced Research Projects Agency-Energy, \$1/W Photovoltaic systems: white paper to explore. A grand challenge for electricity from solar 2010, 2010.
- <sup>26</sup> M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 37), *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*, 2011, **19**, 84-92.
- <sup>27</sup> G. Hashmi, K. Miettunen, T. Peltola, J. Halme, I. Asghar, K. Aitola, M. Toivola, P. Lund Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 3717-3732.
- <sup>28</sup> A. Hadipour, B. de Boer, P.W.M Blom, Organic tandem and multi-junction solar cells, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 169-181.
- <sup>29</sup> X.J. Hao, E-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, M.A. Green, Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solarcells *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**, 273-279.
- <sup>30</sup> S. Emin, S.P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, Colloidal quantum dot solar cells, *Solar Energy*, 2011, **85**, 1264-1282.
- <sup>31</sup> J.D. Olson, Y.W. Rodriguez, L.D. Yang, G.B. Alers, S.A. Carter, CdTe Schottky diodes from colloidal nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 242103.
- <sup>32</sup> M.A. Green, Advances in Solar Energy An Annual Review of Research and Development, 187-214, Ed. D.Y. Goswami, New York, 2003.

- 
- <sup>33</sup> H. Fritzsche, Development in understanding and controlling the Staebler-Wronsky effect in a-Si:H, *Annual Review of Materials Research*, 2001, **31**, 47-79.
- <sup>34</sup> J. Yang, A. Banerjee, S. Guha, High quality amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **78**, 329-347.
- <sup>35</sup> D.E. Carlson, C.R. Wronski, Amorphous Silicon Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**, 671-673.
- <sup>36</sup> D.E. Carlson, Recent developments in amorphous silicon solar cells, *Solar Energy Materials*, 1980, **3**, 503-518.
- <sup>37</sup> J. Yang, S. Guha, Status and future perspective of a-Si:H, a-SiGe:H and nc-Si:H thin film photovoltaic technology, *Thin Film Solar Technology*, Proceeding SPIE Digital Library, vol. 7409, 2009.
- <sup>38</sup> J. Meier, S. Dubail, R. Flückiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, Intrinsic microcrystalline silicon (mc-Si:H). A promising new thin film solar cell material. *Proceedings of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (IEEE, New-York, USA) 1994, 409-412.
- <sup>39</sup> S. Franz, M. Lohr, Photovoltaic thin film guidebook 2009, *EuPD research*.
- <sup>40</sup> A. Jäger-Waldau, PV status report 2011, *Joint Research Center – Institute for Energy*, EUR 24807 EN, 24-25.
- <sup>41</sup> CETICA: La Ciudad Eco-Tecno-Lógica, industrialización en base acero para un hábitat urbano más sostenible, Convocatoria CENIT, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007-2010.
- <sup>42</sup> FLEXCELLENCE: Roll-to-roll technology for the production of high-efficiency low cost thin film silicon photovoltaic modules, FP6-SUSTDEV, 2005-2008.
- <sup>43</sup> J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solid*, 1966, **15**, 627–637.
- <sup>44</sup> C.L. Perkins, B. Egaas, I. Repins, B. To, Quantitative analysis of graded  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films by AES, ICP-OES and EPMA, *Applied Surface Science*, 2010, **257**, 878-886.
- <sup>45</sup> M. Danilson, M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustock, J. Raudoja, XPS study of CZTSSe monograin powder, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 7407-7411.
- <sup>46</sup> T. Delsol, A.P. Samantilleke, N.B. Chaure, P.H. Gardiner, M. Simmonds, I.M. Dharmadasa, Experimental study of graded bandgap  $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$  thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **82**, 582-599.
- <sup>47</sup> B. Canava, I. Gerard, J.F. Guillemoles, D. Lincot, A. Etcheberry, Cadmium sulfide/indium phosphide as a model system for understanding indium related chemical reactivity at CIGS/CdS interface: XPS and ex situ luminescence investigations, *Thin Solid Films*, 2005, **480-481**, 230-235.



- 
- <sup>48</sup> S. Sheng, H. Hao, H. Diao, X. Zeng, Y. Xu, X. Liao, T. L. Monchesky, XPS depth profiling study of n/TCO interfaces for p-i-n amorphous silicon solar cells, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 1677-1682.
- <sup>49</sup> B.C Johnson, P. Caradonna, J.C. McCallum, Dopant Enhanced H Diffusion in Amorphous silicon and its effect on the kinetics of solid phase epitaxy, *Materials Science and Engineering B*, 2009, **157**, 6-10.
- <sup>50</sup> T.F Schulze, L. Korte, B. Rech, Impact of a-Si:H hydrogen depth profiles on passivation properties in a-Si:H/c-Si heterojunction, *Thin Solid Films*, 2012, **520**, 4439-4444.
- <sup>51</sup> D. Hrunski, B. Rech, R. Schmitz, A. Mück, O. Pinçon, U. Breuer, W. Beyer, Influence of contaminations on the performance of thin-film silicon solar cells prepared after *in situ* reactor plasma cleaning, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 4639-4644.
- <sup>52</sup> I. Martin-Bragado, N. Zographos, Indirect boron diffusion in amorphous silicon modeled by kinetic Monte Carlo, *Solid-State Electronics*, 2011, **55**, 25-28.
- <sup>53</sup> M. Emziane, K. Durose, D.P. Halliday, N. Romeo, A. Bosio, SIMS depth profiling of CdTe-based solar cells grown on sapphire substrates, *Thin Solid Films*, 2006, **511-512**, 66-70.
- <sup>54</sup> O. Koudriavtseva, A. Morales-Acevedo, Y. Kudriavtsev, S. Gallardo, R. Asomoza, R. Mendoza-Perez, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, SIMS depth profiling analysis of halogens in CdTe/CdS/TSO solar cells using Cs<sub>2</sub>M<sup>+</sup> cluster ions, *Applied Surface Science*, 2008, **255**, 1423-1426.
- <sup>55</sup> M. Bodegard, K. Granath, L. Stolt, A. Rockett, The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1999, **58**, 199-208.
- <sup>56</sup> G. Bilger, P.O. Grabitz, A. Strohm, Copper-indium-gallium-diselenide/molybdenum layers analysed by corrected SIMS depth profiles, *Applied Surface Science*, 2004, **231-232**, 804-807.
- <sup>57</sup> W.K. Batchelor, M.E. Beck, R. Huntington, I.L. Repins, A. Rockett, W.N. Shafarman, F.S. Hasoon, and J.S. Britt, Substrate and back contact effects in CIGS devices on steel foil, *Conference Record of the 29th Photovoltaics Specialists Conference*, (IEEE New Orleans, U.S.A), 2002, 716-719.
- <sup>58</sup> J.G.M. Van Berkum, M.J.P Hopstaken, J.H.M. Snijders, Y. Tamminga, F.N. Cubaynes, Quantitative depth profiling of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> layers on Si, *Applied Surface Science*, 2003, **203-204**, 414-417.
- <sup>59</sup> R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, G.A. Langer, Depth profiling analysis of solar cells by secondary neutral mass spectrometry using conductive mesh, *Vacuum*, 2012, **86**, 721-723.
- <sup>60</sup> G. Gamez, S.J. Ray, F. J. Andrade, M.R. Webb, G.M. Hieftje, Development of a Pulsed Radio Frequency Glow Discharge for Three-Dimensional Elemental Surface Imaging. 1. Application to Biopolymer Analysis, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 1317-1326.

- 
- <sup>61</sup> M. Van Straaten, *Analytical Glow Discharge Mass Spectrometry: Physical Aspects and Applications*, Tesis Doctoral, Universidad de Amberes, Bélgica, 1993.
- <sup>62</sup> L. Paksy, J.J. Lakatos, *Spectrochim. Acta Part B*, Effect of axial injection of argon on conventional spectrochemical excitation sources at atmospheric pressure—I: Behaviour of line intensities and their profiles under various experimental conditions 1983, **38**, 1099-1114.
- <sup>63</sup> L. Radermacher, H.E. Berke, *Spectrochim. Acta Part B*, Relation between neutral particle fraction and charge distribution of ions in a vacuum arc discharge, 1982, **37**, 769-772.
- <sup>64</sup> B.N. Chapman, *Glow Discharge Processes: sputtering and plasma etching*, Eds. Wiley-Interscience, USA 1980.
- <sup>65</sup> R. Payling, Boumans' equation revisited. Part I: Characteristics of the glow discharge lamp *Surf. Interface Anal.*, 1994, **21**, 785-790.
- <sup>66</sup> F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken, *Inorganic Mass Spectrometry*, Eds Wiley, USA, 1988.
- <sup>67</sup> A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. Van der Mullen, Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 609-658.
- <sup>68</sup> M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, T. Nelis, K. Fuhrer, M. Gonin, Pulsed r.f.-glow-discharge time-of-flight mass spectrometry for fast surface and interface analysis of conductive and non-conductive materials, *Surf. Interface Anal.* 2006, **38**, 292-295.
- <sup>69</sup> R. Payling, D. Jones, A. Bengtson, *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, Eds. Wiley & Sons, UK, 1997.
- <sup>70</sup> L. Li, J. Robertson-Honecker, V. Vaghela, F.L. King, Electronic perturbation investigations into excitation and ionization in the millisecond pulsed glow discharge plasma, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **61**, 722-731.
- <sup>71</sup> A. Martín, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Microsecond pulsed versus direct current glow discharge as ion sources for analytical glow discharge-time of flight mass spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1179-1183.
- <sup>72</sup> W.W. Harrison, C.L. Yang, E. Oxley, Pulsed glow discharge: temporal resolution in analytical spectroscopy, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 480A-487A.
- <sup>73</sup> D. Alberts, P. Horvath, Th. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, Time-resolved measurement of emission profiles in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy: Investigation of the pre-peak, *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**, 533-541.
- <sup>74</sup> R.E. Steiner, C.L. Lewis, V. Majidi, Consideration of a millisecond pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer for concurrent elemental and molecular analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1537-1541.
- <sup>75</sup> E.P. Hastings, W.W. Harrison, Reactive glow discharges: comparison of steady-state versus pulsed operation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1268-1274.

- 
- <sup>76</sup> C.L. Lewis, E.S. Oxley, C.K. Pan, R.E. Steiner, F.L. King, Determination of  $^{40}\text{Ca}^+$  in the presence of  $^{40}\text{Ar}^+$ : An illustration of the utility of time-gated detection in pulsed glow discharge mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 230-234.
- <sup>77</sup> R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy, Capítulo 2, Ed. Wiley & Sons, UK, 2003.
- <sup>78</sup> W. Grimm, Eine neue glimmentladungslampe für die optische emissionsspektralanalyse, *Spectrochim. Acta Part B*, 1968, **23**, 443-454.
- <sup>79</sup> V. Hoffmann, M. Kasik, P.K. Robinson, C. Venzago, Glow discharge mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 173-188.
- <sup>80</sup> M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma, A. Pundt, R. Kircheim, H. Romanus, P. Schaaf, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry for Accurate and Well Resolved Analysis of Coatings and Thin Films, *Thin Solid Films*, 2011, **520**, 1660-1667.
- <sup>81</sup> B. Fernández, A. Martín, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, In-depth profile analysis of thin films deposited on non-conducting glasses by radiofrequency glow-discharge-optical emission spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **384**, 876-886.
- <sup>82</sup> R.J. Cotter, Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and applications in Biological Research, *American Chemical Society*, USA, 1997.
- <sup>83</sup> X.D. Tian, H. Emteborg, F.C. Adams, Analytical performance of axial inductively coupled plasma time of Flight mass spectrometry (ICP-TOFMS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1807-1814.
- <sup>84</sup> R.E. Sturgeon, J.W.H. Lan, A. Saint, Analytical characteristics of a commercial ICP orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer (ICP TOFMS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 607-616.
- <sup>85</sup> A. Menéndez Estrada, Descargas luminiscentes acopladas a espectrometría óptica y de masas para el análisis de semiconductores, óxidos y nitruros, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2006.
- <sup>86</sup> C. González Gago, Desarrollo instrumental en descargas luminiscentes con detección por espectrometría de masas. Aplicación al análisis de capas delgadas y heterogeneidades en vidrios, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2011.
- <sup>87</sup> R. Payling, Glow discharge optical emission spectroscopy, *Spectroscopy*, 1998, **13**, 36-44.
- <sup>88</sup> M.R. Winchester, Development of a method for the determination of phosphorus in Cu alloys using radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 235-242.
- <sup>89</sup> A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry for the analysis of metallurgical-grade silicon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 233-235.

- 
- <sup>90</sup> B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry for direct quantitative analysis of glasses, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1039-1044.
- <sup>91</sup> A.I. Saprykin, J.S. Becker, H.J. Dietze, Optimisation of an rf-powered magnetron glow discharge for the trace analysis of glasses and ceramics, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 831-835.
- <sup>92</sup> R.K. Marcus, Direct polymer analysis by radiofrequency glow discharge spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1271-1277.
- <sup>93</sup> A. Bengtson, S. Hånström, E. Lo Piccolo, N. Zacchetti, R. Meilland, H. Hocquaux, Development of a standard method for quantitative depth profile analysis of zinc-based metallic coatings by direct current glow discharge optical emission spectroscopy, *Surf. Interface Anal.*, 1999, **27**, 743-752.
- <sup>94</sup> R.K. Marcus, J.A.C Broekaert, Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy, Capítulo 7, Ed. Wiley & Sons, UK, 2003.
- <sup>95</sup> K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Radiofrequency GDOES: a powerful technique for depth profiling analysis of thin films, *Surf. Interface Anal.*, 2003, **35**, 564-574.
- <sup>96</sup> H.A. Jehn, Homogeneity of multicomponent hard coatings studied by surface analysis depth profiling and model calculation, *Surf. Interface Anal.*, 1998, **26**, 834-840.
- <sup>97</sup> S. Suzuki, K. Suzuki, K. Mizuno, Quantitative GDO analysis of thin films on steels, *Surf. Interface Anal.*, 1994, **22**, 134-138.
- <sup>98</sup> K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 692-695.
- <sup>99</sup> K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyantha, J.K.D.S. Jayanetti, B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. Dharmadasa, Electrodeposition and characterization of CuInSe<sub>2</sub> for applications in thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 2001, **382**, 158-163.
- <sup>100</sup> J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi, A. Sanz-Medel, Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry, *Solid Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**, 1352-1357.
- <sup>101</sup> W.W. Harrison, N.J. Prakash, Trace element analysis of solutions by hollow-cathode excitation, *Anal. Chim. Acta.*, 1970, **49**, 151-159.
- <sup>102</sup> A. Sola-Vazquez, A. Martín, J. Costa-Fernández, J. Ruiz Encinar, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Quantification of bromine in flame-retardant coatings by radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **389**, 683-690.

- <sup>103</sup> C. González Gago, R. Pereiro, N. Bordel, P. Mazón Ramos, A. Tempez, A. Sanz-Medel, Analysis of small bubbles in glass by glow discharge—Time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **652**, 272-277.
- <sup>104</sup> B. Yuksel, E.D. Sam, O.C. Aktas, M. Urgan, A.F. Cakir, Determination of sodium migration in sol-gel deposited titania films on soda-lime glass with r.f. glow discharge optical emission spectroscopy, *Applied Surface Science*, 2009, **255**, 4001-4004.
- <sup>105</sup> B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Investigations of the effect of hydrogen, nitrogen or oxygen on the in-depth profile analysis by radiofrequency argon glow discharge-optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 151-156.
- <sup>106</sup> ISO 14707:2000, Surface Chemical Analysis - Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) – Introduction to use, 2000.
- <sup>107</sup> ISO/TS 15338:2009, Surface chemical analysis. Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) – Introduction to use, 2009.
- <sup>108</sup> ISO 16962:2005, Surface chemical analysis. Analysis of Zn and/or Al – based metallic coatings by glow discharge optical emission spectrometry, 2005.

## **C. EXPERIMENTAL**

## C.1 Instrumentación: Fundación ITMA.

### C.1.1 Deposición física en fase vapor asistida por plasma (PVD).

Actualmente la técnica de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío tipo magnetrón-*sputtering*, es una de las más utilizadas para la deposición de láminas delgadas. Tiene un amplio uso en diversas industrias, como la del automóvil, de semiconductores, en fabricación de sensores, sistemas ópticos, etc. El proceso de *sputtering* consiste en bombardear la superficie del blanco (material) que queremos evaporar con iones de gas procedentes de un plasma (normalmente de Ar). Estos iones son lo suficientemente energéticos como para que al transmitir su energía a los átomos del blanco produzcan su arrancado. Estos átomos arrancados se depositarán sobre un sustrato de manera lenta y controlada, formando los recubrimientos nanométricos.

En la Figura 39 se muestra una imagen del equipo de deposición física en fase vapor tipo magnetrón-*sputtering* suministrado por la empresa Aja International, modelo Orion 8HV (EEUU). En ella se puede ver la cámara de proceso de alto vacío (396 mm de altura x 355 mm de diámetro). La existencia de una cámara de carga permite introducir los sustratos en la cámara de proceso sin perder el vacío.



Figura 39. Imagen del equipo de PVD Aja International, modelo Orion 8HV.

El equipo dispone de tres magnetrones independientes instalados en la cámara de proceso, aunque tiene capacidad para un máximo de cinco. Dos generadores, uno de radiofrecuencia y otro de corriente continua, alimentan los magnetrones, de manera que es posible hacer deposición del material de dos blancos simultáneamente (co-

deposición). El equipo dispone también de una fuente de radiofrecuencia adicional, capaz de aplicar un voltaje *bias* al sustrato, y de un sistema de calefacción por radiación hasta 800 °C mediante lámparas halógenas, compatible con oxígeno.

El tamaño máximo de muestra que se puede introducir en la cámara de carga es de 15 cm de diámetro. El diámetro de los blancos es de 3 pulgadas (7,62 cm), aunque gracias a la configuración confocal de los magnetrones (centrada en el eje de la cámara) y a la rotación motorizada continua (0 - 50 rpm) del sustrato a través de un controlador de velocidad durante el proceso de deposición, es posible realizar recubrimientos de espesor homogéneo en un área máxima de 10 cm x 10 cm, obteniendo una uniformidad de espesor de  $\pm 2,5$  %. Un diseño de chimenea de aislamiento especial evita contaminación cruzada de los materiales de los blancos y permite el ajuste fino del perfil de deposición.

Con este equipo se han realizado los depósitos de los contactos superiores e inferiores de las células solares fotovoltaicas basadas en silicio, a saber recubrimientos de óxido de zinc dopado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 2 % ( $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 - 99,99$  %) y aluminio (99,99 %). Por otro lado, se ha realizado una aleación de 62 % Cu/38 % Zn que se ha utilizado en los desarrollos de un método de cuantificación multi-matriz por rf-GD-OES en modo pulsado de muestras metálicas. Una descripción de la elaboración de las diferentes muestras se recoge en los capítulos 1, 2 y 3 de la parte *Resultados y Discusión*.

### **C.1.2 Deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD).**

La deposición de los recubrimientos con espesores nanométricos de silicio amorfo, que componen la parte fotosensible del dispositivo fotovoltaico, se lleva a cabo mediante la técnica de la deposición química en fase vapor asistida por plasma. En esta técnica, el proceso de deposición ocurre en una cámara de proceso que se encuentra a alto vacío previo ( $< 10^{-7}$  Torr). Se basa en la reacción química que se genera cuando un gas que contiene el elemento que queremos depositar (en el caso del silicio amorfo el gas utilizado es  $\text{SiH}_4$ ) se introduce en un plasma. La energía que posee el plasma produce la descomposición de las moléculas del gas, dejando libres átomos que son los que posteriormente se depositan sobre el sustrato, de manera lenta y controlada, formando el recubrimiento.



Para ello, se ha empleado un equipo PECVD diseñado y fabricado por la empresa Elettrorava, modelo V0714 (Italia). Dicho equipo tiene una configuración tipo *cluster*, en la que una cámara central de transferencia comunica tres cámaras de proceso, tal y como se muestra en la Figura 40. Cada cámara de proceso dispone de una unidad calefactora propia, pudiéndose aplicar temperaturas máximas de 700 °C (temperatura máxima de sustrato aproximadamente de 400 °C). La presencia de una cámara de carga permite introducir los sustratos en la cámara de transferencia manteniendo el alto vacío en el resto del sistema. A partir de ahí, un brazo robótico transfiere el sustrato a cada una de las cámaras. La configuración tipo *cluster* permite evitar fenómenos de contaminación cruzada entre recubrimientos, ya que cada cámara está aislada mediante electro-válvulas. Además, el funcionamiento de cada cámara es independiente del resto, ya que el equipo dispone de tres fuentes de muy alta frecuencia variable (VHF) conectadas a cada una de las cámaras de proceso, pudiendo realizar hasta tres procesos simultáneos de manera independiente.

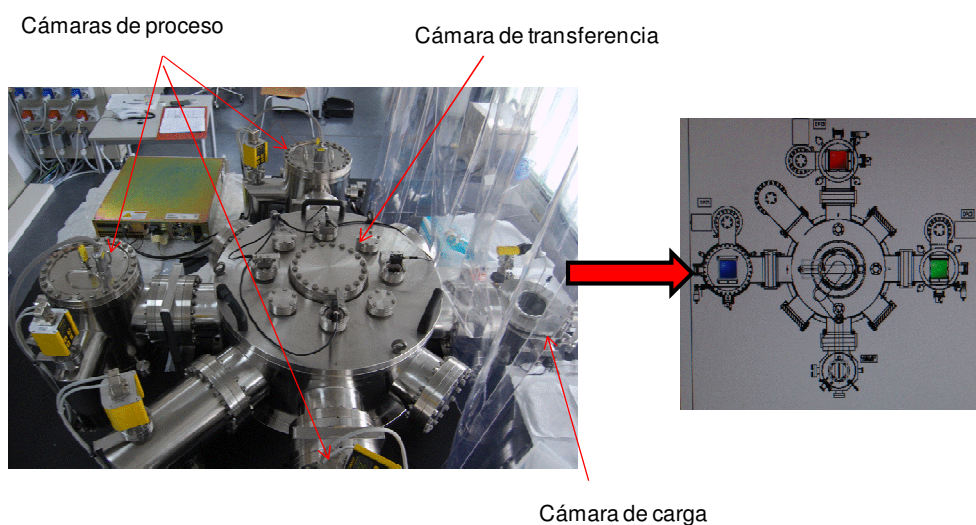


Figura 40. Imagen del equipo de PECVD tipo *cluster*.

En la Figura 41 se muestra el diseño de cámara del equipo PECVD. Como se puede ver, el plasma se genera entre dos electrodos a los que se les aplica una diferencia de potencial mediante una fuente de radiofrecuencia. Esta diferencia de potencial, junto con la presencia del gas plasmógeno ( $\text{SiH}_4$  en este caso) genera un plasma que descompone el silano en grupos Si,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$  y  $\text{SiH}$ . El silicio generado, junto con grupos  $\text{SiH}_x$ , se depositarán sobre el sustrato, que se encuentra situado en la parte superior del electrodo (deposición de abajo a arriba). Unas condiciones de deposición

adecuadas (potencia, presión, temperatura, mezcla de gases, etc.) generarán la deposición de un recubrimiento de a-Si:H.

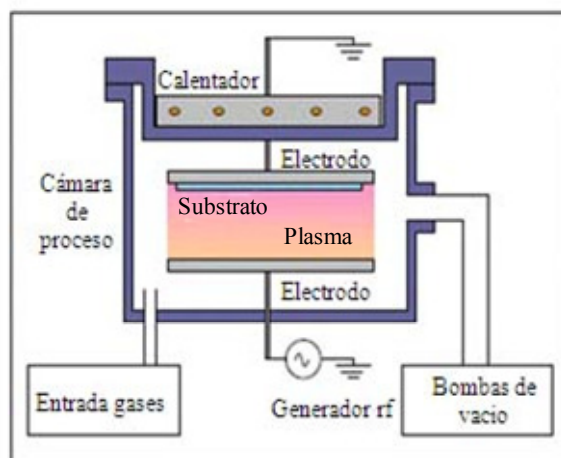


Figura 41. Diseño de cámara de proceso utilizado en el equipo PECVD.

La instalación de gases contempla la utilización de los siguientes gases de reacción (suministrados por Praxair-España S.L.), junto con las medidas de seguridad pertinentes:

- Silano ( $\text{SiH}_4$  – 99,997 %)
- Diborano (2 %  $\text{B}_2\text{H}_6$  – 99,99 % diluido en  $\text{H}_2$  – 99,9999 %).
- Fosfina (2 %  $\text{PH}_3$  – 99,9995 % diluido en  $\text{H}_2$ ).
- Metano ( $\text{CH}_4$  – 99,9995 %).
- Hidrógeno ( $\text{H}_2$  – 99,999 %).

Con este equipo se han desarrollado depósitos individuales de a-Si:H dopado tipo p (B y C) y tipo n (P) así como uniones simples tipo n-i-p a fin de realizar células solares fotovoltaicas. Una descripción de la elaboración de las diferentes muestras se recoge en los capítulos 1 y 3 de la parte *Resultados y Discusión*.

### C.1.3 Equipamientos auxiliares empleados.

#### C.1.3.1 Perfilómetro mecánico.

La determinación del espesor de los recubrimientos nanométricos así como la medida de los cráteres producidos en las muestras tras su análisis por GD se ha llevado a cabo, a través de la medida del escalón creado, mediante un perfilómetro mecánico

Ambios Technology, modelo XP-1 (EEUU). Para evitar las vibraciones existentes en el laboratorio, el perfilometro está situado sobre una mesa antivibratoria electrónica Table Stable, modelo TS-140 (Suiza).

### **C.1.3.2 FTIR.**

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza en la detección y determinación de compuestos químicos y determinación estructural de los mismos mediante el análisis de las vibraciones moleculares. Estas vibraciones corresponden a los cambios energéticos producidos por las transiciones entre los distintos estados vibracionales y rotaciones inducidos por la irradiación de la luz infrarroja.

Esta técnica ha sido empleada, en la presente Tesis Doctoral, para la cuantificación de diferentes concentraciones de H presentes en recubrimientos de a-Si:H depositados sobre sustratos de Si de calidad electrónica. Los resultados obtenidos han sido utilizados en la elaboración de la recta de calibración del H dentro del método de cuantificación multi-matriz de células solares de capa fina basadas en Si. Para ello, los análisis han sido realizados en un FTIR Nicolet, modelo 6700 (EEUU) en modo transmitancia (Figura 42), barriendo un intervalo de longitudes de onda entre 400 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

Una descripción de las diferentes muestras sometidas a análisis, los resultados obtenidos así como el posterior tratamiento de datos necesario para determinar las concentraciones en H en los recubrimientos de a-Si:H se recogen en el capítulo 3 de la parte *Resultados y Discusión*.



*Figura 42. FTIR modelo Nicolet 6700.*

### ***C.1.3.3 Elipsómetro.***

La elipsometría es una técnica óptica de caracterización que permite deducir los índices de refracción y los espesores de capa de un material –simple o compuesto– a partir del cambio de polarización que sufre la luz al interactuar con la muestra. Aunque puede usarse en modo de transmisión, la elipsometría espectral es especialmente útil en modo de reflexión, ya que así permite estudiar con gran precisión materiales muy diversos como son metales, semiconductores y estructuras complejas con multicapas de materiales transparentes o con poca absorción.

El equipo de análisis empleado en la presente Tesis Doctoral corresponde a un elipsómetro Sopra, modelo GES5E, que permite hacer medidas tanto en transmisión como en reflexión en un rango espectral estándar de 190 - 1800 nm.

Este equipo ha sido empleado, en las investigaciones llevadas a cabo sobre muestras de a-Si:H con diferentes dopajes tipo p, para la determinación de las  $E_g$  y de los espesores de los recubrimientos, en complementaridad con otras técnicas analíticas: GD-OES y espectrofotometría UV-VIS-NIR de fibras ópticas. Una descripción de las diferentes muestras sometidas a análisis así como de los resultados obtenidos se presentan en capítulo 1 de la parte *Resultados y Discusión*.

### ***C.1.3.4 Espectrofotómetro UV-VIS-NIR de fibras ópticas.***

Se ha empleado un espectrofotómetro de fibra óptica Avantes, modelo AvaSpec 2048-USB2 (Holanda), capaz de obtener espectros de transmitancia y reflectancia en un rango de longitudes de onda de entre 200 – 1100 nm. En la Figura 43 se muestra una imagen del espectrofotómetro (detector + fuente de luz). Se puede ver cómo una fibra óptica lleva el haz de luz desde la fuente hasta un soporte donde se coloca la muestra. El haz de luz que atraviesa la muestra es recogido por otra fibra óptica y dirigido hacia el detector, obteniéndose, de esta manera, el espectro de transmitancia. En el caso de reflectancia especular, un grupo de siete fibras ópticas (agrupadas en una sola fibra) dirigen el haz de luz hacia la superficie de la muestra. De las siete fibras, seis emiten el haz generado por la fuente mientras que una de ellas recoge el haz reflejado, haciéndolo llegar al detector.

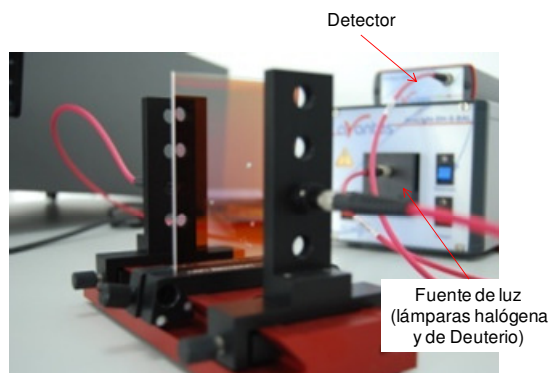


Figura 43. Imagen del espectrofotómetro UV-VIS-NIR (modo de medida de transmitancia).

A partir de un software de simulación<sup>1</sup> que utiliza una aproximación efectiva media de Bruggemann (BEMA)<sup>2</sup>, se puede ajustar un modelo multicapa a los espectros de transmitancia y reflectancia determinados mediante espectrofotometría UV-VIS-NIR. Dichos ajustes permiten determinar el espesor óptico de recubrimientos así como sus correspondientes  $E_g$ .

Este equipo ha sido empleado, en las investigaciones llevadas a cabo sobre muestras de a-Si:H con diferentes dopajes tipo p, para la determinación de las  $E_g$  de los recubrimientos, en complementaridad con otras técnicas analíticas: GD-OES y elipsometría. Una descripción de los resultados obtenidos se presenta en el capítulo 1 de la parte *Resultados y Discusión*.

#### **C.1.3.5 Medidor de 4 puntas.**

Para la caracterización eléctrica de las películas delgadas metálicas, del TCO así como de las capas de a-Si:H dopadas es posible realizar medidas de la conductividad mediante la tecnología de 4 puntas. Esta técnica, muy sencilla conceptualmente (Figura 44), permite un análisis de la resistencia de manera rápida y no destructiva. La medida se realiza de forma automática mediante 4 puntas que se aplican bajo presión en el material a analizar y a través de las cuales se aplica corriente (puntas externas) y se lee voltaje (puntas internas). Para poder obtener la conductividad eléctrica será necesario conocer la distancia entre las puntas así como el espesor del recubrimiento bajo medida.

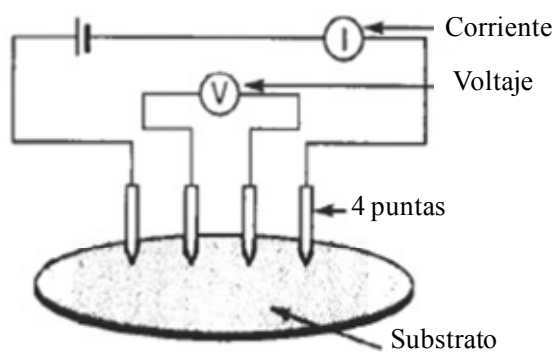


Figura 44. Esquema del principio de medición por la tecnología de 4 puntas.

Las medidas eléctricas de capa fina (p.e. conductividad) se han realizado a través de un medidor de 4 puntas Lucas-Signatone, modelo Pro4 (EEUU) acoplado a un generador Keithley, modelo 2400.

Este equipo ha sido empleado, en las investigaciones llevadas a cabo sobre muestras de a-Si:H con diferentes dopajes tipo p, a fin de relacionar los resultados obtenido mediante dicha técnica con los logrados mediante rf-GD-OES. Una descripción de los resultados obtenidos se presenta en el capítulo 1 de la parte *Resultados y Discusión*.

## C.2 Instrumentación: Universidad de Oviedo.

### C.2.1 Rf-GD-OES.

Para llevar a cabo los análisis por GD con detección óptica, se empleó un equipo comercial rf-GD-OES modelo JY5000RF (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Francia), instalado en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo. En la Figura 45 se puede ver una imagen del equipo comercial de rf-GD-OES utilizado. La descarga se genera mediante un generador de radiofrecuencia (13,56 MHz) que permite aplicar una potencia máxima de 150 W trabajando en modo continuo y de 300 W en modo pulsado. La rf-GD puede funcionar tanto en modo continuo como en modo pulsado y el software del equipo JY5000RF permite variar la frecuencia del pulso entre 0 Hz y 20 kHz y el *duty cycle* o “factor de ocupación” entre 6,25 % y 50 %.



*Figura 45. Vista general del equipo rf-GD-OES (JY 5000 RF).*

El sistema óptico está constituido por dos espectrómetros: un policromador Paschen-Runge de 0,5 m de longitud focal con una red de difracción cóncava de 2400 líneas/mm y en atmósfera de N<sub>2</sub> que opera en un rango espectral 121 – 766 nm. El número máximo de canales o tubos fotomultiplicadores (PMT) que se pueden instalar es de 47 aunque en la actualidad se está trabajando con 31 PMT (Tabla 6).

Tabla 6. Elementos, ordenes y longitudes de onda (en nm) medidas en el policromador del equipo JY 5000 RF. I: líneas atómicas y II: líneas iónicas. R: línea de resonancia y r: línea resonancia cercana.

Elemento	Orden	Longitud de onda	Elemento	Orden	Longitud de onda
H	2	121,57 IR	Zr	1	339,20 IR
O	2	130,22 IR	Ni	1	341,48 Ir
N	1	149,26 I	Ti	1	365,35 Ir
C	2	156,14 Ir	Fe	1	371,99 IR
P	2	178,28 IR	Mg	1	383,83 I
S	2	180,73 IR	Ca	1	393,37 IIR
Pb	2	220,35 II	Al	1	396,15 Ir
Cd	2	228,80 IR	Mn	1	403,45 IR
Se	2	241,35 IR	Ar	1	404,00 I
Hg	2	253,65 IR	Sr	1	407,77 IIR
Si	1	288,16 I	Nb	1	416,47 Ir
Si	2	288,16 I	Cr	1	425,43 IR
Sn	1	317,50 I	Na	1	589,59 IR
Cu	1	324,75 IR	Li	1	670,78 IR
Ag	1	328,07 IR	K	1	766,49 IR
Zn	1	334,50 I			

Además, el sistema óptico dispone de un monocromador Czerny-Turner de longitud focal de 0,64 m y una red de difracción de 2400 líneas/mm. Permite aumentar la capacidad de análisis del equipo a cualquier longitud de onda dentro de su rango espectral. Como detector lleva instalado un tubo fotomultiplicador (Hamamatsu, modelo R955UH).

En la Figura 46 está representado el esquema del sistema óptico utilizado. Como se puede observar, una parte del haz luminoso, tras atravesar la primera lente (compuesta por MgF<sub>2</sub>), se refleja en un espejo cambiando su dirección de propagación hacia el monocromador, mientras que el resto del haz luminoso se enfoca mediante una segunda lente en la rendija de entrada del policromador.



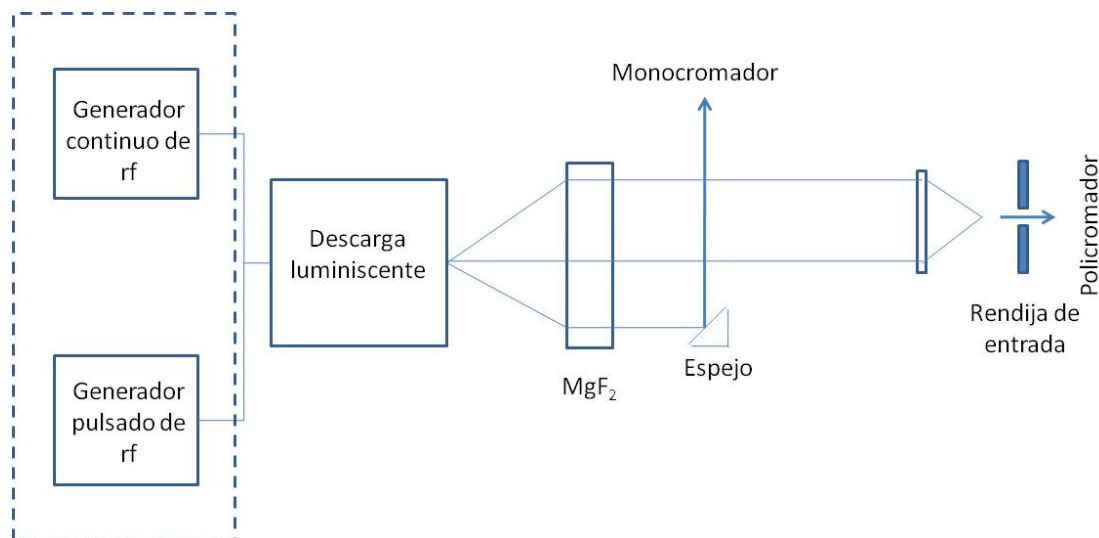


Figura 46. Esquema del sistema óptico utilizado.

El vacío se consigue a través de dos bombas rotatorias las cuales se muestran a la derecha de la Figura 45 (Alcatel, modelos 2005 SD y 2015 SD con caudales de 4,8 y 12,5 m<sup>3</sup>/h, respectivamente). Un generador de nitrógeno (Labcraft, modelo NSC 008 C) purga todo el sistema óptico, entre la cámara de descarga y los tubos fotomultiplicadores, suministrando un flujo constante de N<sub>2</sub> que elimina el aire, evitando la absorción de fotones a longitudes de onda inferiores a 200 nm. Un recirculador (Labcraft, modelo CF 2050) proporciona una corriente de agua fría por el interior de un disco que se encuentra en contacto directo con la muestra evitando su sobrecalentamiento.

La cámara tipo Grimm donde se produce la descarga (descrita en el apartado B.2.3) permite el análisis de perfiles en profundidad, debido a que genera en la muestra cráteres de forma cilíndrica, cuya base es un círculo de diámetro igual al diámetro del ánodo. El ánodo utilizado en la presente Tesis Doctoral está fabricado en cobre y un diámetro de 4 mm. Un soporte cerámico de la cámara de descarga mantiene una distancia fija entre el ánodo y la muestra (o cátodo) de 0,08 mm. La cámara posee una única entrada de Ar y a ambos lados de la misma se encuentran las conexiones a las dos bombas de vacío. Una de ellas hace vacío directamente en la región de la descarga y la otra lo realiza en el espacio comprendido entre la cerámica y el ánodo.

### C.2.2 Rf-GD-TOFMS.

El equipo instrumental es un prototipo desarrollado en nuestro laboratorio en el marco de un proyecto europeo (STREP-NMP3-CT-2006-032202). El equipo consta de:

- Una fuente de radiofrecuencia de corriente alterna (continua o pulsada) con una frecuencia de 13,56 MHz (Dressler VM 700 A-JY, Alemania).
- Una cámara de descarga.
- Un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (Tofwerk, Thun, Suiza) de tipo ortogonal que posee dos placas microcanal como detector.
- Bombas de vacío. Una bomba seca (Triscoll™ 300 Dry Scroll) se encarga de hacer vacío en la cámara de descarga. Además, hay una bomba rotatoria (Pascal 2005 SD, Alcatel Vacuum) para alcanzar el vacío necesario tanto en la interfase como en el tubo de vuelo. Por último hay una bomba turbomolecular (TMH 261, Pfeiffer Vacuum) para conseguir un vacío de unos  $9 \times 10^{-8}$  mbar en el tubo de vuelo.
- Sistema de refrigeración de muestras, en nuestro caso un recirculador LabCraft CF2050 que utiliza una mezcla de agua y etanol.
- Software: en la actualidad se emplean tres programas diferentes para la realización de los análisis y el control de los parámetros de medida. Para seleccionar las condiciones de presión y potencia en la GD se utiliza el “*Quantum*” (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Francia); el “*TPS Controller*”, donde se escogen los voltajes del skimmer, interfase, lentes iónicas, tubo de vuelo y detector. Por último, el “*Tofdaq*” se emplea para la adquisición de datos, tratamiento de datos y para fijar los parámetros necesarios para emplear el modo de operación pulsado (anchura de pulso y periodo del mismo).

La Figura 47a muestra una fotografía de la parte externa del prototipo experimental utilizado. Está constituido por una cámara de descarga luminiscente tipo Grimm modificada con un tubo de flujo en su interior. El cuerpo de la GD (generador de radiofrecuencia, sincronizador *matching box*, conector de radiofrecuencia, sistema colocación de muestras) es similar al utilizado en el equipo comercial de GD-OES. El analizador de masas es de tiempo de vuelo (con una longitud de 75 cm) y su

particularidad radica en su pequeño tamaño y en que la detección de los iones es ortogonal respecto de la trayectoria inicial de los mismos.

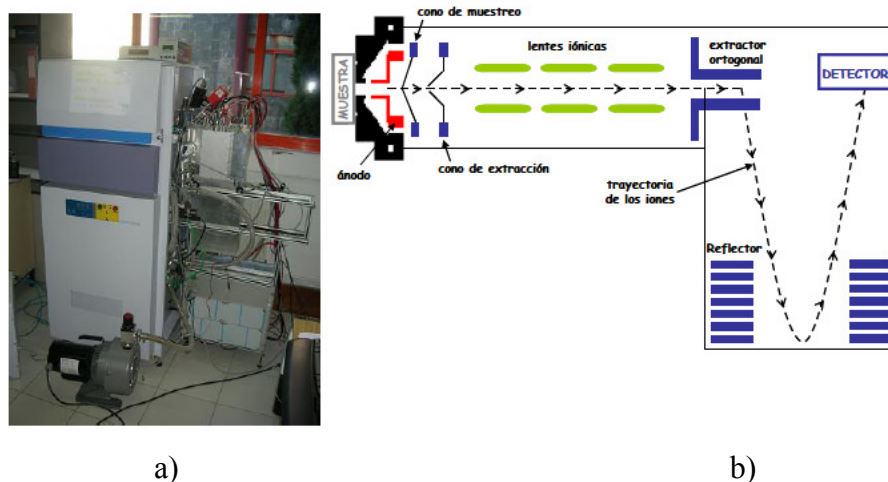


Figura 47. Prototipo RF-GD-TOFMS. a) Vista general, b) Esquema de funcionamiento.

Como puede verse en la Figura 47b, y una vez que los iones han sido generados en la cámara de descarga, son extraídos a través del cono de muestreo o “sampler” (0,5 mm de diámetro interno). A continuación son acelerados por el potencial del “skimmer” o cono de extracción atravesando a continuación una serie de lentes iónicas encargadas de focalizar los iones al detector. Una vez atravesadas dichas lentes los iones son desviados de su trayectoria inicial mediante un pulso de 2  $\mu\text{s}$  y entran en el tubo de vuelo. En esta parte la presión se reduce de manera que el tubo de vuelo esté al vacío requerido ( $\sim 9 \times 10^{-8}$  mbar) para la detección de los iones y conservación del detector. Finalmente los iones llegan al detector, en nuestro caso dos placas microcanal (MCP) colocadas en paralelo. El detector lleva asociada una electrónica que proporciona dos canales de salida para las señales; un canal en el que las señales son amplificadas (señales inferiores a 0,2 V) y el otro canal sin amplificar para señales superiores al valor umbral de 0,2 V.

### C.2.3 Equipamiento auxiliar empleado: ICP-MS.

La técnica basada en la fuente de acoplamiento inductivo a espectrometría de masas es de especial relevancia para el análisis químico inorgánico, puesto que ofrece capacidad multielemental, una excelente sensibilidad con bajos límites de detección (0,001 – 0,1 ng/L) y, además ofrece información isotópica. El ICP es una fuente de

ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras líquidas (p.e. mediante nebulización), sólidas (p.e. mediante ablación láser) o gaseosas (p.e. acoplamiento Cromatografía de Gases ICP-MS o generación de hidruros).

En la presente Tesis Doctoral, esta técnica ha sido empleada para cuantificar diferentes concentraciones de B y P presentes en recubrimientos de a-Si:H depositados sobre sustrato de Si. Los resultados obtenidos han sido utilizados en la elaboración de las correspondientes rectas de calibración dentro del método de cuantificación multi-matriz de células solares de capa fina basadas en Si.

Para ello, se ha empleado el espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo Agilent Technologies, modelo 7500CE (EEUU) (Figura 47) disponible en los servicios científicos-técnicos de la Universidad de Oviedo. Se modificó la configuración estándar del equipo para la introducción de la muestra en el ICP-MS. Se usó un nebulizador de microflujo de Teflon PFA, una cámara de nebulización de polipropileno y una antorcha con el inyector de platino. Se empleó He como gas de colisión en la celda del equipo a un flujo de 4,5 mL/min con el fin de minimizar posible interferencias poliatómicas.



*Figura 48. ICP-MS Agilent Technologies, modelo 7500CE.*

Las muestras sólidas de a-Si:H/Si se sometieron a un ataque ácido de microondas con HF y HNO<sub>3</sub> (7:1). Posteriormente para la medida del B se llevaron las disoluciones a casi sequedad y para el P se añadió a la mezcla ácida unas gotas de sulfúrico y se llevaron a casi sequedad<sup>3,4</sup>. En ambos casos se reconstituyeron las disoluciones con HNO<sub>3</sub> al 1%. Se añadió indio como patrón interno hasta tener una concentración final de 10 ppb y se midieron en el ICP-MS.

Una descripción de las diferentes muestras sometidas a análisis, los resultados obtenidos así como el posterior tratamiento de datos necesario para determinar las concentraciones en B y P en los recubrimientos de a-Si:H se recogen en el capítulo 3 de la parte *Resultados y Discusión*.

### C.3 Referencias.

---

<sup>1</sup> E. Centurioni, Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers, *Applied Optics*, 2005, **44**, 7532-7539.

<sup>2</sup> D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Ann. Phys.*, 1935, **24**, 636-679.

<sup>3</sup> I.E. Vasilyeva, E.V. Shabanova, Y.V. Sokolnikova, O.A. Proydakova, V.I. Lozhkin, Selection of internal standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1519-1521.

<sup>4</sup> J. Takahashi, Analysis of solar (photovoltaic) grade bulk silicon by ICP-MS, *Agilent ICP-MS Journal*, 2008, 2-8.

## **D. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**D.1.:**

**Investigación del potencial analítico de las técnicas rf-GD-OES y rf-GD-MS en modo pulsado para el análisis cualitativo de TFSC basadas en a-Si:H.**



### D.1.1 Introducción.

Las estructuras fotovoltaicas basadas en capa fina de silicio representan una alternativa interesante frente a las tradicionales de c-Si debido a sus altas capacidades de absorción (entorno a 100 veces más)<sup>1</sup>, en el rango visible del espectro solar así como por su fabricación a bajas temperaturas (< 200 °C). Las TFSC basadas en a-Si:H se componen de estructuras con capas absorbedoras nanométricas, ofreciendo evidentes ventajas en términos de ahorro de materia prima semiconductor, lo cual conlleva un menor impacto medio-ambiental así como una reducción de costes de fabricación<sup>2</sup>. Por otro lado, las bajas temperaturas de fabricación abren un nuevo abanico de sustratos como soportes de las TFSC pudiendo presentar, además, la ventaja de ser flexibles. No obstante, las TFSC basadas en a-Si:H ofrecen peores eficiencias eléctricas lo cual limita, cada vez más, su aplicación al campo de la integración arquitectónica.

Como se describió anteriormente, los métodos tradicionales de análisis de las TFSC se basan, en su gran mayoría, en la determinación de propiedades físicas (conductividad eléctrica en oscuridad y bajo iluminación, coeficiente de absorción, grado de transmitancia, energía de *band-gap*, energía de activación, curvas I-V, etc.) requiriendo, dichos métodos, el empleo de técnicas indirectas y/o de tediosos procesos. Además, los análisis, a excepción de las curvas I-V, se realizan sobre capas individuales que tienen que ser aplicadas, en algún caso, con espesores diferentes a los registrados en la célula solar fotovoltaica completa (p.e. la capa tipo p tiene un espesor entorno a los 15 nm en la célula aunque se necesitan depositar unos 200 nm de espesor para realizar medidas adecuadas de  $E_g$ ). Finalmente, factores como son la presencia de impurezas, la calidad de las interfaces formadas o la difusión de elementos entre las diferentes capas son muy difíciles de determinar.

Como descrito en el apartado B.1.4.5.2, algunos trabajos han sido realizados sobre análisis cualitativos de capas finas basadas en Si mediante métodos espectrométricos. Sheng y colaboradores<sup>3</sup> han estudiado la interfase entre la capa a-Si:H tipo n y diferentes contactos de óxido conductor transparente (ITO y AZO) por la técnica de XPS, Hrunski y colaboradores<sup>4</sup> han investigado el grado de contaminación que provocan diferentes mezclas de gases de limpieza de cámaras de deposición ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$  y  $\text{NF}_3$ ) mediante la detección de intensidades de señales de O, F y S por tiempo de vuelo (TOF)-SIMS, etc. No obstante, dichas técnicas presentan inconvenientes como el

largo tiempo de análisis necesario (varias horas), la necesidad de un alto vacío, efectos de matriz, etc.<sup>5</sup>, lo cual les hace inviable en un control de proceso industrial. Por otro lado, hasta la fecha, no se ha registrado estudios sobre célula solares fotovoltaicas completas basadas en Si, siendo esta estructura muy compleja de caracterizar por reunir capas de conductividades muy diferentes (Al, ZnO:Al, a-Si:H dopado e intrínseco).

La técnica de análisis directo por descarga luminiscente acoplada a detectores de espectrometría de emisión óptica se ha convertido, en los últimos años, en una importante herramienta para el análisis directo de sólidos<sup>6</sup>. Compite directamente con las técnicas descritas en el apartado B.1.4.5.2 ofreciendo resoluciones en profundidad comparables pero con un diámetro de ánodo muy superior (generalmente de 4 mm). Permite, además, llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices de manera rápida, con buenos límites de detección ( $\sim\mu\text{g/g-ng/g}$ ) incluyendo elementos ligeros (N, O, H)<sup>7</sup>, bajo efecto de matriz, bajo coste de uso y, proporcionar perfiles de concentración en profundidad con resolución de nanómetros.

Como descrito en el apartado B.2.5.1.3, algunos estudios cualitativos han sido realizados sobre TFSC por GDs. De Silva y colaboradores<sup>8</sup> realizan un estudio cualitativo, mediante GD-OES, de un compuesto CIS depositado sobre un sustrato de Ti, Delsol y colaboradores<sup>9</sup> analizan una estructura CIGS depositada sobre un contacto de Mo por GD-OES. No obstante, hasta la fecha, no se han publicado trabajos sobre TFSC basadas en a-Si:H. Aunque las descargas luminiscentes más empleadas son las de radiofrecuencia en modo continuo, una de las líneas de investigación más prometedora de los últimos años se basa en el empleo del modo pulsado<sup>10</sup>. Como se describió anteriormente, dicho modo, mediante la aplicación durante unos micro o milisegundos de un pulso periódico de potencia, presenta una serie de ventajas frente al modo continuo: (i) Al emplear altos picos de potencia se incrementan, durante la duración del pulso, la excitación e ionización, (ii) La potencia promedio utilizada es baja, por lo que el riesgo de calentamiento de la muestra es menor (se pueden analizar muestras térmicamente inestables), y (iii) La velocidad de arrancado promedio es también menor, lo que podría mejorar la resolución en profundidad para el análisis de capas delgadas.

### D.1.2 Objetivos.

De acuerdo a lo comentado anteriormente, se puede resumir que, hasta la fecha, se ha llevado a cabo muy pocas investigaciones sobre TFSC basadas en a-Si:H por GD-OES y GD-MS, y que el modo de generación por radiofrecuencia pulsada está sin explorar en el análisis cualitativo de capas individuales y de células completas basadas en a-Si:H.

Así pues, el objetivo fundamental de este capítulo ha sido estudiar el potencial analítico ofrecido por los modos de operación pulsado y no-pulsado de las rf-GDs, empleando detección por OES y por MS, para resolver de forma cualitativa TFSC basadas en capa fina de a-Si:H.

Estas investigaciones se realizaron a través de las siguientes etapas:

- Análisis de capas individuales de a-Si:H dopadas tipo p (B y C) y tipo n (P) depositadas sobre sustratos con diferentes rugosidades mediante uso de rf-GD-OES en modo continuo. Dicho estudio ha sido realizado a través de la determinación del parámetro de resolución relativa en profundidad (RPR), o anchura de la interfase, considerando las intensidades de emisión de los perfiles cualitativos de B, P y Si.

- Estudio de la influencia de las condiciones de descargas (presión, potencia), utilizando la técnica rf-GD-OES en modo continuo, para resolver de forma cualitativa, y basándose sobre el parámetro de RPR, tanto las capas individuales dopadas tipo p y tipo n como la célula completa basada en a-Si:H.

- Estudio, utilizando las rf-GDs generadas en modo pulsado, de la influencia de los parámetros de frecuencia de pulso y de *duty cycle* sobre la intensidad de las señales, la RPR así como la eficiencia de emisión, considerando las líneas de emisión del Si y del B, de una capa individual tipo p. Estudio comparativo con las rf-GDs generadas en modo continuo.

- Investigación, en las rf-GDs generadas en modo pulsado, del efecto de la potencia sobre la RPR y la intensidad de las señales para una célula completa basada en

a-Si:H. Los resultados obtenidos han sido comparados con los que se obtienen mediante rf-GDs generadas en modo continuo.

- Estudio de la capacidad de las rf-GD-MS generadas en modo pulsado en resolver tanto capas individuales dopadas tipo p y tipo n como una célula completa basada en a-Si:H. Se estudiaron parámetros como la intensidad de señal, forma de cráter, y la resolución en profundidad.

(Publicación D.1.3.1 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010), 370-377, DOI: 10.1039/b923884k).

(Proceeding D.1.3.2. del XI Congreso Nacional de Materiales, (2010), 914-917, ISBN: 1989-2535).

- Estudio del carácter complementario de las rf-GDs a las técnicas tradicionales de caracterización de las TFSC. Considerando capas individuales tipo p con diferentes concentraciones en dopantes (B y C), se evaluó tanto las concentraciones como las distribuciones de dichos dopantes en las distintas muestras.

- Establecimiento de una relación entre las concentraciones obtenidas mediante las rf-GDs y la conductividad eléctrica de las diferentes muestras.

(Publicación 3.1.3.3. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, (2011), 2200-2215 DOI:10.3390/ijms12042200).

## D.1.3 Resultados.

### D.1.3.1 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, (2010), 370–377.

PAPER

www.rsc.org/jaas | Journal of Analytical Atomic Spectrometry

#### Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells†

Pascal Sánchez,<sup>ab</sup> Beatriz Fernández,<sup>za</sup> Armando Menéndez,<sup>b</sup> Rosario Pereiro<sup>a</sup> and Alfredo Sanz-Medel<sup>a</sup>

Received 13th November 2009, Accepted 17th December 2009

First published as an Advance Article on the web 8th January 2010

DOI: 10.1039/b923884k

The increasing demand for photovoltaic devices has created a silicon supply shortage, providing a great opportunity for hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) used in thin film technology. The potential of continuous and pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry (rf-GD-OES) for the characterisation of thin film solar cells (TFSC), based on a-Si:H, has been investigated in this work. Qualitative in-depth profiles of TFSC obtained by both GD modes were carefully compared, in terms of signal intensity, penetration rate, emission yield, and depth resolution. The influence of rf-GD parameters operating in continuous mode was studied using three types of samples: B doped, P doped and the complete photovoltaic TFSC device based on a-Si:H. Moreover, the effect of different roughness of the Zn substrate on the depth resolution of the a-Si:H layer was evaluated, along with plasma cleaning conditions optimisation. Additionally, intensity signals and relative depth resolution were investigated for different pulsed GD experimental conditions, such as the pulse frequency (from 500 Hz to 10 kHz), duty cycle (in the range of 0.1875–0.5) and rf forward power (from 25 W to 75 W). 450 Pa and 25 W were selected as the optimum conditions for continuous rf-GD-OES analysis, whereas 450 Pa, 75 W, 1000 Hz and a duty cycle of 0.5 were selected for pulsed rf-GD-OES work. Results show that rf-GD-OES is a powerful tool for direct depth-profiling analysis of a-Si:H TFSC, allowing to discriminate the different parts of the photovoltaic devices: the first contact layer with ZnO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the a-Si:H layer (where it can be distinguished between the B doped, the intrinsic a-Si:H and the P doped films), the back contact layer and, finally, the Zn substrate. Moreover, diffusion processes between the coating layers, which could have an important influence on the final efficiency of photovoltaic devices, can be identified and could be studied by rf-GD-OES.

#### Introduction

Nowadays, the main energy supply for human activity is from fossil and mineral fuels, nuclear and hydroelectric sources. Nevertheless, such sources can be very harmful to our environment because they cause global warming, biosphere and geosphere destruction and eventual ecological devastation. In contrast, solar energy is considered today a non-contaminating, free and renewable source, available in many parts around the world.<sup>1</sup>

Photovoltaic (PV) solar cells are devices which produce electricity out of the sun radiation by means of the photoelectric effect. Bulk mono- and multi-crystalline silicon (c-Si) solar cells, based on a p-n junction onto electronic quality Si wafers, account for about 91% of the total PV production.<sup>2</sup> However, due to the recent supply shortage and cost increase of Si raw materials (the base of traditional solar cells), a new approach of PV devices based on growing thin film Si onto a given substrate, has

appeared in the last years.<sup>3,4</sup> The thin film solar cells (TFSC) technology allows the reduction in semiconductor thickness because of the capacity of certain materials to absorb most of the incident sunlight within a few microns (even hundreds of nanometers) of thickness, in contrast to the several hundred microns needed in wafer technology. In addition, TFSC have an enormous potential in terms of cost reduction (based on the easiness to make robust, large, and monolithic modules) and easy structural integration.

Important TFSC devices are based on thin-film-Si, cadmium telluride, and copper indium gallium selenide (CIGS).<sup>5</sup> However, solar cells based on hydrogenated amorphous Si (a-Si:H) dominate the TFSC solar energy production by taking 9% of the global PV market.<sup>6</sup> Due to the high absorption of the visible range of the solar spectrum in a-Si:H, this type of cells needs less raw materials (Si layers below 1 μm) and less energy for their production. Additionally, this technology can take advantage of the flexibility of thin film materials, and a-Si:H can be deposited on a wide variety of substrates, including glasses, ceramics, conductors such as stainless steel, and plastics. The main limitation of a-Si:H solar cells is, however, their lower conversion efficiency (5–10%) in comparison with c-Si wafer solar cells (15–20%).<sup>7</sup> Therefore, increasing research efforts are currently directed towards a-Si:H final efficiency enhancements.

The active device of a single junction a-Si:H solar cell consists of three principal layers which form a p-i-n junction: a “p type”

<sup>a</sup>Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería, 8, 33006 Oviedo, Spain. E-mail: fernandezbeatriz@uniovi.es; Tel: +34 985 1034 76

<sup>b</sup>Department of Nanomaterials - ITMA Foundation, Calafates s/n (Parcela L.3.4), 33417 Avilés, Spain

† This article is part of a themed issue devoted to highlighting the work of outstanding young analytical scientists (YAS) working in the area of analytical atomic spectrometry. This 3rd YAS issue has been guest edited by Professor Spiros Pergantis.

layer doped with B and C (p-a-SiC:H), an intrinsic layer (i-a-Si:H), and a "n type" layer doped with P (n-a-Si:H). The final efficiency of PV solar cells is defined by three main electrical properties: the short circuit current, the open circuit voltage, and the fill factor.<sup>8</sup> These electrical properties are strongly dependent on parameters such as the thickness of the layers, hydrogen concentration, doping elements concentration on the "p and n type" layers, etc.

Traditional methods of analysis of solar cells are based on their optical and electrical characterisation by using indirect measurements of single layers and/or involving long procedures (e.g. H content is determined by Fourier transform infrared spectroscopy,<sup>9</sup> doping elements concentration is evaluated through the conductivity and energy gap of each individual layer,<sup>9</sup> and layers thickness is obtained from profilometry measurements). However, the use of direct solid analysis spectrometric techniques<sup>10</sup> may offer great interest for the characterisation of photovoltaic devices, because they provide elemental information of major and trace constituents of great value to better understand the processes occurring at nanometer-length dimensions, such as distribution of doping elements through the solar cell films, possible diffusion processes, presence of impurities and, eventually, elemental concentration and thickness of the layers, that have a direct influence on the final efficiency of PV devices for energy production.

The combination of glow discharges with optical emission and mass spectrometry (GD-OES/MS) is nowadays a well-established approach for direct determinations of major and trace elements and for direct depth profiling analysis of solids. The application of GD devices as primary spectrochemical sources for such purposes is increasing because they offer several advantages, including high depth resolution, fast sputtering rate, multielemental capability, low limits of detection, and ease of use.<sup>11-13</sup> The advantageous features of GDs for depth profiling analysis of coatings arise from the nature of the sputtering mechanism, in which solid samples are stably and reproducibly sputtered with Ar ions of very low energy (<50 eV).<sup>14</sup> The low Ar<sup>+</sup> energies ensure that the sputtering proceeds without significant formation of altered layers, a very important prerequisite for successful depth profiling analysis of thin films at high depth resolution. The potential of GD-OES for the characterisation of solar cells has not been explored yet, however.

Although the most common operation mode in GD spectrometry is the application of direct current or radiofrequency voltages in continuous mode,<sup>15</sup> one of the most interesting developments of GDs in recent years has been the introduction of pulsed GDs.<sup>16,17</sup> A pulsed GD is created by periodically applying a signal of high power with milli- or microseconds duration. The pulsed mode gives high instantaneous power without inducing thermal degradation of the sample.<sup>18</sup> Considering that analytical performance of pulsed rf-GD-OES has been very little investigated up to now, a critical comparison between continuous and pulsed GDs for depth profiling analysis of photovoltaic TFSC based on a-Si:H was carefully carried out here, in terms of signals intensity, penetration rates, crater shapes, emission yields, and depth resolution. The influence of the sample substrate roughness on the relative depth resolution and the use of a plasma cleaning approach to improve the quality of depth profiles were also studied.

## Experimental

### 1. Sample preparation: Photovoltaic TFSC based on amorphous silicon

Three different samples containing a-Si:H layers were prepared using Zn as the sample substrate. Dimensions of the Zn substrate were always kept constant (4.5 cm in diameter and 0.5 mm thickness). Fig. 1 shows a diagram for each sample type: the B doped sample with a p-a-SiC:H layer (350 ± 18 nm) deposited on Zn, the P doped sample with a n-a-Si:H layer (280 ± 12 nm) deposited on Zn and, finally, the real photovoltaic TFSC device based on a-Si:H which consists of the following stack (from back to up): Zn substrate/back contact consisting of an Al layer/n-a-Si:H layer/intrinsic a-Si:H layer/p- a-SiC:H layer/front contact AZO (ZnO<sub>2</sub> doped with 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Both, front and back contacts, were deposited using a magnetron sputtering physical vapour deposition equipment manufactured by AJA International (Boston, USA). The thickness of the layers was determined by profilometry measurements on cross-sectioned witness samples by using a mechanical step profilometer (Model Ambios XPI, AmbiosTechnology, USA).

The a-Si:H layers were deposited by using a commercial rf plasma enhanced chemical vapour deposition instrument manufactured by Elettrorava (Torino, Italy). This equipment has a multichamber cluster configuration consisting of three independent deposition chambers in order to avoid cross contaminations. The samples are loaded in a load-lock chamber and driven to each chamber through a robot installed in a central transfer compartment. Each deposition chamber has their own heater, gas lines, very high frequency rf generator (frequency range from 10 MHz up to 100 MHz), and turbomolecular and rotary pumps. Deposition processes are carried out in ultrahigh-vacuum conditions (~10<sup>-8</sup> Torr), with a forward power to the electrodes of 1.8 W, fix frequency of 13.56 MHz, and the

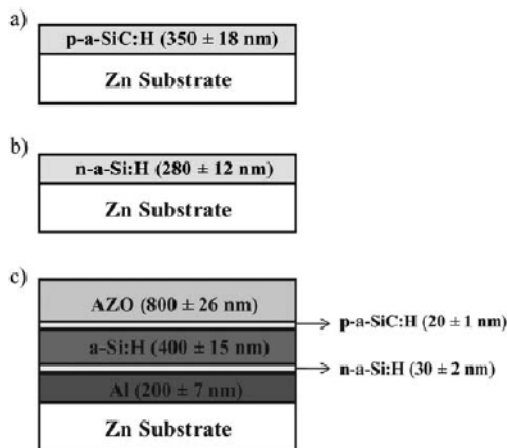


Fig. 1 Schematics with the profiles of samples for rf-GD-OES analysis. a) B and C doped hydrogenated amorphous silicon layer (p-a-SiC:H). b) P doped hydrogenated amorphous silicon layer (n-a-Si:H). c) Complete photovoltaic a-Si:H TFSC device.

substrate temperature and pressure during deposition varied from 170–130 °C and 500–700 mTorr, respectively, depending on the layers. Furthermore, the Si deposition process was carried out by means of a gas reaction in the plasma using SiH<sub>4</sub> as the plasma gas. The dopants are added by different gas mixtures: the p-a-SiC:H layer was deposited by mixing SiH<sub>4</sub> (10 sccm), B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (12 sccm) and CH<sub>4</sub> (10 sccm), and the n-a-Si:H layer by mixing SiH<sub>4</sub> (15 sccm) and PH<sub>3</sub> (15 sccm). Concerning the B doped and the P doped samples, the thickness of the a-Si:H layers was higher than that deposited on the complete solar cells (350 nm vs. 20 nm and 280 nm vs. 30 nm). The whole thickness of the a-Si:H layer in the real photovoltaic TFSC devices was around 400 nm, whereas the thickness of the individual n-a-Si:H (P doped) and p-a-SiC:H (B doped) layers was only 20–30 nm. Therefore, in order to easily investigate the relative depth resolution and sensitivity in such thin doped layers, preliminary studies were carried out by using similar samples (same composition and sample substrate) but only with one layer of higher thickness, that is similar to the thickness of the whole a-Si:H layer in the real solar cells (~400 nm).

## 2. Instrumentation: Glow discharge optical emission spectrometry

GD-OES analysis was performed with a JY 5000 RF instrument manufactured by HORIBA Jobin Yvon (Longjumeau Cedex, France). This instrument is equipped with a rf generator, able to provide continuous and pulsed mode operation, a standard HJY GD source with an anode of 4 mm internal diameter, two optical spectrometers (a monochromator and a polychromator), and with the Quantum™ XP software. The instrument is equipped with an impedance matching system between the rf generator and the GD source, which also enables continuous monitoring of the dc-bias voltage. High-purity Ar (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Oviedo, Spain) was employed as discharge gas.

One of the spectrometers consists of a 0.5 m Paschen Runge polychromator (110–800 nm of wavelength range, and a concave grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>) with the optical path purged with nitrogen. The system is also equipped with a Czerny–Turner monochromator (0.64 m focal length, and a planar holographic grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>) which allows the increase of instrument's capabilities and, therefore, the detection of emissions at any desired wavelength within its spectral range (200–800 nm). Further details of the GD-OES instrument are described elsewhere.<sup>19,20</sup> The emission lines selected (corresponding all of them to atomic transitions) were 121.57 nm for H, 130.22 nm for O, 149.26 nm for N, 156.14 nm for C, 178.29 nm for P, 249.77 nm for B (measured with the monochromator), 288.16 nm for Si, 334.50 for Zn, and 396.15 for Al. The voltage applied to the photomultiplier tubes (PMT) was optimised for each wavelength of interest to obtain maximum sensitivity and, finally, PMT voltages were fixed at 930 V for Si, 900 V for B, and 999 V for the other elements.

The operational method "constant pressure-constant forward power" was used throughout the experiments in continuous mode, with a reflected power always lower than 1 W. Discharge conditions varied in the range of 400–700 Pa for the Ar discharge pressure and between 20–30 W for the rf forward power. For the pulsed GD mode, apart from the Ar discharge pressure and rf

forward power, three additional parameters have to be controlled and optimised: the pulse frequency, the pulse width, and the duty cycle.<sup>17</sup> Pulse frequency is understood here as pulse repetition frequency, pulse width is the duration of the power-on time for a single pulse, and the duty cycle is the ratio of the pulse-width to the sum of power-on and power-off time. The three values are not independent of each other as the duty cycle is the product of pulse width and pulse frequency. The software of the JY 5000 RF allows the pulse frequency to be varied from 0 Hz to 20 kHz and the duty cycle can be changed from 50% to 6.25%.

The shape and depth of the craters as well as the roughness of the samples were measured by using a mechanical profilometer (Ambios Technology, USA). Penetration rates were calculated by measuring the penetration depths per unit time and the mean of three sputtered replicates was always used to calculate each penetration depth.

## Results and discussion

The ability of rf-GD-OES for depth profile analysis of TFSC based on a-Si:H should be carefully investigated, evaluating the possibility to obtain information about the presence of impurities (e.g. the performance of thin film a-Si:H solar cells deteriorates severely by impurity incorporation such as high concentration levels of oxygen or nitrogen),<sup>21</sup> diffusion processes, and distribution of doping elements through the p-i-n layers. In this line, we studied first the influence of the sample substrate roughness, the use of a plasma cleaning approach and the optimisation of rf-GD experimental conditions (in continuous mode). Next, the comparison between continuous and pulsed GDs was carried out. The B doped and the P doped samples were employed for the optimisation studies of GD parameters.

### 1. Analysis of a-Si:H TFSC by RF-GD-OES operated in continuous mode

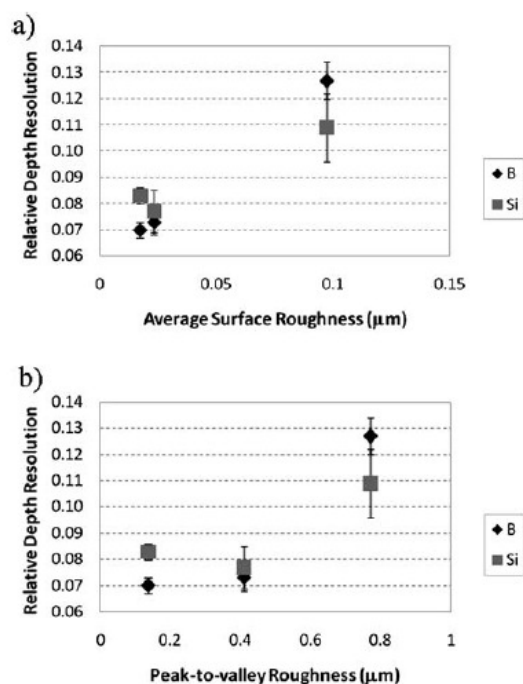
**Influence of sample substrate roughness on rf-GD-OES measurements.** The depth resolution is an important issue in thin multilayer coatings analysis and, according to the Mixing, Roughness and Information depth model,<sup>22</sup> the surface roughness is thought to be the main factor contributing to the loss of resolution in GD-OES depth profiles. In contrast to Si wafers used in crystalline Si solar cells, a-Si:H layers employed in TFSC devices can be deposited on a wide variety of substrates. In this sense, although glass substrates have been traditionally employed for the preparation of solar cells, the charm of thin film solar cells is their low thickness, which enables processing on flexible lightweight substrates like metal foils or polyimide films. In our case, a conductive substrate of Zn was selected for the synthesis of solar cells based on a-Si:H. The influence of the Zn substrate roughness on the depth resolution was investigated using three polishing conditions for the substrate. Therefore, Zn substrate was polished using different metallographic grinding papers of SiC (120, 600, and 1200 grits) and a final step of diamond suspension (6 µm particle size). Then, the samples were cleaned with ethanol prior to the deposition of the p-a-SiC:H or the n-a-Si:H layers (B doped and P doped samples, respectively). Table I shows the values of the average surface roughness ( $R_a$ ) and the maximum peak-to-valley roughness ( $R_t$ ) for the Zn

**Table 1** Average surface roughness ( $R_a$ ) and maximum peak-to-valley roughness ( $R_t$ ) for the Zn substrate at the assayed polishing conditions. Standard deviation values are calculated from the mean of three measurements using independent samples

Zn Substrate: Polishing Conditions	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )
Original (Non Polished)	$0.180 \pm 0.017$	$1.306 \pm 0.156$
Low Polished	$0.097 \pm 0.012$	$0.772 \pm 0.072$
Intermediate Polished	$0.023 \pm 0.003$	$0.409 \pm 0.092$
Mirror-finish Polished	$0.017 \pm 0.001$	$0.136 \pm 0.028$

substrate before and after the polishing process. As can be seen in the Table, the roughness of Zn substrate decreased up to one order of magnitude from the original (*i.e.* non polished) substrate to the mirror-finish polished substrate.

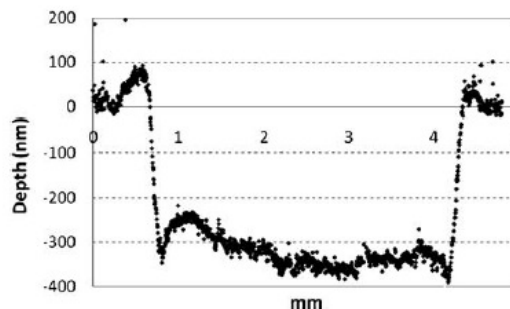
To investigate the effect of such substrate roughness on the GD-OES depth resolution of thin layers, the relative depth resolution (RDR) was evaluated for the B, P and Si emission intensity profiles using the B doped and P doped samples. The RDR is commonly calculated as the ratio of the difference in sputtering time necessary for the emission intensity to fall from 84% to 16% of the maximum intensity obtained during the sputtering of the layer to the sputtering time at which the emission intensity decreases to 50% of its maximum value.<sup>23,24</sup> Fig. 2



**Fig. 2** Influence of the zinc substrate roughness on the relative depth resolution of B and Si in the B doped sample by rf-GD-OES analysis (500 Pa and 25 W). Standard deviation values are calculated from the mean of three independent measurements. a) Effect of the average surface roughness ( $R_a$ ) on the RDR. b) Effect of the maximum peak-to-valley roughness ( $R_t$ ) on the RDR.

shows the influence of  $R_a$  and  $R_t$  of the Zn substrate on the RDR of Si and B in the B doped sample. Although similar RDRs, taking into account the given uncertainties (average values in the range of 0.07–0.08), were observed for B and Si in the intermediate and mirror-finish polished substrates, almost a factor of 2 poorer depth resolution was observed for the B and Si RDRs in the low polished substrate (RDRs showed values up to 0.128) compared to the intermediate and mirror-finish polished substrates. These experiments were also performed with the P doped sample and similar results were obtained for the RDR of P and Si signals. As expected, the lower the roughness of the Zn substrate, the better the observed RDR of Si, P and B (a high roughness of the sample substrate generates a non clear interface). Therefore, since better RDRs as well as a better final efficiency of the solar cells were obtained for our studies using higher polishing conditions, the mirror-finish polished substrate was selected for the preparation of the solar cells in all the subsequent measurements.

**Optimisation of GD operating conditions.** To investigate the effect of the rf-GD operating conditions on the relative depth resolution working in continuous mode, the optimisation of Ar discharge pressure and rf forward power was carried out using the B doped sample and an abbreviated approach: the influence of rf forward power (in the range of 20–30 W) was investigated keeping the discharge pressure at 500 Pa, and the effect of discharge pressure was studied in the range of 400–700 Pa (using 25 W). Although possible interdependencies between pressure and rf power parameters could give rise to slightly different optimum GD conditions, the univariant approach described above is the typical procedure used in GD optimizations. In any case, the pressure and power intervals investigated are those typically used for rf-GDs depth profiles for semiconductor and conducting materials. B and Si RDRs were found to be similar for 20 and 25 W although an increase, especially for B, both in the RDR and standard deviation values was observed at 30 W. Concerning the discharge pressure, better RDRs were observed using lower Ar pressures (in the order of 400–500 Pa). Therefore, 450 Pa and 25 W were selected as the optimum conditions for such GD analysis. Fig. 3 shows the crater profile obtained at the selected experimental conditions. As can be seen, and taking into



**Fig. 3** Crater profile obtained for a B doped Si sample by rf-GD-OES in continuous mode at the optimized experimental conditions (450 Pa and 25 W).



account the depth of the crater ( $\sim 300$  nm), it can be stated that a rather convenient crater shape for GD depth profiling analysis was obtained.

**Optimisation of plasma cleaning conditions.** To achieve reliable depth profiling of thin layers using GDs, it is crucial to provide conditions for stable plasma generation at the beginning of the sputtering. This can be done through minimising contaminations from the carrier gas and from the sample and anode surfaces. Molchan *et al.*<sup>25</sup> have recently reported a plasma cleaning approach as an excellent procedure to improve the quality of depth profiles of thin films. Such plasma cleaning process, based on the generation of a soft plasma using a discharge at reduced pressure and power conditions to avoid the sputtering of the sample, was tested here.

Fig. 4a shows our results on the qualitative in-depth profile of the B doped sample in the absence of plasma cleaning (normalised intensity signals, with respect to Ar intensity, were used to correct for instrumental instabilities, *e.g.* signal drift). As can be observed, a high C signal is evident at the beginning of the sputtering and, also, an increase in the H intensity is observed (although both H and C signals can be originated from different contamination sources, including impurities on the discharge carrier gas and vacuum pumps, they are mainly originated from contamination of the sample and the internal anode surfaces). However, the generation of a low energy plasma before GD analysis using 2 W and 600 Pa during 4 min led to a significant reduction of the C signal and to a slight decrease in the H response at the beginning of the sputtering (Fig. 4b). The Ar flush time, *i.e.* the time between mounting the sample and application

of rf power, was selected to be 60 s. As can be observed in Fig. 4a and 4b, the interface a-Si:H layer/Zn substrate was achieved at the same sputtering time in both cases ( $\sim 15$  s), indicating that the plasma cleaning process did not produce any measurable modification of the sample composition and depth in the a-Si:H layer. The experiments above demonstrate that for our investigated samples, a correct selection of the plasma cleaning conditions allows a rapid stabilisation of the plasma together with efficient removal of contaminants from the sample surface, improving the quality of observed depth profiles.

**Qualitative in-depth profiles of a-Si:H thin film solar cells.** After the optimisation of GD experimental conditions, the capability of rf-GD-OES in continuous mode for depth profiling analysis of photovoltaic a-Si:H TFSC was investigated. First, the analysis of the B doped and P doped samples was performed using 450 Pa and 25 W (after a plasma cleaning process at 600 Pa and 2 W during 4 min in both cases). Fig. 5a and 5b show the qualitative

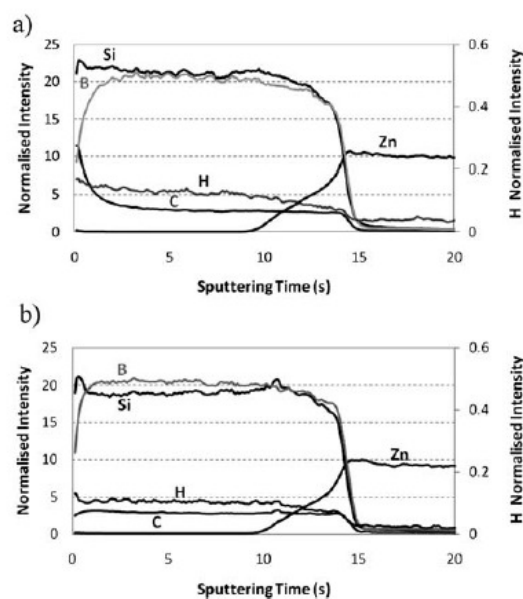


Fig. 4 Qualitative in-depth profile of the B doped sample using rf-GD-OES in continuous mode (450 Pa and 25 W). a) Without plasma cleaning process. b) After plasma cleaning process at 600 Pa and 2 W during 4 min.

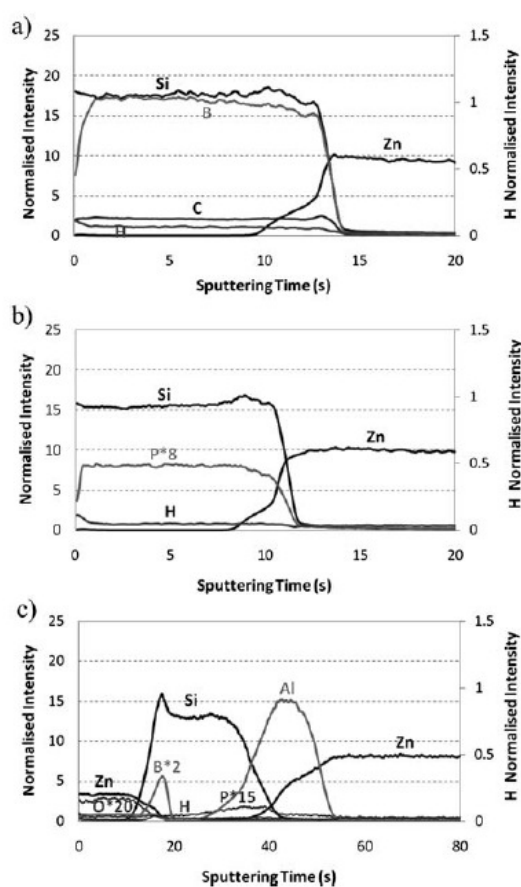


Fig. 5 Qualitative in-depth profiles obtained by rf-GD-OES in continuous mode using the optimized experimental conditions (plasma cleaning process and GD analysis at 450 Pa and 25 W). a) B doped sample. b) P doped sample. c) Complete photovoltaic TFSC based on a-Si:H.

in-depth profiles obtained for the B doped and the P doped samples, respectively. A good depth resolution between the a-Si:H layers and the Zn substrate was observed in both cases and doping elements were well discriminated: B, H, and C (for the B doped sample), and P and H (for the P doped sample). Fig. 5c shows the qualitative in-depth profile obtained for the real TFSC. As can be seen, it was possible to discriminate the different parts of the photovoltaic device: the first layer of the coating with ZnO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the a-Si:H layer (where we can distinguish between the B doped, the intrinsic a-Si:H, and the P doped films), the back contact layer and, finally, the Zn substrate. In brief, in-depth rf-GD-OES profiles give rapid information which complements classical electrical measurements which just provide information about electrical parameters (e.g. short circuit current, open circuit voltage, and fill factor) and final efficiency of the solar cells.<sup>26,27</sup>

## 2. Analysis of a-Si:H thin film solar cells by pulsed RF-GD-OES

**Influence of pulse frequency and duty cycle.** Using pulsed GDs, apart from the Ar discharge pressure and rf forward power, three additional parameters have to be controlled and optimised: the pulse frequency, the pulse width and the duty cycle. The influence of the pulse frequency and the duty cycle on the intensity signals and relative depth resolution was investigated using the optimum discharge pressure and rf power conditions selected in continuous mode (i.e. 450 Pa and 25 W). Pulse frequency was studied in the range of 500–10000 Hz and three duty cycles were evaluated (0.1875, 0.375 and 0.5). Fig. 6a and 6b show the normalised intensity signals of Si and B for the B doped sample at the different pulse frequencies and duty cycles investigated. As can

be seen, intensity signals in pulsed mode were always lower than signals obtained in continuous mode and, in general, both for Si and B better sensitivities were found at higher duty cycles and lower pulse frequencies. It should be highlighted that intensity values in pulsed mode were an average of the signals obtained when the discharge was switched on and switched off (the GD-OES instrument used only allows time resolved measurements in the order of tenth of seconds and resolution for GDs pulses with a duration of microseconds is needed). The use of GDs with appropriate time discrimination (e.g. using time gated detection with a charge-coupled device) could allow us to increase the observed sensitivity in the pulsed mode.

Fig. 6c and 6d show the influence of the pulse frequency and duty cycle on the relative depth resolution of Si and B, respectively. Using a duty cycle of 0.5 the observed RDR was always better (for all the pulse frequencies investigated) than that obtained in continuous mode. Therefore, the optimum experimental conditions selected for the pulsed mode were a pulse frequency of 1000 Hz and a duty cycle of 0.5.

Emission yields of Si and B were evaluated in continuous and pulsed mode. It is well known that analyte emission intensity depends upon two factors: the sputtering rate (density of analyte atoms in the plasma) and the excitation efficiency of those atoms (emission yield).<sup>28</sup> Thus, the emission yield,  $R$ , for a given emission line ( $\lambda$ ) of an element X in a given matrix M, can be expressed as:

$$R_{M,X,\lambda} = I_{M,X,\lambda} / (q [X]) \quad (\text{Equation 1})$$

where  $I$  is the background-corrected analyte emission intensity,  $q$  is the sputtering rate of the matrix M, and  $[X]$  the concentration of the element X in the sample M. However, in our studies which

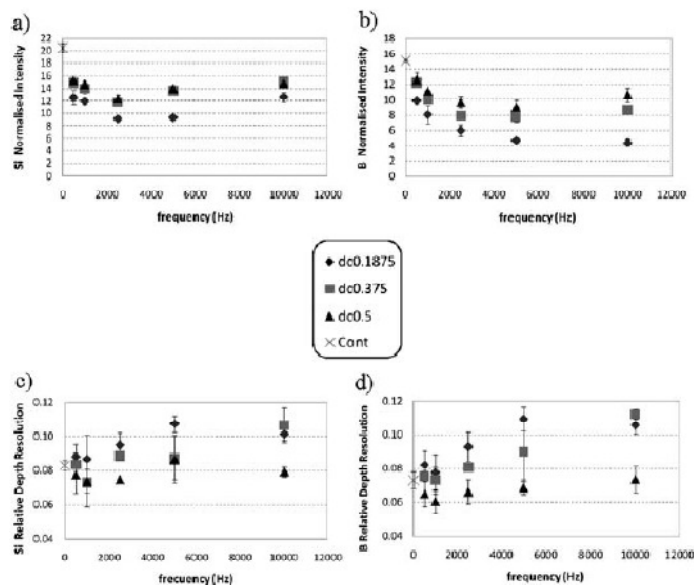


Fig. 6 Influence of the pulse frequency and the duty cycle on the intensity signals and RDR of Si and B in the B doped sample obtained by rf-GD-OES analysis in pulsed mode (450 Pa and 25 W). Standard deviation values are calculated from the mean of three independent measurements. a) Si intensity signals. b) B intensity signals. c) Si RDR. d) B RDR.

are just for comparison purposes, considering that the material is always the same, we used depth units instead of mass units for the calculation (denoted as "emission yields").

The penetration rate for the B doped sample was measured in continuous and pulsed mode at the optimised experimental conditions. Penetration rates were found to be  $9.2 \pm 1.1 \mu\text{m min}^{-1}$  in continuous mode (450 Pa and 25 W) and  $4.4 \pm 0.5 \mu\text{m min}^{-1}$  in pulsed mode (450 Pa, 25 W, 1000 Hz, and 0.5 as duty cycle). Therefore, in pulsed mode the intensity signals as well as the measured penetration rates were lower than those obtained in continuous mode (because rf average power used is comparatively lower). "Emission yields", expressed as  $V/(\mu\text{m}/\text{min})$ , in pulsed mode for Si and B emission lines were always higher than those obtained in continuous mode (3.3 vs. 2.2 for Si and 2.5 vs. 1.6 for B, respectively). In other words, the better "emission yields" for the analysis of a-Si:H films in pulsed mode could be attributed to a higher excitation efficiency of the atomic transitions in the discharge. Moreover, the lower penetration rates and good RDRs observed warrant the further application of pulsed GDs for in-depth profile analysis of thin layers.

**Qualitative in-depth profiles of thin film a-Si solar cells.** After the previously detailed evaluation of the experimental parameters, the analytical performance of our pulsed rf-GD-OES was investigated for depth profiling of photovoltaic a-Si:H TFSC. Fig. 7 shows the qualitative in-depth profiles obtained for the real photovoltaic devices at three different pulse rf forward powers: 25 W, 50 W (which corresponds to an averaged power of 25 W, considering that the duty cycle is 0.5), and 75 W. Fortunately, in all cases, it was possible to discriminate the different parts of the photovoltaic device: the first contact layer, the a-Si:H layer (where we can distinguish between the B doped, the intrinsic a-Si:H, and the P doped films), the back contact layer and, finally, the Zn substrate. As can be seen, however, a better sensitivity as well as a better depth resolution (sharply defined interfaces) were observed with increasing rf power pulse (from 25 W to 75 W). This effect is especially noticeable for the a-Si:H layers where a better identification of B and P doping elements can be achieved at higher rf pulse powers, specially at 75 W. Although B signal can be observed in the first nanometers of the a-Si:H layer using 25 W, P signal is hardly distinguishable from the background signal. By using 75 W, P signal can be perfectly discriminated at the end of the a-Si:H layer. Furthermore, Si signal intensities showed a slight increase at the beginning of the a-Si:H layer at 25 W and 50 W pulsed powers, but using 75 W a higher stabilisation of the Si signals and a longer plateau (throughout the a-Si:H layer) can be obtained. On the other hand, if we compare the qualitative in-depth profiles obtained for the real a-Si:H TFSC in continuous and pulsed mode at the same rf average power (Fig. 5c and 7b, respectively), it can be observed that although penetration rates were rather similar in both cases, signal intensities were significantly higher in pulsed mode for all the elements studied in the photovoltaic devices.

Finally, it should be highlighted that qualitative in-depth profiles obtained by rf-GD-OES would facilitate getting important information about the diffusion processes between the adjacent coating layers of photovoltaic devices. As can be seen in Fig. 7, the a-Si:H/Al interface, as well as the Al/Zn interface, are not sharply defined and Al and Zn seem to be spread to the

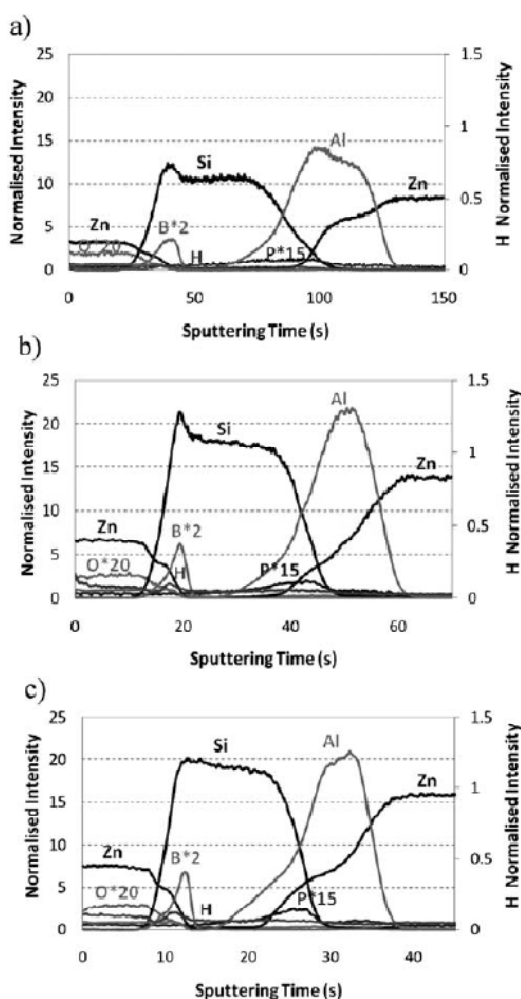


Fig. 7 Qualitative in-depth profiles of the photovoltaic TFSC device obtained by pulsed rf-GD-OES (plasma cleaning process and GD analysis at 450 Pa, 1000 Hz, and 0.5 as duty cycle) at different pulse rf forward powers. a) 25 W. b) 50 W. c) 75 W.

a-Si:H layer and the Al contact layer, respectively. The sample substrate roughness and the weakness of the interfaces (due to the manufacturing stage) could be main factors accounting for such diffusion processes.

## Conclusions

The direct characterisation of photovoltaic devices using glow discharge optical emission spectrometry has been investigated here and the results obtained confirm the potential of rf-GD-OES, both in continuous and pulsed mode, for direct depth profiling analysis of a-Si:H thin film solar cells. Qualitative in-depth profiles obtained by rf-GD-OES have shown to offer good

depth resolution of the different coating layers. It was possible to discriminate the key parts of the photovoltaic device: the first layer of the coating with ZnO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the a-Si:H layer (where the B doped, the intrinsic a-Si:H, and the P doped films can be well differentiated), the back contact layer and, finally, the Zn substrate. Additionally, the use of pulsed GDs provided a better stabilisation of the Si signal intensity throughout the a-Si:H layer. In this way, diffusion processes between the a-Si:H/Al interface and the Al/Zn interface can be studied in detail.

These preliminary studies are of great interest because they pave the way for further investigations addressed to better understand and control the effect of the contact layers of the a-Si:H film, interdiffusion processes, etc, on the performance of the TFSC. The obtained promising qualitative results obtained with rf-GD-OES call for further investigations to develop proper in-depth quantification methodologies (to know both, layer composition and possible concentration gradients of non-matrix elements) which will be of great practical importance for the evaluation of final energy conversion efficiency of TFSC and for quality control of photovoltaic devices production at an industrial level.

The information obtained of TFSC from qualitative in-depth rf-GD-OES profiles complements that provided by classical electrical measurements and allow for a more complete characterisation of such solar cell devices by other direct solid analysis techniques. In particular, although sensitivity is not as high as that achieved with other "traditional" techniques such as Secondary ion mass spectrometry, rf-GD-OES allows rapid analysis with nanometer in-depth resolution and typically less matrix effects and lower cost. Thus, it is probably that the photovoltaic industry can find an application niche for the technique here investigated.

### Acknowledgements

Financial support from "Plan Nacional de I + D + I" (Spanish Ministry of Science and Innovation, and FEDER Programme) through the project MAT2007-65097-C02-01 and from Acciona and ArcelorMittal through CETICA project (CENIT Programme) is gratefully acknowledged. Also, B. Fernández and A. Menéndez gratefully acknowledge financial support from the "Juan de la Cierva" and "Torres Quevedo" Research Programs of the Ministry of Science and Innovation of Spain, respectively (both programs are co-financed by the European Social Fund).

### References

- 1 E. Serrano, G. Rus and J. García-Martínez, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2009, **13**, 2373–2384.
- 2 K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Dutta, *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, 2004, **12**, 69–92.
- 3 J. Cárabe and J. J. Gandía, *Opto-Electronics Review*, 2004, **12**, 1–6.
- 4 T. Markvart and L. Castañer, "Solar Cells: Materials Manufacture and Operation", Elsevier Science & Technology, Oxford, 2005.
- 5 X. Deng and E. A. Schiff, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", A. Luque, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- 6 M. Zeman, "Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications", J. Poortmans and V. Arkhipov, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- 7 M. A. Green, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, **18**, 15–19.
- 8 D. Pysch, A. Mette and S. W. Glemz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 1650–1706.
- 9 R. E. I. Schropp and M. Zeman, "Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology", Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998.
- 10 J. Pisonero, B. Fernández and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1145–1160.
- 11 R. Escobar-Galindo, R. Gago, A. Lousa and J. M. Albella, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**, 494–505.
- 12 V. Hoffmann, M. Kasik, P. K. Robinson and C. Venzago, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 173–188.
- 13 J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2006, **25**, 11–18.
- 14 R. K. Marcus and J. A. C. Broekaert, "Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy", John Wiley & Sons Ltd., England, 2003.
- 15 R. Winchester and R. Payling, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 607–666.
- 16 Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623–641.
- 17 Th. Nelis, M. Aeberhard, M. Hohl, L. Rohr and J. Michler, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 112–125.
- 18 C. Yang, K. Ingenieri, M. Mohill and W. W. Harrison, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 73–78.
- 19 B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 462–466.
- 20 A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 233–235.
- 21 J. Woerdenweber, T. Merdzhanova, R. Schmitz, A. Mück, U. Zastrow, L. Niessen, A. Gordijn, R. Carius, W. Beyer, H. Stiebig and U. Rau, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 094507.
- 22 S. Hofmann and K. Yoshihara, *Surf. Interface Anal.*, 1990, **21**, 673–680.
- 23 S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, 1999, **27**, 825–834.
- 24 K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and R. K. Marcus, *Surf. Interface Anal.*, 2001, **31**, 869–873.
- 25 I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, N. Trigoulet, P. Chapon, A. Tempez, J. Malherbe, L. Lobo Revilla, N. Bordel, Ph. Belenguer, T. Nelis, A. Zahri, L. Therese, Ph. Guillot, M. Ganciu, J. Michler and M. Hohl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 734–741.
- 26 D. Arai, M. Kondo and A. Matsuda, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**, 3174–3178.
- 27 P. Singh, S. N. Singh, M. Lal and M. Husain, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**, 1611–1616.
- 28 R. Payling, D. Jones and A. Bengtson, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1997.

*D.1.3.2 Proceeding del XI Congreso Nacional de Materiales, (2010), 914-917.*

**CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS DE CAPA FINA BASADAS EN SILICIO AMORFO EMPLEANDO DESCARGAS LUMINISCENTES PULSADAS CON DETECCIÓN POR ESPECTROMETRÍA ÓPTICA Y DE MASAS**

***B. Fernández<sup>1</sup>, P. Sánchez<sup>1,2</sup>, A. Menéndez<sup>2</sup>, R. Pereiro<sup>1</sup>, A. Sanz-Medel<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Dpto. Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, C/Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, España, [fernandezbeatriz@uniovi.es](mailto:fernandezbeatriz@uniovi.es)

<sup>2</sup>Dpto. Energía, Fundación ITMA, Calafates s/n 33417 Avilés, España

**Resumen:** En los últimos años, el desarrollo de células solares de capa fina (TFSC) basadas en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) ha experimentado un gran auge gracias a las ventajas que ofrecen frente a los dispositivos de silicio cristalino (c-Si). Sin embargo, su baja eficiencia (7-12%) en comparación con las células convencionales de c-Si (16-20%) está frenando su desarrollo e implantación. Actualmente se están llevando a cabo grandes esfuerzos para mejorar su eficiencia, lo que pasa por disponer de técnicas de caracterización adecuadas. En la presente comunicación se estudia la viabilidad de la descarga luminiscente (GD) pulsada acoplada a espectrometría de emisión óptica (GD-OES) y de masas (GD-MS) como técnicas de caracterización para las TFSC. La información proporcionada, con una resolución en profundidad de nanómetros, resulta de gran ayuda a la hora de llevar a cabo la optimización y mejora de cada uno de los recubrimientos que componen este tipo de dispositivos fotovoltaicos.

**Palabras clave:** Fotovoltaica, Células solares de capa fina, Silicio amorfo hidrogenado, Descarga luminiscente, Espectrometría de Emisión Óptica, Espectrometría de Masas, Perfiles en profundidad

**1. INTRODUCCIÓN.**

Actualmente, el mercado mundial de la energía solar fotovoltaica está dominado por los dispositivos basados en c-Si denominados de “primera generación” (91% del mercado). Sin embargo, en los últimos años, la alta demanda ha provocado escasez de materia prima, lo que ha generado fuertes incrementos de coste. Este hecho ha abierto el mercado a los dispositivos de “segunda generación” o TFSC [1,2]. Esta tecnología se basa en la utilización de materiales con una capacidad de absorción de la luz superior a la del c-Si, permitiendo reducir el espesor de los recubrimientos a escala nanométrica. Las células basadas en a-Si:H son las que dominan actualmente el mercado mundial de las TFSC [3]. Además, este tipo de dispositivos fotovoltaicos ofrece la posibilidad de depositar los recubrimientos de que consta la célula sobre diferentes tipos de sustratos, ya sean rígidos o flexibles (vidrio, acero, polímero, etc.), lo que les confiere un importante potencial de cara a la integración arquitectónica. Sin embargo, su baja eficiencia (7-12%) en comparación con las células de c-Si (16-20%) hace que hoy en día su cuota de mercado sea todavía inferior al 10%. Por lo tanto, resulta evidente la necesidad de profundizar en el desarrollo y optimización de este tipo de dispositivos para obtener rendimientos más competitivos.

Este tipo de células se componen de una serie de capas de diversa naturaleza (p.e. metales, óxidos, semiconductores, etc.) con espesores nanométricos y, debido a ello, los métodos tradicionales de caracterización se basan generalmente en técnicas indirectas y/o que emplean procesos tediosos. La posibilidad de evaluar, en una misma medida, parámetros tan importantes como son la distribución y

concentración de dopantes e impurezas, así como posibles difusiones de elementos entre capas, supondría un avance muy importante en la optimización y mejora de las TFSC.

La descarga luminiscente (GD) se ha convertido, en los últimos años, en una importante herramienta para el análisis directo de sólidos. Las GDs acopladas tanto a espectrometría de emisión óptica (OES) como de masas (MS) permiten llevar a cabo el análisis de una gran variedad de matrices de manera rápida, con buenos límites de detección ( $\sim \mu\text{g/g-ng/g}$ ) y, además, proporcionan perfiles de concentración en profundidad con resolución de nanómetros gracias a que se pueden ir arrancando de forma controlada las capas de la superficie a analizar [4,5].

Particularmente, las GDs de radiofrecuencia (rf) que operan en modo pulsado constituyen una de las líneas de investigación más prometedora de los últimos años [6]. Este modo de trabajo, donde se aplican pulsos de alta potencia durante cortos periodos de tiempo (mili o microsegundos), presenta una serie de ventajas frente al modo continuo: (i) Al emplear altos picos de potencia se incrementan, durante la duración del pulso, la excitación e ionización, (ii) La potencia promedio utilizada es baja, por lo que el riesgo de calentamiento de la muestra es menor (se pueden analizar muestras térmicamente inestables), y (iii) La velocidad de arrancado promedio es también menor, lo que podría mejorar la resolución en profundidad para el análisis de capas delgadas. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de las técnicas GD-OES y GD-MS operando en modo pulsado para el análisis de células solares fotovoltaicas de capa fina basadas en silicio amorfo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Se prepararon tres tipos de muestras con diferentes recubrimientos sobre un sustrato de Zn pulido a brillo espejo. En la Figura 1 se puede observar un esquema de las muestras: a) Sustrato de Zn con una capa de a-Si:H dopado con B y C con espesor de 350±18 nm, b) Sustrato de Zn con una capa de a-Si:H dopado con P con espesor de 280±12 nm, y c) Célula completa, TFSC formada por las siguientes capas: ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AZO) / n-a-Si:H / a-Si:H intrínseca / p-a-SiC:H / Al / Zn.

Las capas de material semiconductor se depositaron con un equipo de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) tipo clúster, modelo V740i (ELETTORAVA, Italia). Las capas de Al y AZO se depositaron empleando un equipo de deposición física en fase vapor tipo magnetron-sputtering (PVD) modelo 8HV-ORION (AJA, Boston, USA). Los espesores de las capas de a-Si:H dopado con B y P fueron medidos empleando un perfilómetro mecánico, modelo XP-1 (AMBIOS TECHNOLOGY, EEUU). Para el caso de la célula completa, los espesores de las distintas capas del recubrimiento fueron calculados a partir de la velocidad y el tiempo de deposición empleados.

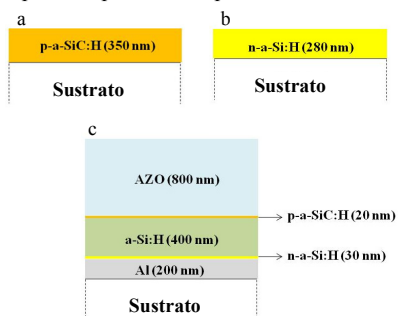


Figura 1. Esquema de las muestras preparadas para el análisis por GDs. a) Muestra dopada con B, b) Muestra dopada con P, c) Célula completa.

2.2. Instrumentación

Para llevar a cabo los análisis por GD con detección óptica, se empleó un equipo comercial rf-GD-OES modelo JY5000RF (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Francia). El sistema óptico está constituido por 2 espectrómetros: un policromador Paschen-Runge de 0,5 m de longitud focal que opera en un rango espectral 110-800 nm, y un monocromador Czerny-Turner que permite aumentar la capacidad de análisis del equipo a cualquier longitud de onda dentro de su rango espectral (160-900 nm) [7]. El ánodo de trabajo utilizado fue de 4 mm de diámetro interior y las líneas de emisión seleccionadas fueron 121,57 nm para H, 130,21 nm para O, 149,26 nm para N, 156,14 nm para C, 178,29 nm para P, 249,77 nm para B (desmedida con el monocromador), 288,16 nm para Si, 334,50 nm para Zn y 396,15 nm para Al. Los voltajes aplicados a cada tubo fotomultiplicador han sido optimizados para obtener la mayor sensibilidad para cada uno de los elementos: 930 V para Si, 900 V para B y 999 V para el resto de elementos.

El equipo de GD con detección de masas consiste en un espectrómetro de masas de tipo tiempo de vuelo (ToFMS) ortogonal (Tofwerk, Suiza), acoplado a una cámara de descarga luminiscente de tipo Grimm modificado [8]. El ánodo tiene 4 mm de diámetro interno y en su interior lleva un tubo de flujo que favorece el transporte de iones hacia el espectrómetro de masas. Los iones generados en la cámara de descarga son extraídos a través del orificio del “sampler” (Ø = 0,5 mm) y acelerados a través del “skimmer” (Ø = 1 mm) hacia la interfase, donde los iones son enfocados hacia el tubo de vuelo. El detector está constituido por dos placas microcanal. La Figura 2 muestra un esquema del acoplamiento GD-ToFMS.

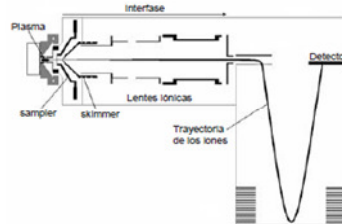


Figura 2. Esquema del equipo GD-ToFMS.

El modo de operación de la descarga para todos los experimentos, tanto empleando GD-OES como GD-ToFMS, ha sido el pulsado. En la Tabla 1 se recogen las condiciones de trabajo utilizadas en cada caso.

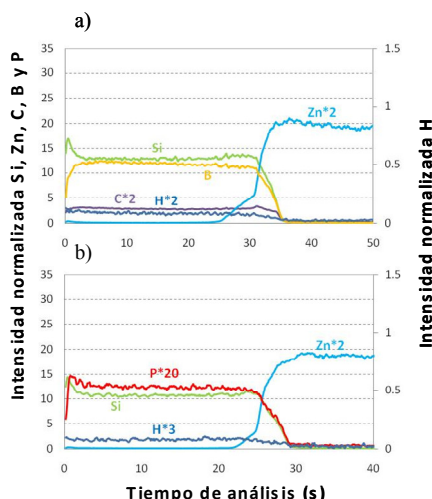
Tabla 1. Condiciones de operación utilizadas.

	rf-GD-OES	rf-GD-ToFMS
Presión (Pa)	450	650
Potencia (W)	25-75	75
Frecuencia (Hz)	1000	250
Anchura de pulso (ms)	0,5	2
Duty cycle (%)	50	50

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización de TFSC empleando rf-GD-OES

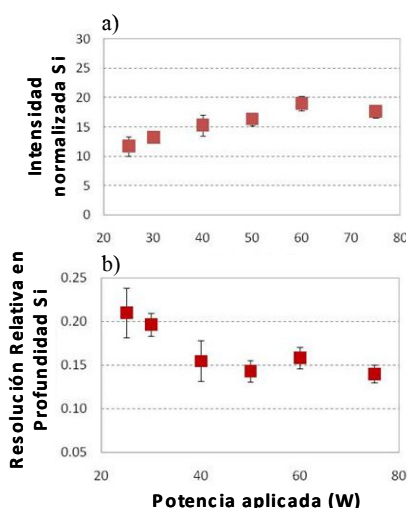
En primer lugar, se evaluó la capacidad de la técnica rf-GD-OES para la detección de elementos dopantes e impurezas en capas delgadas de a-Si:H. Además, se calculó la resolución relativa en profundidad (RDR) [9], para evaluar la capacidad de las GDs en modo pulsado para el análisis de este tipo de recubrimientos. Para ello se analizaron las muestras dopadas con B y P (Figuras 1a y 1b, respectivamente) a las condiciones óptimas de análisis (Tabla 1). En la Figura 3 se muestran los perfiles cualitativos obtenidos para las dos muestras (las intensidades están normalizadas respecto a la señal de Ar para corregir posibles inestabilidades instrumentales, deriva, etc). Los dos perfiles permiten discriminar perfectamente la zona del recubrimiento del sustrato de Zn en menos de 35 s y, además, es posible detectar el H y los elementos minoritarios de los recubrimientos (B y C en la Fig. 1a y P en la Fig.1b). Por otro lado, en los dos casos se obtuvieron resoluciones en profundidad muy bajas (p.e. RDR 0,074±0,007 para la línea de Si y 0,061±0,007 para la línea de B), lo que indica una velocidad de arrancado uniforme y, por lo tanto, un cráter con fondo plano (requisito indispensable para los análisis de perfiles en profundidad).



**Figura 3.** Perfiles cualitativos empleando rf-GD-OES en modo pulsado. a) a-Si:H dopado con B, b) a-Si:H dopado con P.

- Efecto de la Potencia

Una de las ventajas que ofrecen las GDs pulsadas frente a las que operan en modo continuo es que permiten operar a mayores potencias sin producir degradación de las muestras y, además, pueden mejorar la resolución en profundidad de los análisis. De este modo, se llevó a cabo un estudio para ver el efecto que tiene la potencia de rf en el análisis de TFSC basadas en a-Si:H sobre las intensidades de las señales y la RDR. Para ello, se varió la potencia de rf en un rango comprendido entre 25-75 W manteniendo el resto de los parámetros constantes (450 Pa, 1000 Hz, 50% duty cycle). La Figura 4 muestra la variación de la intensidad de Si y la RDR para la línea de Si (Fig. 4a y 4b, respectivamente) en el análisis de la célula completa empleando rf-GD-OES.

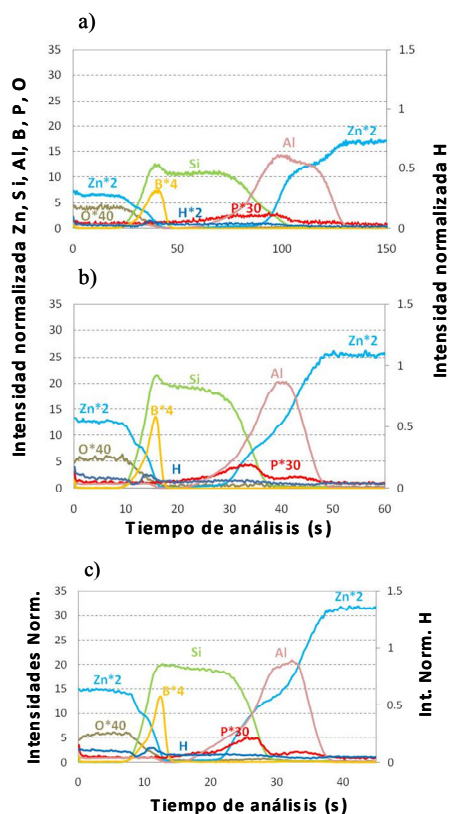


**Figura 4.** Efecto de la potencia de rf en el análisis de TFSC basadas en a-Si:H empleando rf-GD-OES. a) Intensidad de Si, b) RDR para el Si. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de tres réplicas.

Como se puede ver en la Figura 4a, al aumentar la potencia de rf se produce un incremento lineal en las intensidades de Si para el rango de potencias comprendido entre 25 y 60 W. En este intervalo, se llega a observar un aumento de la señal de Si de hasta un factor 1,5. Sin embargo, a potencias mayores no se observa este incremento y, teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a la medida, las intensidades de Si a 60 y 70 W son similares.

Por otro lado, en la Figura 4b se muestra la variación de la resolución en profundidad para la línea de Si con la potencia aplicada. Al igual que ocurre con las intensidades, donde un aumento de la potencia mejora la sensibilidad, la resolución en profundidad mejora a medida que aumenta la potencia. Los valores para la RDR disminuyen de forma significativa al incrementar la potencia de rf hasta 40 W (~30% frente a los valores obtenidos a 25-30 W), alcanzando un valor relativamente constante entre 50-70 W. Esta mejora en la RDR podría atribuirse a la naturaleza de las capas que componen este tipo de dispositivos fotovoltaicos. Las TFSC basadas en a-Si:H se componen de una serie de capas de distinta naturaleza: conductores (Al y AZO) y semiconductoras (a-Si:H dopado y sin dopar), lo que modifica el arrancado durante el análisis al variar las condiciones eléctricas.

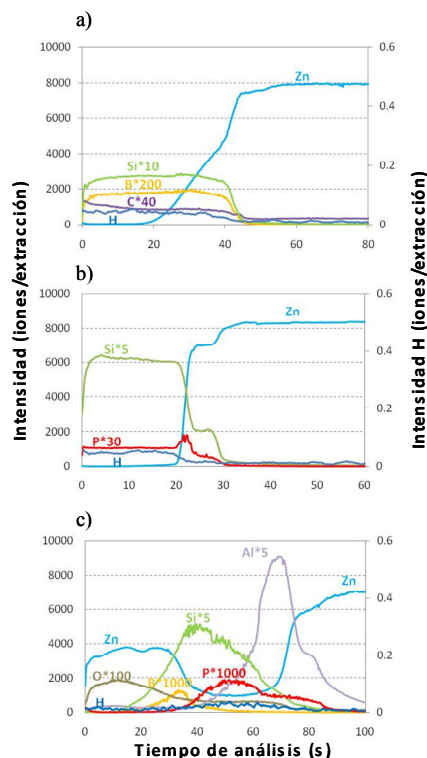
En la Figura 5 se recogen tres perfiles cualitativos para la célula completa empleando rf-GD-OES, a 25, 60 y 75 W de potencia respectivamente. En todos los casos se pueden discriminar perfectamente las capas que componen la célula fotovoltaica: ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / a-Si:H / Al / sustrato de Zn. Además, también es posible distinguir las tres zonas de la capa de a-Si:H; película dopada con B, sin dopar, y dopada con P. De acuerdo a lo observado en la Fig. 4b, la resolución en profundidad para el Si mejora al aumentar la potencia de rf y, además, el empleo de altas potencias (50-75 W) permite discriminar mucho mejor los elementos dopantes dentro de la capa de a-Si:H. En las Figuras 5b y 5c se puede ver como las capas de B y P están muy bien definidas y separadas dentro de la capa de a-Si:H intrínseco.



**Figura 5.** Perfiles cualitativos de la célula completa empleando rf-GD-OES. a) 25 W, b) 60 W, c) 75 W.

### 3.2. Caracterización de TFSC empleando rf-GD-ToFMS

A la vista de los resultados obtenidos empleando detección óptica, en un segundo paso se llevó a cabo el análisis de las muestras seleccionadas empleando rf-GD-ToFMS a una potencia de rf de 75 W (Tabla 1). La Figura 6 recoge los perfiles cualitativos obtenidos para las 3 muestras; recubrimiento de a-Si:H dopado con B, con P, y la célula completa. Las Figuras 6a y 6b muestran una buena resolución en profundidad para la capa de Si y, al igual que ocurría cuando se empleaba rf-GD-OES, es posible identificar los elementos dopantes (B y C en Fig. 6a y P en Fig. 6b). Por otro lado, aunque la resolución en profundidad obtenida para el Si en la capa de a-Si:H en la célula completa es un poco menor que en rf-GD-OES (la interfase de Si está más extendida en el tiempo), también podemos discriminar las diferentes capas de la célula: ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / a-Si:H / Al / sustrato de Zn.



**Figura 6.** Perfiles cualitativos empleando rf-GD-ToFMS. a) Muestra dopada con B, b) Muestra dopada con P, c) Célula completa.

### 4.- CONCLUSIONES.

Se ha evaluado la capacidad de las rf-GDs en modo pulsado para la caracterización de TFSC basadas en a-Si:H. Se han utilizado 2 tipos de muestras: con una única capa de a-Si:H dopada con B, C o P, y una célula completa con diferentes capas de naturaleza muy variada en el recubrimiento. Los perfiles cualitativos obtenidos por rf-GD-OES y rf-GD-ToFMS demuestran que en ambos casos las GDs permiten identificar los elementos dopantes presentes en la capa de a-Si:H con una buena sensibilidad y, además, que es posible identificar cada una de las capas con una buena resolución en profundidad: es posible distinguir el contacto trasero y delantero de las células y las 3 capas nanométricas dentro de la capa de a-Si:H. Por tanto, se puede afirmar que las GDs permiten el análisis de TFSC, ofreciendo información complementaria a las técnicas tradicionalmente empleadas en este campo.

### 5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos MAT2007-65097-C02-01 (Plan Nacional I+D+I, Ministerio de Ciencia e Innovación) y CETICA (Programa CENIT, Acciona y Arcelor Mittal). Beatriz Fernández y Armando Menéndez agradecen la financiación recibida a través de los contratos “Juan de la Cierva” y “Torres Quevedo”, respectivamente. Se agradece especialmente el contacto con Horiba Jobin Yvon para el préstamo del instrumento GD-ToF-MS.

### 6.- REFERENCIAS



- <sup>[1]</sup> Cárabe J., Gandía J.J., “Thin-film-silicon solar cells” *Opto-Electronics Review*, 12 (2004) 1-6.
- <sup>[2]</sup> Markvart, T., Castañer L., “Solar Cells: Materials Manufacture and Operation” Elsevier Science & Technology, 2005.
- <sup>[3]</sup> Deng X., Schiff E.A., “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.” Luque. A., John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- <sup>[4]</sup> Escobar-Galindo R., Gago R., Lousa A., Albella J.M., “Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques” *Trends Anal. Chem.*, 28 (2009) 494-505.
- <sup>[5]</sup> Pisonero J., Fernández B., Pereiro R., Bordel N., Sanz-Medel A., “Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films”, *Trends Anal Chem* 25 (2006) 11-18.
- <sup>[6]</sup> Belenguer Ph., Ganciu M., Guillot Ph., Nelis Th., “Pulsed glow discharges for analytical applications”, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 623-641.
- [7] Fernández B., Martín A., Bordel N., Pereiro R., Sanz-Medel A., “In-Depth Profile Analysis of Thin Films deposited on Non-Conducting Glasses by rf GD-OES” *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 876-886.
- [8] Hohl M., Kanzari A., Michler J., Nelis T., Fuhrer K., Gonin M., “Pulsed rf GD-TOFMS for fast surface and interface analysis of conductive and non-conductive materials ” *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 292-295.
- [9] Shimizu K., Habazaki H., Sheldon P., Thompson G.E., Marcus R.K. “Influence of interracial depth on depth resolution during GDOES analysis of thin alumina films” *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 869-873.

**D.1.3.3 International Journal of Molecular Sciences, 12, (2011), 2200-2215.**

*Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 2200-2215; doi:10.3390/ijms12042200

OPEN ACCESS

International Journal of  
**Molecular Sciences**

ISSN 1422-0067

www.mdpi.com/journal/ijms

Article

**Characterization of Doped Amorphous Silicon Thin Films through the Investigation of Dopant Elements by Glow Discharge Spectrometry. A Correlation of Conductivity and Bandgap Energy Measurements**

Pascal Sánchez <sup>1,2,†</sup>, Olaya Lorenzo <sup>3,†</sup>, Armando Menéndez <sup>2,\*</sup>, Jose Luis Menéndez <sup>3</sup>, David Gomez <sup>2</sup>, Rosario Pereiro <sup>1</sup> and Beatriz Fernández <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Physical and Analytical Chemistry; Faculty of Chemistry; University of Oviedo; Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain; E-Mails: pascal@itma.es (P.S.); mrpereiro@uniovi.es (R.P.)

<sup>2</sup> Energy Group (EN) - ITMA Foundation; Calafates 11 (L.3.4) 33417 Avilés, Spain; E-Mail: d.gomez@itma.es

<sup>3</sup> Department of Nanostructured Materials, Nanomaterials and Nanotechnology Research Center (CINN). Government of Asturias, Spanish Council for Scientific Research (CSIC), University of Oviedo (UO). Technology Park of Asturias, 33428 Llanera, Asturias, Spain; E-Mails: olayalc@gmail.com (O.L.); jl.menendez@cinn.es (J.L.M.)

† These authors contributed equally to this work.

\* Authors to whom correspondence should be addressed; E-Mails: a.menendez@itma.es (A.M.); fernandezbeatriz@uniovi.es (B.F.); Tel.: +34-985-105365; Fax: +34-985-103125.

*Received: 4 February 2011; in revised form: 15 March 2011 / Accepted: 28 March 2011 /*

*Published: 30 March 2011*

**Abstract:** The determination of optical parameters, such as absorption and extinction coefficients, refractive index and the bandgap energy, is crucial to understand the behavior and final efficiency of thin film solar cells based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). The influence of small variations of the gas flow rates used for the preparation of the p-a-SiC:H layer on the bandgap energy, as well as on the dopant elements concentration, thickness and conductivity of the p-layer, is investigated in this work using several complementary techniques. UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry were used for the determination of bandgap energies of four p-a-SiC:H thin films, prepared by using different B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and SiH<sub>4</sub> fluxes (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> from 12 sccm to 20 sccm and SiH<sub>4</sub> from 6 sccm to 10 sccm). Moreover, radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry

technique was used for depth profiling characterization of p-a-SiC:H thin films and valuable information about dopant elements concentration and distribution throughout the coating was found. Finally, a direct relationship between the conductivity of p-a-SiC:H thin films and the dopant elements concentration, particularly boron and carbon, was observed for the four selected samples.

**Keywords:** thin film solar cells; hydrogenated amorphous silicon; bandgap energy; ellipsometry; depth profiling analysis; glow discharge optical emission spectrometry

## 1. Introduction

Nowadays, an interesting approach of photovoltaic (PV) devices is based on the possibility to grow silicon in the form of a thin film (nanometer thickness) onto a given substrate [1]. The thin film technology based on the use of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) [2] allows important reduction in semiconductor thickness due to its capacity to absorb almost 100 times more than crystalline silicon in the visible part of the solar spectrum. This means that, for example, a 1  $\mu\text{m}$  thick a-Si:H layer is sufficient to absorb 90% of the usable solar energy. In addition, thin film solar cell (TFSC) technology has an enormous potential in cost reduction, based on the easiness to make robust, large and monolithic modules, and gives the possibility to PV structural integration [3]. However, due to the lower conversion efficiency of a-Si:H thin film solar cells compared with conventional wafer-based silicon devices [4], a growing research effort is currently being invested to improve the final TFSC efficiency.

The active device of a single junction a-Si:H solar cell consists of three principal a-Si:H layers which form a p-i-n junction: a p-layer, doped with B and C (p-a-SiC:H), an intrinsic layer (i-a-Si:H) and a n-layer, doped with P (n-a-Si:H). This geometry sets up an electric field between the p and n-layers that stretches across the middle intrinsic resistive region. Light reaches the intrinsic layer generating free electrons and holes, which are then separated by the electric field. The main objective of doping a-Si:H is to modify its electrical conductivity in order to establish an electrical field necessary for a correct extraction of the electrons generated in the intrinsic film of the p-i-n a-Si:H TFSC. Concerning the p-layer, the optimum conductivity is generally achieved by mixing the silicon source gas (methane,  $\text{SiH}_4$ ) with diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [5]. However, boron tends to alloy with a-Si:H leading to a strong reduction in the bandgap and this drawback can be solved by adding carbon (as  $\text{CH}_4$ ) to the lattice [6]. The determination of the optical parameters, such as absorption and extinction coefficients, refractive index and, thus, the bandgap energy ( $E_g$ ), is crucial to know the behavior and final efficiency of the a-Si:H TFSCs [7]. Therefore, the study of such optical parameters is generally carried out for a correct characterization of PV devices.

According to the TFSC configuration, and considering that the light must shine first through the p-layer, high bandgap energy is necessary to avoid absorption phenomena by the p-layer. In the case of a-Si:H solar cells, the bandgap energy is generally determined by following a Tauc-Lorentz model [8]. This parameter depends strongly on the dopant element concentration (in the case of the p-layer, B and C) and it is usually determined through transmittance and reflectance measurements

of the layers using UV-NIR spectrophotometry [9]. This is a normal practice in bandgap characterization, although requires the use of numerical methods, which involve algorithms based on successive approximations, and takes a long procedure to obtain the bandgap energy of the layer. Moreover, UV-NIR spectrophotometry needs transparent substrates for the measurements, limiting the use of such technique to a-Si:H TFSCs deposited on glasses or transparent polymers, and it is difficult to obtain the value of refractive index accurately.

In order to avoid the limitations observed with UV-NIR spectrophotometry, the ellipsometry technique has also been investigated for the determination of the bandgap energy. Ellipsometry is a versatile and powerful technique for the determination of dielectric properties of thin films and allows the employment of both transparent and opaque substrates. Moreover, due to its good sensitivity, it has often been used to determine layer thickness in multilayer structures, atomic interdiffusion in buried layers, as well as bandgap energies in semiconductor structures [10–14]. This optical analysis technique is based on the change of the polarization state of the light after its reflection on a surface. In particular, the electric field components polarized parallel and perpendicular to the plane of incidence undergo different phase and amplitude changes (*i.e.*, the Fresnel reflection coefficients,  $r_p$  and  $r_s$ , are different). The complex ratio ( $\rho$ ) is measured following the equation:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta)$$

where  $\tan \psi$  and  $\Delta$  account for the amplitude ratio and the phase shift, respectively. In the case of an ideal substrate (just one optically relevant layer and no surface roughness), the ellipsometric ratio can be directly related to the refractive index of the substrate:

$$\frac{n + ik}{n_0} = \sin \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \tan^2 \Phi_0}$$

where  $n_0$  is the refractive index of the incidence medium, usually air ( $n_0 = 1$ ),  $\Phi_0$  the angle of incidence (defined by the experimental conditions) and  $n + ik$  the refractive index of the substrate.

On the other hand, the use of direct solid analysis spectrometric techniques [15,16] may offer great interest for the characterization of TFSCs, because they provide elemental information of major and trace constituents of great value to better understand the processes occurring at nanometer length dimensions (e.g., distribution and concentration of doping elements through the solar cell films, possible diffusion processes, presence of impurities and thickness of the layers) that have a direct influence on the bandgap energy and, therefore, on the final efficiency of PV devices for energy production. In this context, glow discharge coupled with optical emission spectrometry (GD-OES) is nowadays a well-established approach for depth profiling analysis of different types of materials [17,18]. A GD plasma is initiated when applying a high potential ( $\approx$ kV) between two electrodes containing a discharge gas (usually pure noble gases such as Ar and He). The discharge gas is electrically broken down to form electrons and positive ions which are accelerated towards the cathode surface. Release of cathode material into the gas phase (sputtering process) is achieved due to the bombardment of the cathode surface by positive ions and fast atoms with sufficient energy. The sputtered material may follow an extensive list of collisional processes in the plasma, highlighting collisions with energetic electrons (electron excitation and ionization), collisions with discharge gas metastable species (Penning ionization and excitation), and collision with discharge gas ions

(Asymmetric charge transfer) [19]. The most common mode of operation in GD spectrometry is the application of a direct current (dc) voltage, as it has been demonstrated to be a rapid and easy-to-handle technique for the elemental analysis of electrically conducting samples. Nevertheless, the increased use of radiofrequency (rf) powered glow discharges has broadened GD applications to the analysis of non-conductive samples due to their ability to sputter both conducting and insulating materials [20].

The application of GDs as primary spectrochemical sources is increasing because they offer several advantages, including moderate vacuum conditions, high depth resolution (<5 nm), fast sputtering rate (>1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ), multielemental capability, low limits of detection ( $\mu\text{g}/\text{g}$ – $\text{ng}/\text{g}$ ) and easiness of use. Additionally, the atomization and ionization processes in GD are separated in space and time, resulting in only minor variations in relative sensitivities, and in little matrix dependence, so quantification is possible without the absolute need for matrix-matched standards. The advantageous features of GDs for depth profiling analysis of coatings (such as TFSC) arise from the nature of the sputtering mechanism, in which solid samples are stably and reproducibly sputtered with Ar ions of very low energy (<50 eV) [19]. The potential of GD-OES for the qualitative characterization of a-Si:H TFSC has been already demonstrated by our group in a recent study [21].

Considering the important role of the bandgap energy of the doped p-a-SiC:H thin film on the final behavior and efficiency of a-Si:H TFSC devices, the influence of small variations of the gas flow rates used for the preparation of the samples, not only on the bandgap energy but also on the dopant elements concentration, thickness and conductivity of the p-layer, is investigated in this work using several complementary techniques. UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry were used for the determination of bandgap energies in four p-a-SiC:H thin films prepared by using different  $\text{SiH}_4$  and  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rates. Moreover, the ability of radiofrequency (rf) GD-OES for depth profiling characterization of p-a-SiC:H thin films were also evaluated in order to get information about dopant elements concentration and distribution throughout the coating, as well as to distinguish between the different sample preparation conditions. Finally, the possible relationship between the conductivity of the p-a-SiC:H thin film and the concentration of dopant elements, particularly boron and carbon, was investigated for the four selected samples.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample Preparation: Doped Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films

Four p-layers, a-Si:H films doped with B and C (p-a-SiC:H), containing different dopant elements concentration by varying the gas flow rates during the preparation stage (see Table 1), were deposited on two different substrates: highly resistive glasses (Corning 1737) and mirror-polished zinc. Glass substrate was used for UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry measurements (spectrophotometry requires always transparent substrates), whereas a conductive Zn substrate (industrial and innovative flexible substrate produced by Asturiana de Zinc, Salinas, Spain) was employed for GD-OES and ellipsometry measurements. In contrast to Si wafers used in crystalline Si solar cells, a-Si:H layers employed in TFSC can be deposited on a wide variety of substrates, increasing enormously the applications of such PV devices. Thus, although glass substrates have been traditionally employed for the preparation of solar cells, one of the advantages of TFSC relates to their low thickness, which

enables processing on flexible lightweight substrates like metal foils or polymeric films. In our case, a mirror-polished Zn substrate, whose dimensions were always kept constant (4.5 cm in diameter and 0.5 mm thickness), was selected for the study.

**Table 1.** Gas flow rates used in the p-a-SiC:H deposition processes. The fabrication of the samples was carried out by using an rf-PECVD cluster system.

Sample	SiH <sub>4</sub> (sccm)	CH <sub>4</sub> (sccm)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm)	Total Flow Rate (sccm)
p-1	10	10	12	32
p-2	8	10	12	30
p-3	8	10	20	38
p-4	6	10	20	36

For each gas flow rate configuration (Table 1), p-a-SiC:H layers were deposited simultaneously on both substrates by using a commercial rf plasma enhanced chemical vapor deposition instrument manufactured by Elettrorava (Torino, Italy). The deposition conditions used consisted of a forward power of 1.8 W, a fixed frequency of 13.56 MHz, and substrate temperature and pressure of 130 °C and 700 mTorr, respectively. The deposition process was carried out by means of a gas reaction in the plasma using SiH<sub>4</sub> (99.997%) as plasma gas and the dopants were added by mixing different fluxes of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (diluted 98% in H<sub>2</sub>) and CH<sub>4</sub> (99.9995%). The gasses were provided by Praxair-España S.L., Spain. The gas flow rates used for SiH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub> were in the range of those employed for the preparation of p-a-SiC:H thin films in the complete TFSC devices.

The thickness of the deposited p-a-SiC:H layers was experimentally determined by profilometry measurements on cross-sectioned witness samples using a mechanical step profilometer (Model Ambios XP1, AmbiosTechnology, USA).

The dark conductivity was determined using a p-a-SiC:H single layer on highly resistive glass substrate. The measurements were carried out by using a Four Probe Station designed by SIGNATONE (USA) coupled to a Keithley 4200CS+2SMU+2SMU-PA and a temperature controller (SIGNATONE, Model S-1060R).

## 2.2. UV-NIR Spectrophotometry and Ellipsometry

UV-NIR spectrophotometric measurements were performed with an optic fiber AVANTES, model AvaSpec2048-USB2 (Eerbeek, Holland), able to obtain reflectance and transmittance (R and T) spectra in a wavelength range between 200 nm and 1100 nm. The Bruggeman effective medium approximation (BEMA) and a multilayer model (*Optical* software [22]) were used to fit the R and T spectra measured *ex situ* in the UV-NIR range [23,24]. BEMA approximation is available in the multilayer model in order to implement intermixing of adjacent layers into the optical model [25]. This approximation assumes that the material is composed of an aggregate of small particles, each with its own volume fraction and dielectric constant. In this case, the volume fraction and dielectric constants of a-Si:H and voids were used. Therefore, the fit parameters were the layer thickness and the combination of different volume fractions of a-Si:H and voids. For the best fitting, complex refractive index corresponding to each p-a-SiC:H layers under study were obtained and, consequently, the layer absorption coefficient.

The ellipsometric measurements were carried out by using a variable angle spectroscopic ellipsometer SOPRA, model GES E5 in the energy range 1.5–4 eV at an incidence angle of 74° with a microspot configuration.

### *2.3. Glow Discharge—Optical Emission Spectrometry*

GD-OES analysis was performed with a JY 5000 RF instrument manufactured by HORIBA Jobin Yvon (Longjumeau Cedex, France). This instrument is equipped with an rf generator, a standard HJY GD source with an anode of 4 mm internal diameter, two optical spectrometers (a monochromator and a polychromator), and with the Quantum XP software.

High-purity Ar (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Oviedo, Spain) was employed as discharge gas. One of the spectrometers consists of a 0.5 m Paschen Runge polychromator (110–800 nm of wavelength range, and a concave grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>) with the optical path purged with nitrogen. The system is also equipped with a Czerny–Turner monochromator (0.64 m focal length, and a planar holographic grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>) which allows the increase of instrument's capabilities and, therefore, the detection of emissions at any desired wavelength within its spectral range (200–800 nm). Further details of the GD-OES instrument are described elsewhere [26,27]. The emission lines selected in this study (corresponding all of them to atomic transitions) were 121.57 nm for H, 156.14 nm for C, 249.77 nm for B (measured with the monochromator), 288.16 nm for Si and 334.50 for Zn. The voltage applied to the photomultiplier tubes (PMT) was optimized for each wavelength of interest to obtain maximum sensitivity and, finally, PMT voltages were fixed at 910 V for B and 999 V for the other elements.

The operational method “constant pressure-constant forward power” was used throughout the experiments. Experimental conditions (450 Pa Ar discharge pressure and 25 W rf forward power) were chosen as a compromise between high sensitivity and good depth resolution through the analysis of p-a-SiC:H thin films. The shape and depth of the craters produced in the samples after GD-OES analysis were measured by using a mechanical profilometer (Ambios Technology, USA).

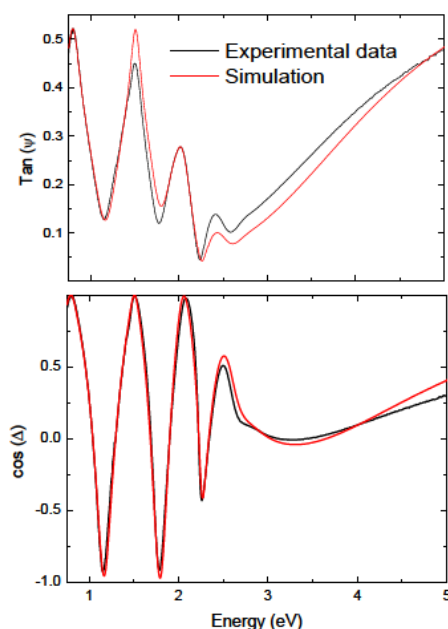
## **3. Results and Discussion**

### *3.1. UV-NIR Spectrophotometry and Ellipsometry Measurements*

Figure 1 shows the experimental ellipsometry spectra for one of the samples studied (sample p-4) together with the corresponding simulations for both  $\tan(\psi)$  and  $\cos(\Delta)$ . The ellipsometry spectra show large oscillations in  $\cos(\Delta)$ , covering almost the full range between -1 and +1, indicating that the angle of incidence was set correctly. The model system used to fit the experimental results consisted of a single layer on a bulk glass substrate or on a Zn substrate, depending on each particular case. The optical constants of the substrates were first determined from measurements on bulk materials with no thin films deposited on them and, thus, they were fixed during the fitting procedure. This way, the unknowns left are the optical constants of the amorphous silicon layers and the layer thickness. Concerning the thickness of the a-Si layers, they were initially set to the values determined by profilometry and further refined during the fitting procedure. On the other hand, in order to determine the optical constants of the layers, the ellipsometric data were further fitted to a Tauc-Lorentz model,

including one optical transition. The Tauc-Lorentz model is particularly suited for the analysis of amorphous semiconductors [28] and, in our case, it allows to obtain both the thickness of the p-a-SiC:H thin film and the complex refractive index in the whole studied range. For simplicity, no interdiffusion, surface roughness, *etc.* were considered in the model. This simple model has shown to be adequate to reproduce the experimental features in the full energy range analyzed, leading in all cases to  $R^2$  values over 0.96. Once the imaginary part of the refractive index has been obtained, it is possible to plot  $(\alpha E)^{1/2}$  versus the photon energy, where  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  is the absorption coefficient. According to this Tauc analysis [29], the linear extrapolation of  $(\alpha E)^{1/2}$  to 0 determines the bandgap. This procedure has led to the data provided in Table 2, where it can be observed that no significant differences were found in the bandgap energy for the four selected samples taking into account the given uncertainties.

**Figure 1.** Ellipsometry spectra obtained for sample p-4 (6 sccm SiH<sub>4</sub>, 10 sccm CH<sub>4</sub> and 20 sccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and corresponding simulations for  $\tan(\psi)$  and  $\cos(\Delta)$ .



**Table 2.** Bandgap energy for the p-a-SiC:H thin films determined by ellipsometry and UV-NIR spectrophotometry analysis (p-layers deposited on glass substrate).

Sample	Bandgap Energy by Ellipsometry/Tauc (eV)	Bandgap Energy by Spectrophotometry <sup>#</sup> (eV)
p-1	1.77 ± 0.04	1.82–1.91
p-2	1.83 ± 0.03	1.78–1.85
p-3	1.82 ± 0.03	1.81–1.88
p-4	1.83 ± 0.03	1.83–1.90

<sup>#</sup> The standard deviation values for three independent measurement were found to be in the range of 2–3%.



The bandgap energy of the p-a-SiC:H thin film was also determined by using a complementary technique: UV-NIR spectrophotometry. For the selected samples, both R and T spectra were obtained in the 200 nm–1100 nm range and the spectra were fitted by using the *Optical* software [22] and BEMA approximation. As was previously explained, the bandgap energy was determined by an iterative process in which both the value of the complex refractive index (combination of a-Si:H and voids volume fractions) and the thickness of the sample are simultaneously modified. It must be noted that the resulting Tauc plot has a different linear regime which denotes the onset of absorption and, therefore, extrapolating this linear region to the abscissa, yields the energy of the optical bandgap of the material. However, if the material of interest does not have a single phase (e.g., for doped amorphous thin film silicon layers), it is possible that it will not have a single distinct absorption onset, which corresponds to a more gradually-sloping curve in the Tauc plot. Thus, a range of bandgap energies, including the maximum and the minimum values obtained, was included in Table 2 for a more precise evaluation of the bandgap energies. As above, once the imaginary part of the refractive index was obtained, Tauc analysis was performed, leading to the different values of the bandgap energy provided in Table 2. In this case, a range of energies was shown for the bandgap energy, being the standard deviation values for three independent measurements in the range of 2–3%. As can be seen in the table, both ellipsometry and spectrophotometry measurements lead to consistent values of bandgap energies for the four selected samples. Additionally, it could be stated that the changes investigated for the gas flow rates in the synthesis stage (SiH<sub>4</sub> from 6 to 10 sccm and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> from 12 to 20 sccm) do not produce significant differences in the energy gap of the p-a-SiC:H thin film. However, no information related to dopant elements concentration or their distribution throughout the coating was obtained and, therefore, further analysis should be performed in order to evaluate the influence of the gas flow rates on the doping level achieved, which have a direct effect on the final efficiency of PV devices.

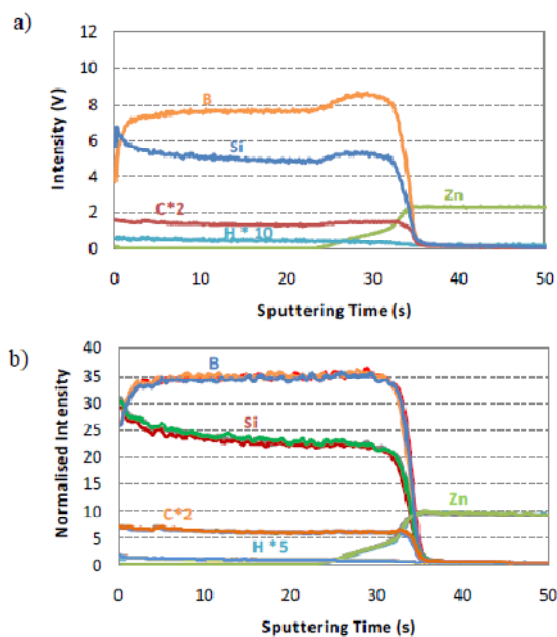
### 3.2. Depth Profiling Analysis of p-a-SiC:H Thin Films by rf-GD-OES

High quality GD analysis of coated samples mostly depends on the depth resolution and, therefore, on the experimental conditions selected for the analysis [30]. As is well known, the crater bottom must be flat within the entire sputtered area (in our case 4 mm) and with the crater walls perpendicular to the sample surface for optimal depth resolution. Working in continuous operation mode, Ar discharge pressure and rf forward power are the experimental parameters to be optimized in order to obtain a good depth resolution as well as maximum sensitivity. The influence of both parameters on the signal intensities and relative depth resolution for the analysis of p-a-SiC:H thin films deposited on Zn substrates has been investigated in a previous work [21], and 450 Pa Ar discharge pressure and 25 W rf forward power were selected as the optimum conditions. Thus, these conditions were selected for all the subsequent measurements.

The ability of rf-GD-OES for depth profiling analysis of p-a-SiC:H thin films prepared at different gas flow conditions was first investigated. Figure 2a shows the qualitative depth profile (intensity *versus* time) obtained for sample p-3 and Figure 2b collects the three replicates measured for such sample. In this latter case, normalized intensity signals with respect to Ar intensity were used in order to alleviate possible instrumental instabilities (e.g., signal drift). As can be seen in Figure 2a, a good depth resolution between the p-a-SiC:H layer and the Zn substrate was observed (see the rather

vertical shape of B, Si and C signals at the p-layer/Zn interface). Moreover, it can be highlighted that the doping elements of the layer (B, C and H) were perfectly identified in the profile. In this figure, net intensity signals (not normalized) were shown and a small increase of B and Si intensities can be observed at the interface zone, which could be attributed to the presence of Zn from the substrate. The Zn substrate is more conductive than p-layer and, therefore, an increase in the sputtering rate is produced at the interface, growing at the same time the Si, B and C intensity signals. In Figure 2b, normalized intensities are collected, showing a more homogeneous Si and B profiles at the interface zone. Additionally, it should be stressed that the qualitative depth profiles obtained for three independent analyses by rf-GD-OES showed an excellent reproducibility since a perfect overlapping between the intensity signals was obtained for all the elements, both in the p-layer and the Zn substrate.

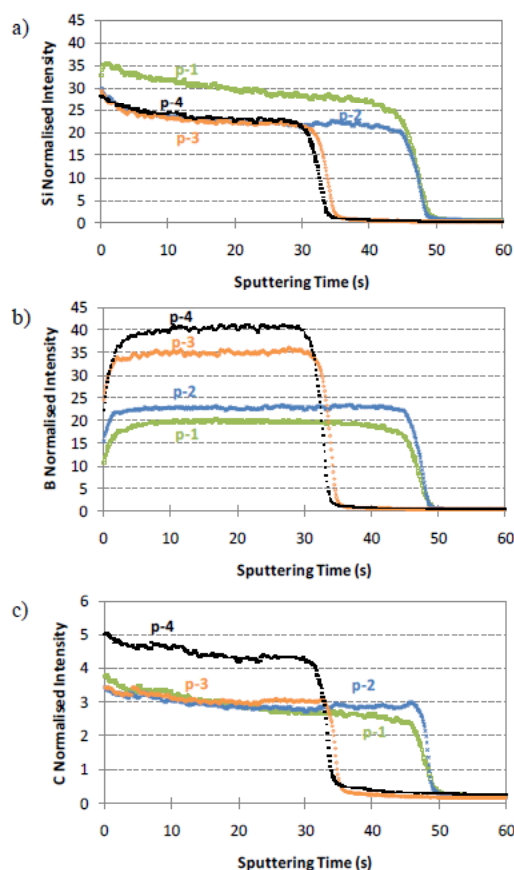
**Figure 2.** rf-GD-OES depth profiles obtained for sample p-3 (experimental conditions: 450 Pa and 25 W). (a) Qualitative depth profile; (b) Normalized qualitative depth profiles (with respect to Ar intensity), corresponding to three independent measurements (*i.e.*, for each element, three signal profiles are overlapping, showing an excellent reproducibility).



Next, a critical comparison of qualitative depth profiles obtained by rf-GD-OES for the four selected samples (prepared by using different SiH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flow rates) was carried out. First of all, it should be clarified that, concerning the p-layer deposition process, an increase of the B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flux

samples. Two different thicknesses range were observed for the samples; samples p-3 and p-4 showed a thickness around 420 nm (20 sccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), whereas samples p-1 and p-2 showed a higher thickness in the range of 580–600 nm (12 sccm B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Figure 3 shows the qualitative depth profiles obtained for the four p-a-SiC:H thin films using rf-GD-OES: (a) silicon signal intensities, (b) boron signal intensities, and (c) carbon signal intensities. Although similar bandgap energies were obtained for the four p-layers with the gas flow rates investigated by UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry, significant differences were observed in the qualitative depth profiles obtained by rf-GD-OES. Figure 3a shows the depth profiles obtained for Si and, as can be seen, the sputtering time necessary to reach the interface for samples p-1 and p-2 was around 48 s, whereas only 34 s was necessary for samples p-3 and p-4. The sputtering time necessary to reach the p-layer/Zn interface for samples p-1 and p-2 was longer than for samples p-3 and p-4, not only due to the SiH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> fluxes employed, but also because the higher the B concentration in the layer, the higher the conductivity and, therefore, the faster the sputtering time.

**Figure 3.** Qualitative depth profiles obtained by rf-GD-OES for samples p-1, p-2, p-3 and p-4 (experimental conditions: 450 Pa and 25 W). In all cases, normalized intensity signals with respect to Ar intensity were used. (a) Si normalized signal intensities; (b) B normalized signal intensities; (c) C normalized signal intensities.



In order to estimate the dopant elements levels in the p-layers, the ratio between the area of the Si, B and C signals obtained from the qualitative profiles and the thickness of the layers obtained by mechanical profilometry was calculated. Table 3 collects the estimated levels for Si, B and C in the four p-layers, which directly depend on the different gas flow rates employed (Table 1). Please note that in all cases the thicknesses of p-layers calculated by profilometry were in agreement with those obtained by ellipsometry measurements (see Table 4). Moreover, the relatively large standard deviations obtained for the thickness measurements could be mainly attributed to the surface roughness of the substrates, in the range of 6–10 nm. Samples p-1 and p-2 only differ on the SiH<sub>4</sub> flux (10 sccm and 8 sccm, respectively) and, therefore, the quantity of B and C in the p-layer should be higher in sample p-2 since B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub> gases are less diluted. A similar trend was also found for samples p-3 and p-4, where B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes were kept constant and the SiH<sub>4</sub> flux varied from 8 sccm to 6 sccm, respectively. As can be seen in Table 3, the B and C estimated levels continuously increased from sample p-1 to p-4. On the other hand, comparing the samples p-1 and p-2 with p-3 and p-4 two different gas flow rates are varying and, therefore, a less direct effect is observed. However, the main difference between the samples is related to the B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> flux, which changes from 12 sccm to 20 sccm and, although samples p-3 and p-4 have a higher dilution factor of the gases, a significant increase of the B estimated level were observed for these samples compared to p-1 and p-2 (up to a 2-fold factor). Therefore, it should be highlighted that rf-GD-OES technique allow us to obtain valuable information of p-a-SiC:H thin films; it is possible to distinguish the dopant elements (B, C and H) as well as to confirm the homogeneous distribution of them throughout the layer. Additionally, significant differences were observed both in the qualitative depth profiles and estimated concentrations for small variations of the gas flow rates (SiH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), which could help us to optimize the preparation stage of p-layers.

**Table 3.** Si, B and C estimated levels of p-a-SiC:H thin films deposited on Zn. Estimated concentrations correspond to the ratio between the Si, B and C areas and the corresponding layers thickness. Uncertainties values correspond to the standard deviations obtained for three independent measurements.

Sample	Estimated (Si)	Estimated (B)	Estimated (C)
p-1	2.03 ± 0.05	1.50 ± 0.04	0.20 ± 0.003
p-2	1.88 ± 0.06	1.80 ± 0.03	0.24 ± 0.004
p-3	1.86 ± 0.03	2.73 ± 0.03	0.25 ± 0.005
p-4	1.75 ± 0.03	3.19 ± 0.12	0.33 ± 0.03

**Table 4.** Thickness of the p-a-SiC:H thin film deposited on Zn determined by ellipsometry and mechanical profilometry. Uncertainties values correspond to the standard deviations obtained for three independent measurements.

Sample	Thickness (nm) by Ellipsometry	Thickness (nm) by Profilometry
p-1	619 ± 10	606 ± 12
p-2	607 ± 10	589 ± 14
p-3	448 ± 6	426 ± 18
p-4	435 ± 7	414 ± 15

3.3. Relationship between Conductivity Measurements and Dopant Elements Concentration

The final efficiency of TFSC devices directly depends on the bandgap energy as well as on the conductivity ( $\sigma_d$ ) of the p-a-SiC:H layer. To determinate the dark conductivity, the p-a-SiC:H layer need to be deposited on highly resistive glass (such as Corning glass). After that, two coplanar strips of a metal (e.g., Ag) are evaporated, each providing an ohmic contact. This electrical property is determined by using a picoampere meter connected onto coplanar strips of metal evaporated on the p-a-SiC:H layer and applying the following Equation:

$$\sigma_d = \frac{I \times w}{V \times l \times d}$$

where  $I$  is the measured current,  $V$  is the applied voltage,  $d$  the thickness of the film,  $w$  the distance between the metal strips and  $l$  the length of the strips.

As mentioned above, the main objective of doping a-Si:H with B and C is to modify its electrical conductivity to establish an electrical field necessary for a correct extraction of the electrons generated in the intrinsic film. Therefore, a compromise dopant elements concentration (which can be obtained by varying the gas flow rates) should be employed in the p-a-SiC:H layer in order to get the maximum conductivity of the layer but without increasing the bandgap energy. Although the measurement of bandgap energies in the four selected samples by UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry showed similar values for all of them (in the range of 1.8–1.9 eV), significant differences in the B and C concentrations was found by using rf-GD-OES. Therefore, the influence of the dopant elements concentration on the p-layer conductivity was finally investigated.

**Figure 4.** Influence of estimated dopant elements concentrations on the p-a-SiC:H thin films conductivity (samples p-1, p-2, p-3 and p-4). Estimated concentrations correspond to the ratio between the B and C areas and the corresponding layers thickness. Uncertainties values correspond to the standard deviations obtained for three independent measurements.

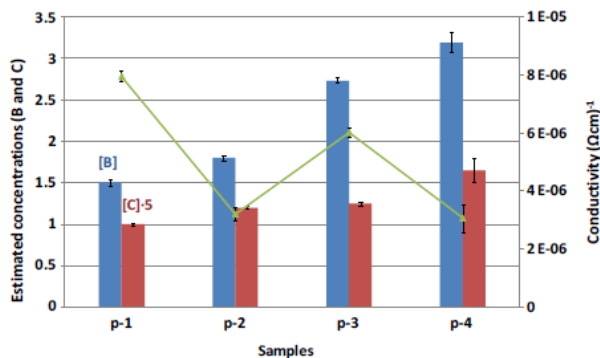


Figure 4 shows the effect of B and C concentrations on the p-a-SiC:H thin films conductivity (measured in dark conditions and expressed as  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). As can be seen, significant changes were observed for the conductivity of p-layer with the different gas flow rates. Although the conductivity of p-layer should proportionally increase with the B concentration, the influence of C concentration was found to be a critical factor: a slight increase on the C concentration results in a noticeable reduction of

the conductivity. In this sense, a similar increase of B and C concentrations (17% in both cases between p-1 and p-2 samples) produced a significant decrease of the p-layer conductivity, whereas an increase of 34% in the B concentration (p-2 to p-3 samples) produced a lower improvement. A similar trend to that observed for p-1 and p-2 samples was also found for p-3 and p-4 samples: the raise of C concentration generates a large reduction of the p-layer conductivity.

#### 4. Conclusions

Four p-layers, a-Si:H thin films doped with B and C, containing different dopant elements concentration prepared by varying the gas flow rates during the preparation stage were grown on two different substrates: highly resistive glasses and mirror-polished zinc. Glass substrates were used for UV-NIR spectrophotometry, ellipsometry and conductivity measurements whereas conductive substrates were employed for depth profile characterization by rf-GD-OES. Both UV-NIR spectrophotometry and ellipsometry measurements lead to similar values of bandgap energies (in the range of 1.8–1.9 eV) for the four selected samples, suggesting that the changes investigated for the B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and SiH<sub>4</sub> flow rates in the synthesis stage do not produce significant differences in the energy gap of the p-a-SiC:H thin film. However, differences were observed in the qualitative depth profiles obtained by rf-GD-OES for the four p-layers, demonstrating the ability of glow discharge sources for a fast and sensitive characterization of TFSC: it was possible to distinguish the different dopant elements in the qualitative depth profiles and to confirm their homogeneous distribution throughout the layer; moreover, the small variations of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and SiH<sub>4</sub> flow rates used in the preparation stage were identified. Additionally, a direct relationship between the p-layer conductivity and the dopant elements concentration was found, *i.e.*, the C concentration being the most critical factor since a slight increase of C level results in a noticeable reduction of the conductivity.

It seems clear that a fast and reliable depth profile characterization of the chemical distribution on a-Si:H TFSC is of critical importance to assist the optimization of the synthesis procedures as well as to evaluate their routine manufacturing quality. Results shown here provide evidence that rf-GD-OES constitutes a promising technique for quality control to ensure optimal performance of p-a-SiC:H thin films and, therefore, to obtain the maximum efficiency of PV devices. Additionally, the present studies are of great interest because they pave the way for further investigations addressed to better understand and control the effect of the contact layers of the a-Si:H film (n-a-Si:H layer/intrinsic a-Si:H layer/p-a-SiC:H layer), interdiffusion processes, *etc.*, on the performance of thin film solar cells. The obtained promising qualitative results obtained with rf-GD-OES, call for further investigations to develop proper depth quantification methodologies (to discover both layer composition and possible concentration gradients of non-matrix elements) which will be of great practical importance for the evaluation of final energy conversion efficiency of TFSC, and for quality control of photovoltaic devices production at an industrial level. Moreover, the information obtained by rf-GD-OES from p-a-SiC:H layers profiles, complements that provided by classical electrical measurements and allows a more complete characterization of such solar cell devices. Thus, it is probable that the photovoltaic industry could find an application niche for the fast and reliable technique investigated here.

### Acknowledgements

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation, and FEDER Program) through the project MAT2010-20921-C02-01 is gratefully acknowledged. Also, B. Fernández and A. Menéndez acknowledge financial support from “Juan de la Cierva” and “Torres Quevedo” Research Programs of the Ministry of Science and Innovation of Spain, respectively (both co-financed by the European Social Fund).

### References

1. Cárabe, J.; Gandía, J.J. Thin-film-silicon solar cells. *Opto-Electron. Rev.* **2004**, *12*, 1–6.
2. Markvart, T.; Castañer, L. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Application*; Elsevier Science Ltd.: Kidlington, Oxford, UK, 2003; pp. 218–317.
3. Mercaldo, L.V.; Addonizio, M.L.; Della Noce, M.; Delli Veneri, P.; Scognamiglio, A.; Privato, C. Thin film silicon photovoltaics: Architectural perspectives and technological issues. *Appl. Energy* **2009**, *86*, 1836–1844.
4. Hegedus, S. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2006; pp. 393–411.
5. Poortmans, J.; Arkhipov, V. *Thin Film Solar Cells*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2006; pp. 194–196.
6. Stapinski, K.; Swatowski, B.; Kluska, S.; Walasek, E. Optical and structural properties of amorphous silicon-carbon films for optoelectronic applications. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 367–374.
7. Schropp, R.E.I.; Zeman, M. *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling Material and Device Technology*; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, USA, 1998; pp. 41–68.
8. Jellison, G.E. Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured *versus* calculated quantities. *Thin Solid Films* **1998**, *313–314*, 33–39.
9. Centurioni, E.; Desalvo, A.; Pinghini, R.; Rizzoli, R.; Summonte, C.; Zignani, F. Effect of hydrogen plasma treatments at very high frequency in p-type amorphous and microcrystalline silicon films. In *Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors*; Sailor, M.J., Tsai, C.C., Canham, L.T., Tanaka, K., Eds.; Materials Research Society Symposia Proceedings: Boston, MA, USA, 1999; pp. 517–522.
10. Iliopoulos, E.; Adikimenakis, A.; Giesen, C.; Heuken, M.; Georgakilas, A. Energy bandgap bowing of InAlN alloys studied by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 191907.
11. Park, J.-W.; Hwan Eom, S.; Lee, H.; Da Silva, J.L.F.; Kang, Y.-S.; Lee, T.-Y.; Khang, Y.H. Optical properties of pseudobinary GeTe, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from ellipsometry and density functional theory. *Phys. Rev. B* **2008**, *80*, 115209.
12. Liu, C.; Erdmann, J.; Maj, J.; Macrander, A. Thickness determination of metal thin films with spectroscopic ellipsometry for x-ray mirror and multilayer applications. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 2741–2148.

13. Ferrari, S.; Modreanu, M.; Scarel, G.; Fanciulli, M. X-Ray reflectivity and spectroscopic ellipsometry as metrology tools for the characterization of interfacial layers in high-k materials. *Thin Solid Films* **2004**, *450*, 124–127.
14. Bernhard, C.; Humlicek, J.; Keimer, B. Far-infrared ellipsometry using a synchrotron light source—the dielectric response of the cuprate high  $T_c$  superconductors. *Thin Solid Films* **2004**, *455–456*, 143–149.
15. Pisonero, J.; Fernández, B.; Günther, D. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2009**, *24*, 1145–1160.
16. Escobar-Galindo, R.; Gago, R.; Lousa, A.; Albella, J.M. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multi-layers by ion-probing techniques. *Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 494–505.
17. Fernández, B.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. Glow discharge analysis of nanostructured materials and nanolayers—A review. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *679*, 7–16.
18. Pisonero, J.; Fernández, B.; Pereiro, R.; Bordel, N.; Sanz-Medel, A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. *Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 11–18.
19. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*; Marcus, R.K., Broekaert, J.A.C., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2003.
20. Winchester, M.R.; Payling, R. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review. *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, *59*, 607–666.
21. Sanchez, P.; Fernández, B.; Menéndez, A.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2010**, *25*, 370–377.
22. Centurioni, E. Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayer. *Appl. Optics* **2005**, *44*, 7532–7539.
23. Summonte, C.; Rizzoli, R.; Desalvo, A.; Zignani, F.; Centurioni, E.; Pinghini, R.; Bruno, G.; Losurdo, M.; Capezzuto, P.; Gemmi, M. Plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon: on the dynamics of the amorphous-microcrystalline interface by optical methods. *Phil. Mag. B* **2000**, *80*, 459–473.
24. Summonte, C.; Rizzoli, R.; Desalvo, A.; Zignani, F.; Centurioni, E.; Pinghini, R.; Gemmi, M. Very high frequency hydrogen plasma treatment of growing surfaces: a study of the p-type amorphous to microcrystalline silicon transition. *J. Non-Crystal. Solids* **2000**, *266–269*, 624–629.
25. Bruggeman, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann. Phys.* **1935**, *24*, 636–679.
26. Fernández, B.; Bordel, N.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. The effect of thin conductive layers on glass on the performance of radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2005**, *20*, 462–466.
27. Menéndez, A.; Bordel, N.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. Radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the analysis of metallurgical-grade silicon. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2005**, *20*, 233–235.
28. Jellison, G.E., Jr.; Modine, F.A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in interband region. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 371–373.



29. Morigaki, K. *Physics of Amorphous Semiconductors*; Imperial College Press and World Scientific Publishing: London, UK, 1999; pp. 137–149.
30. Hoffmann, V.; Dorka, R.; Wilken, L.; Hodoroaba, V.D.; Wetzig, K. Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES. *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 575–582.

© 2011 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

#### **D.1.4 Discusión de los Resultados.**

Las capas finas de a-Si:H empleadas en sistemas fotovoltaicos pueden ser depositadas sobre un amplio abanico de materiales tales como vidrios, cerámicas, metales y plásticos con rugosidades comprendidas en un rango de pocos nanómetros hasta varias micras. En primer lugar, se estudió el efecto que podría tener la rugosidad del sustrato sobre la calidad de arrancado por rf-GD-OES a través del parámetro de RPR. Se consideraron para ello las intensidades de emisión de los perfiles de B, P y Si utilizando sustratos, con diferentes rugosidades controladas, recubiertos con capas individuales de a-Si:H dopadas tipo p y tipo n. A las condiciones de arrancado optimizadas de presión de descarga (500 Pa) y de potencia de rf (25 W) se pudo observar como existe prácticamente un factor 2 en la RPR entre una muestra de pulido leve y una de brillo espejo. Este hecho se puede en parte explicar por la diferencia de velocidad de arrancado en la interfase capa/sustrato durante el proceso de análisis por rf-GD-OES en modo continuo. En efecto, una elevada rugosidad del sustrato genera una interfase poca clara entre la capa de a-Si:H y el sustrato de Zn, provocando el arrancado de ambos materiales en la zona de interfase, con un cambio de velocidad de arrancado respecto a una muestra que presente una interfase clara.

La optimización de las condiciones de arrancado en rf-GD-OES es una etapa primordial para conseguir RPRs lo más bajas posibles, es decir, cráteres con un fondo plano y paredes verticales. En modo continuo, los dos parámetros que influyen sobre la forma del cráter son la presión del gas de descarga (Ar) y la potencia rf aplicada. Por lo tanto, y empleando la muestra de a-Si:H dopada con B, se ha estudiado la influencia de esos dos parámetros, utilizando la RPR de las líneas de emisión del Si y del B como indicadores. Se pudo observar, para ambas líneas de emisión, mejores RPRs a bajas presiones de Ar y bajas potencias de rf, siendo las condiciones óptimas de arrancado en rf-GD-OES en modo continuo para el análisis de capas finas basadas en a-Si:H de 450 Pa y 25 W, respectivamente. El perfil cualitativo obtenido para la célula solar fotovoltaica a esas condiciones muestra una buena resolución, pudiendo distinguir claramente tanto todas las capas que la componen como las especies dopantes (B, P).

En el caso de las descargas luminiscentes generadas en modo pulsado, a parte de la presión de Ar y la potencia de rf aplicada, otros parámetros adicionales tienen que ser perfectamente controlados y optimizados: la frecuencia de pulso, la anchura del pulso y

el *duty cycle*. Por lo tanto, la influencia de dichos parámetros sobre la intensidad de las señales así como la RPR de las líneas de emisión del Si y del B ha sido investigada. Se pudo claramente observar, para una potencia de rf absoluta de 25 W, como las intensidades de las señales son siempre más bajas en el modo pulsado, comparándolo al modo continuo debido a que la radiofrecuencia se para durante un tiempo determinado en cada pulso. En cuanto a la sensibilidad de las líneas del Si y del B, los mejores resultados han sido logrados al mayor *duty cycle* considerado (50 %) y para una frecuencia de pulso baja (500 Hz). Por otro lado, se ha estudiado la influencia de la frecuencia de pulso y del *duty cycle* sobre las RPRs del Si y del B respectivamente. Se encontró que las RPRs en modo pulsado son mejores que las presentadas en modo continuo al *duty cycle* de 50 % (para todas las frecuencias probadas en el estudio). En cuanto al parámetro de eficiencia de emisión (R) que se puede expresar según la ecuación 13, se realizó un estudio comparativo, para los elementos Si y B, en modo continuo y pulsado.

$$R_n = \frac{I_{nbs}}{C_{nbs} * Q_{bs}} \quad \text{Ecuación 13}$$

donde  $I_{nbs}$  es la intensidad del elemento  $n$  en la capa  $b$  de la muestra  $s$ ,  $C_{nbs}$  la concentración,  $Q_{bs}$  la velocidad de arrancado o *sputtering*. Se determinó que, aunque las velocidades de arrancado son mas bajas en modo pulsado, las eficiencias de emisión de los dos elementos son más altas en este modo. Estas mejores eficiencias de emisión se podrían atribuir a una eficiencia de excitación más alta.

Como se describió anteriormente, una de las ventajas de las rf-GDs en modo pulsado está ligado a de poder aplicar potencias instantáneas muy altas sin afectar térmicamente la muestra a analizar, abriendo el campo de investigación al análisis de muestras delicadas. De este modo, se llevó a cabo un estudio para evaluar el efecto que tiene la potencia de rf en el análisis de TFSC basadas en a-Si:H sobre las intensidades de las señales y la RPR. Se encontró, por un lado, que las intensidades aumentaban de forma lineal con la potencia y, por ejemplo, a una potencia rf de 50 W en modo pulsado y *duty cycle* de 50 % ( $\approx$  25 W de potencia en modo continuo), se puede observar como la intensidad relativa de la señal de Si (17) en modo pulsado es superior a la obtenida en modo continuo (13) a la potencia de 25 W, lo que confirma la mayor eficiencia de emisión en modo pulsado. Por otro lado, respecto a la RPR, se pudo observar como esta

disminuye de forma significativa con el aumento de la potencia lo que se traduce en una mejor definición de los elementos (sobretudo en el caso de la unión p-i-n de a-Si:H), mejor definición de los perfiles (sobretudo el del Si) y en interfases más abruptas.

Adicionalmente, se llevó a cabo unos estudios preliminares encaminados a investigar el análisis de muestras basadas en a-Si:H empleando rf-GD-MS en modo pulsado. Al igual que ocurre cuando se emplea rf-GD-OES se obtuvo una buena RPR para la capa de Si, se pudo discriminar de forma satisfactoria las diferentes capas de la célula completa basada en a-Si:H y se identificó los elementos dopantes (B, P y C).

Finalmente, diferentes capas tipo p (variación del flujo en B y C durante la etapa de preparación) han sido analizadas tanto por técnicas tradicionalmente empleadas en la caracterización de TFSC basadas en a-Si:H como por rf-GDs. Los resultados obtenidos mediante espectrometría UV-VIS-NIR así como por elipsometría han sido similares para las diferentes muestras ( $E_g$  comprendidos entre 1,8 y 1,9 eV), sugiriendo que los cambios de flujos durante la preparación de las muestras no tenían mayor influencia sobre el parámetro de  $E_g$  o que las técnicas empleadas no tenían la suficiente sensibilidad. Sin embargo, se pudo observar, mediante rf-GD-OES, diferencias en los perfiles cualitativos y, considerando los espesores de las distintas muestras, se encontró diferencias notables de concentración de B y C. Dichas concentraciones se calcularon mediante el ratio entre las intensidades de los elementos y los espesores de las capas. Además, los análisis por rf-GD-OES han permitido mostrar la distribución homogénea de los elementos dentro de las capas, lo cual aporta un nuevo dato para los estudios de mejora de TFSC basadas en a-Si:H.

Por otro lado, se pudo establecer una relación directa entre las conductividades eléctricas determinadas por el método de 4 puntas y la concentración en elemento dopante (B y C) obtenido a partir de rf-GD-OES. Se discriminó la influencia de las dos especies dopante (B, C) mostrando, por ejemplo, como un ligero aumento de C conlleva una notable disminución de la conductividad eléctrica.

### D.1.5 Referencias.

- 
- <sup>1</sup> A.J. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications, Capítulo IC-1, Second Editions, Eds Academic Press, USA, 2012.
- <sup>2</sup> U.S. Department of Energy, Advanced Research Projects Agency-Energy, \$1/W Photovoltaic systems: white paper to explore. A grand challenge for electricity from solar 2010, 2010.
- <sup>3</sup> S. Sheng, H. Hao, H. Diao, X. Zeng, Y. Xu, X. Liao, T.L. Monchesky, XPS depth profiling study of n/TCO interfaces for p-i-n amorphous silicon solar cells, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 1677-1682.
- <sup>4</sup> D. Hrunski, B. Rech, R. Schmitz, A. Mück, O. Pinçon, U. Breuer, W. Beyer, Influence of contaminations on the performance of thin-film silicon solar cells prepared after *in situ* reactor plasma cleaning, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 4639-4644.
- <sup>5</sup> R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 494-505.
- <sup>6</sup> M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma, A. Pundt, R. Kircheim, H. Romanus, P. Schaaf, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry for Accurate and Well Resolved Analysis of Coatings and Thin Films, *Thin Solid Films*, 2011, **520**, 1660-1667.
- <sup>7</sup> K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 692-695.
- <sup>8</sup> K.T.L. De Silva, W.A.A. Priyantha, J.K.D.S. Jayanetti, B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake, I.M. Dharmadasa, Electrodeposition and characterization of CuInSe<sub>2</sub> for applications in thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 2001, **382**, 158-163.
- <sup>9</sup> T. Delsol, A.P. Samantilleke, N.B. Chaure, P.H. Gardiner, M. Simmonds, I.M. Dharmadasa, Experimental study of graded bandgap Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub> thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **82**, 582-599
- <sup>10</sup> Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, Pulsed glow discharges for analytical applications, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623-641.

**D.2.:**

***Desarrollo de una metodología analítica de cuantificación para el análisis en profundidad de muestras con recubrimientos metálicos empleando rf-GD-OES en modo pulsado.***

### D.2.1 Introducción.

La técnica de rf-GD-OES en modo continuo se ha convertido en los últimos años en un método con fuerte potencial analítico para la resolución cualitativa y cuantitativa de muestras conductoras y aislantes recubiertas por capas con espesores comprendidos entre pocos nanómetros y varias micras<sup>1,2</sup>. Dicha técnica, como ya se comentó de manera extensa en la presente Tesis Doctoral, ofrece múltiples ventajas como una alta resolución en profundidad, límites de detección del orden de ppm (detección por OES) incluyendo elementos ligeros (N, O, H)<sup>3</sup>, efectos de matrices casi nulos (las etapas de arrancado y excitación/ionización siendo independientes), tiempos de análisis cortos, etc.

Sin embargo, un inconveniente de la rf-GD en modo continuo proviene del fenómeno de auto-absorción de las líneas resonantes atómicas y resonantes cercanas. Dicho fenómeno se puede definir como la absorción, dentro de la descarga luminiscente, de fotones por parte de átomos, a la longitud de onda de emisión. El fenómeno de auto-absorción se traduce por intensidades más bajas en los elementos detectados, provocando la curvatura de las rectas de calibrado y llevando a cabo, como consecuencia, a errores en los procesos de cuantificación. Unas posibles soluciones pasan por reducir las velocidades de arrancado o seleccionar líneas de emisión no-resonantes. No obstante, muchas líneas resonantes atómicas y resonantes cercanas son habitualmente utilizadas en rf-GD-OES (p.e. Cr 425,4 nm; Fe 372 nm, Al 396,2 nm, etc.)<sup>4</sup>. Otra solución requiere la necesidad de incluir factores de corrección en el algoritmo de cuantificación<sup>5</sup> lo que dificultan los cálculos.

En los últimos años, la introducción del concepto de pulso en las descargas luminiscentes<sup>6</sup> ha permitido abrir nuevos campos de investigación. Como se describió anteriormente en la presente Tesis Doctoral, dicho modo presenta las ventajas de poder aplicar, durante unos micro o milisegundos, un pulso de potencia controlada (posibilidad de elección de la anchura y de la periodicidad), emplear altas potencias sin degradar térmicamente la muestra analizada, ofrecer mejores límites de detección (debido a la posibilidad, en caso de disponer de un detector con discriminación temporal, de elegir la zona adecuada del pulso). Varios autores<sup>4,7</sup> han mostrado recientemente que la región del *pre-peak* del pulso de las líneas resonantes está relacionada con procesos de difusión y que reduce los fenómenos de auto-absorción. Se

demostró, además, que es necesario un tiempo mínimo de 100-150  $\mu$ s de apago de la potencia después de un pulso para evacuar todo el material arrancado durante el pulso e evitar, así, los fenómenos de auto-absorción.

La técnica de GD-OES, al igual que otros métodos de análisis espectrométricos, se apoya en la metodología de las rectas de calibración para realizar los procesos de cuantificación. El concepto de calibrado multi-matriz empleado en GD-OES se basa en la aproximación de las eficiencias de emisión independientes de la matriz<sup>8,9</sup>, es decir que la señal de intensidad de un elemento es únicamente proporcional a la masa arrancada de dicho elemento. Inicialmente utilizados con procesos de corriente continua, los algoritmos de cuantificación fueron adaptados al modo de radiofrecuencia<sup>4</sup>, pudiendo expresarse según la ecuación 15,

$$C_{n,M} * (q_M/q_{ref}) = R_n^I S_n I_{nM} - b_n + \sum d_j I_j \quad \text{ecuación 15}$$

donde  $C_{nM}$  es la concentración del elemento n en la matriz M,  $q_M$  la velocidad de arrancado de la matriz M,  $q_{ref}$  la velocidad de arrancado de un patrón de referencia a fin de utilizar velocidades de arrancado relativas.  $R_n^I$  representa la eficiencia de emisión,  $S_n$  el factor de corrección debido a la auto-absorción,  $I_{nM}$  la intensidad del elemento n en la matriz M,  $b_n$  un término de corrección de las señales de fondo,  $I_{j\lambda}$  el máximo de las interferencias espectrales  $j$  y  $d_j$  una constante relacionada con la fuerza de las líneas espectrales.

Como comentado previamente, la rf-GD-OES en modo pulsado permite reducir la auto-absorción. Otra ventaja viene de una disminución más rápida de las emisiones de fondo. Por lo tanto, la ecuación 1 se puede simplificar en la ecuación 16<sup>5</sup>:

$$I_{n,M} = R_n * C_{n,M} * (q_M/q_{ref}) + b_n \quad \text{ecuación 16}$$

En modo pulsado, hasta la fecha, los trabajos registrados de cuantificación de recubrimientos son escasos. En este sentido, y a pesar de que las muestras que se van a cuantificar en este capítulo son sencillas, el éxito de la metodología propuesta abriría el campo de cuantificación a muestras más complejas como lo son las células solares fotovoltaicas de capa fina basadas en a-Si:H.



### D.2.2 Objetivos.

La rf-GD-OES permite obtener de forma rápida perfiles cuantitativos en profundidad de muestras conductoras y aislantes. Como descrito anteriormente, hasta la fecha, la gran mayoría de las investigaciones han empleado una aplicación de la potencia en modo continuo y varios factores de corrección han de ser considerados a fin de reducir la auto-absorción de las líneas resonantes, las señales de fondo, las interferencias espectrales, etc., lo que complica el desarrollo de una correcta cuantificación.

Teniendo en cuenta el gran potencial de la rf-GD-OES en modo pulsado y que muy pocas investigaciones han sido llevadas a cabo hasta la fecha, el objetivo fundamental de este capítulo ha sido el desarrollo de una metodología analítica de cuantificación para el análisis en profundidad de muestras con recubrimientos metálicos, empleando descargas luminiscentes de radiofrecuencia pulsadas con detección por espectrometría de emisión óptica.

Estos estudios se realizaron a través de las siguientes etapas:

- Comparación de los efectos de auto-absorción, eficiencias de emisión en rf-GD-OES en los modos continuo y pulsado sobre la forma de las rectas de calibrado. Para ello, se han considerado dos líneas resonantes, Cu (I) y Al (I) con longitudes de onda respectivamente de 324,75 nm y 396,15 nm. Es importante reseñar que, hasta la fecha, los equipos GD-OES comerciales (equipo utilizado en la presente Tesis Doctoral) no permiten realizar una discriminación temporal del pulso, y por tanto, se trabajó en nuestro caso con señales medias.

- Desarrollo de un método de calibración multi-matriz utilizando la rf-GD-OES en modo pulsado y aplicación a muestras comerciales (con recubrimiento de espesor micrométrico) que pertenecen a un estudio de intercomparación<sup>10</sup>. Los resultados obtenidos, a partir de los perfiles de cuantificación en profundidad, han sido comparados en cuanto a espesores de capa como a concentraciones de los elementos, con los recogidos en el estudio de intercomparación.

- Aplicación del método de calibración multi-matriz desarrollado por rf-GD-OES a muestras metálicas industriales (hojalata) y de laboratorio (recubrimientos puros y aleaciones) con espesores nanométricos.

(Publicación D.2.3 *Analytica Chimica Acta*, 684, (2011), 38-44 DOI: 10.1016/j.aca.2010.10.039)

## D.2.3 Resultados.

*Analytica Chimica Acta*, 684 (2011) 38–44.

Analytica Chimica Acta 684 (2011) 38–44



Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Quantitative depth profile analysis of metallic coatings by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry

Pascal Sánchez<sup>a,b</sup>, Beatriz Fernández<sup>a</sup>, Armando Menéndez<sup>b</sup>, Jaime Orejas<sup>a,c</sup>, Rosario Pereiro<sup>a,\*</sup>, Alfredo Sanz-Medel<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain<sup>b</sup> Energy Group - ITMA Foundation, Calafates s/n (Parcela L.3.4), 33417 Avilés, Spain<sup>c</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Oviedo, Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 3 September 2010

Received in revised form 28 October 2010

Accepted 28 October 2010

Available online 4 November 2010

## Keywords:

Pulsed glow discharge

Optical emission spectrometry

Depth profile analysis

Coatings

## ABSTRACT

In recent years particular effort is being devoted towards the development of pulsed GDs because this powering operation mode could offer important analytical advantages. However, the capabilities of radiofrequency (rf) powered glow discharge (GD) in pulsed mode coupled to optical emission spectrometry (OES) for real depth profile quantification has not been demonstrated yet. Therefore, the first part of this work is focussed on assessing the expected advantages of the pulsed GD mode, in comparison with its continuous mode counterpart, in terms of analytical emission intensities and emission yield parameters. Then, the capability of pulsed rf-GD-OES for determination of thickness and compositional depth profiles is demonstrated by resorting to a simple multi-matrix calibration procedure. A rf forward power of 50 W, a pressure of 600 Pa, 1000 Hz pulse frequency and 50% duty cycle were selected. The quantification procedure used was validated by analysing conductive layers of thicknesses ranging from a few tens of nanometer up to about 20  $\mu\text{m}$  and varied compositions (hot-dipped zinc, galvanneal, back contact of thin film photovoltaic solar cells and tinplates).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Glow discharge (GD) coupled to optical emission spectrometry (OES) has become today an important tool for depth profiling analysis of layered materials [1–3]. GD-OES offers numerous advantages for the direct analysis of solids, including high depth resolution, fast sputtering rate, multi-elemental capability, low limits of detection, low matrix effects and high sample throughput [4,5]. Although a direct current (dc) voltage was traditionally applied to the electrodes, GDs operated by radiofrequency (rf) energy expand tremendously the potential applications of GD sources, allowing the depth profile analysis of both, conductors and non-conducting materials.

One of the most interesting late developments in the analytical GD field, has been the introduction of pulsed glow discharges (PGDs) [6]. A pulsed GD is created by periodically applying a signal of high power with milliseconds or microseconds duration. A notable characteristic of the pulsed mode includes the existence of "anomalies" in the temporal emission profiles for various transi-

tions [7–10]. In particular, in some cases it has been observed that some analyte transitions exhibit an emission maximum near the start of the discharge pulse (denoted as *prepeak* region), while in other cases a maximum is shown just after the discharge power is terminated (*afterglow* or *afterpeak*). Therefore, temporally gated separation and detection of species found in these distinct plasma time regimes should increase the utility of pulsed GD devices. PGDs could offer numerous advantages compared with those operated in steady-state power mode, such as better limits of detection due to the use of high power peaks which increase the excitation and ionization processes in the plasma, possibility of analysing thermally unstable samples, due to the lower average power used, and better depth resolution.

Recently, several authors reported an interesting feature of PGDs related to the reduction of self-absorption in the *prepeak* region of the pulse [7,9]. Traditional GD sources present self-absorption for atomic resonance or near-resonance lines even for analytes with low elemental concentration in the sample [4,11]. This phenomenon can be explained by a rapid cooling of the intense negative glow region, located near the sample surface in the direction of the observation window, and possible solutions could be the reduction of sputtering rates or the selection of non-resonance emission lines. However, some of the most used emission lines in GD-OES are resonance or near-resonance lines (e.g. Cu 324.75 nm,

\* Corresponding authors. Tel.: +34 985 10 3474; fax: +34 985 10 3474.

E-mail addresses: [mrpereiro@uniovi.es](mailto:mrpereiro@uniovi.es) (R. Pereiro), [asm@uniovi.es](mailto:asm@uniovi.es) (A. Sanz-Medel).

Fe 371.99 nm, and Al 396.15 nm) [4]. Nelis et al. [7,9] have recently performed time-resolved measurements of Cu emission lines using pulsed rf-GDs, and demonstrated that the *prepeak* observed in the pulsed profile could be linked to slow diffusion processes in the discharge chamber and reduced self-absorption at the beginning of the pulse. Thus, a minimum of 100–150  $\mu$ s off-time is needed (at 600 Pa) to remove in time sputtered material from the discharge volume and, therefore, to warrant that most of the sputtered material can be measured with minimum self-absorption.

Therefore, considering the great analytical potential of pulsed rf-GDs and taking into account that studies carried out so far on this topic are scarce, the capabilities of pulsed rf-GD-OES for the depth profile quantification of conductive coatings of varied thicknesses are investigated here. First, a critical comparison of analytical performance of rf-GD-OES, working in continuous and pulsed rf modes was performed in terms of emission yields and calibration curves. Then, the possibility to apply the “constant emission yield” concept, widely used in GD-OES operated in continuous mode, for multi-matrix calibrations and depth profile quantification [12–14] was investigated here using pulsed rf-GD-OES. Quantitative depth profiles of two zinc-based metallic coatings used in an interlaboratory round-robin comparison study were employed to validate the proposed quantification methodology with pulsed rf-GD-OES and its real-life applications to several laboratory and industrial samples, containing coatings of different composition and thickness, were undertaken.

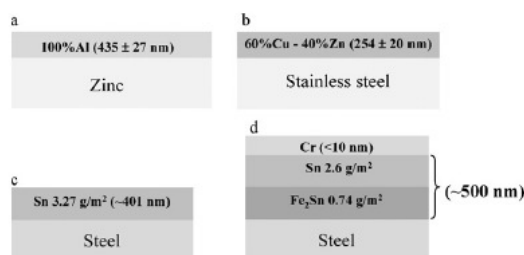
## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation: glow discharge-optical emission spectrometry

GD-OES analysis was performed with a JY 5000 RF instrument manufactured by Horiba Jobin Yvon (Longjumeau Cedex, France). This instrument is equipped with a rf generator, which works in continuous and pulsed mode, a standard HJY GD source with an anode of 4 mm internal diameter, two optical spectrometers (a monochromator and a polychromator) and the Quantum<sup>TM</sup> XP software. Further details of the GD-OES instrument are described elsewhere [15,16]. High-purity Ar (99.999% minimum purity) from Air Liquide (Oviedo, Spain) was employed as discharge gas.

The emission lines selected (corresponding all of them to atomic transitions) were 288.16 nm for Si, 317.50 nm for Sn, 324.75 nm for Cu, 334.50 nm for Zn, 341.48 nm for Ni, 371.99 nm for Fe, 396.15 nm for Al, 403.45 nm for Mn, and 425.43 nm for Cr. The voltage applied to the photomultiplier tubes (PMT) was optimised for each wavelength of interest in order to obtain the maximum sensitivity. Finally, PMT voltages were fixed at 850 V for Al, 800 V for Si, 750 V for Cu, 700 V for Cr and 900 V for the other elements.

The operational mode ‘constant pressure–constant forward power’ was used throughout our experiments, both working independently in continuous and pulsed operation modes [14]. In continuous mode, discharge conditions were fixed at 600 Pa for the Ar pressure and at 25 W and 50 W for the rf forward power. In pulsed mode, three additional parameters have to be controlled and optimised: pulse frequency, pulse width and duty cycle [7]. Throughout the text, pulse frequency is understood as pulse repetition frequency, the pulse width is the duration of the power-on time for a single pulse, and the duty cycle is the ratio between the pulse-width and the sum of power-on and power-off time. After optimisation, pulse frequency was kept constant at 1000 Hz and the duty cycle was fixed at 50%. Rf forward power in pulsed mode is understood as the maximum power during the pulse; thus, the average power corresponds to the product of forward power by the duty cycle. 600 Pa and 50 W forward power were selected for the pulsed-mode study.



**Fig. 1.** Schematics of the profiles of laboratory coated samples and tinplates selected for pulsed rf-GD-OES validation analysis (a & b are laboratory coated samples, and c & d tinplate industrial samples). (a) Pure Al coating. (b) Cu/Zn alloy coating. (c) Pure Sn coating. (d) Alloyed Sn coating.

A multi-matrix calibration was performed for the quantification of rf-GD-OES profiles by using a wide variety of bulk certified reference materials. Multiple matrices (Fe, Ni, Sn, Al, Zn and Cu) as well as wide ranges of analyte mass fractions were used in the calibration curves: elemental concentrations varied from few ppm up to high percentages (e.g. 99% Zn, 90% Fe, 92% Al and 90% Cu). Before the analysis by rf-GD-OES, CRMs were polished using metallographic grinding papers (SiC: 220, 800 and 1200 grit) until obtaining a mirror-like surface and afterwards cleaned with ethanol to avoid contamination traces. The shape and depth of the craters were measured by using a mechanical profilometer (Ambios Technology, USA). Two profile traces in different directions across the centre of each crater were measured in all cases. Sputtering rates, evaluated as mass loss per unit time during the sputtering, were calculated by measuring the penetration depths per unit time and considering the crater diameter and material density. The mean of three sputtered replicates was always used.

### 2.2. Samples and samples preparation

Several coated samples of practical interest that contain metallic layers were investigated to demonstrate the capabilities of pulsed rf-GD-OES for quantitative depth profile analysis. First, in order to validate the proposed quantification methodology for pulsed rf-GDs, two Zn-based coatings previously studied in an interlaboratory round-robin by continuous GD-OES [17] were selected: a hot-dipped Zn and galvanneal with a nominal alloy composition of Zn0.4Al and Zn10Fe, respectively. Moreover, two industrial tinplates and two laboratory samples, which cover a wide variety of pure and alloyed layers (e.g. Cr, Al, Sn, Cu–Zn, and Fe–Sn) as well as three different substrates (steel, stainless steel and zinc), were investigated. Fig. 1 shows a diagram for the laboratory samples and tinplates selected.

The two laboratory samples consisted on an Al layer ( $435 \pm 27$  nm thickness) deposited on a mirror polished Zn substrate (this sample simulates the first step of a thin film solar cell back contact) and an alloyed layer of Cu–Zn ( $254 \pm 20$  nm thickness) deposited on a stainless steel substrate (Fig. 1a and b, respectively). The thickness of the layers was determined by profilometry measurements on cross-sectioned witness samples. In both cases, the layers were deposited using a magnetron sputtering-up physical vapour deposition system (ATC Orion 8HV) manufactured by AJA International (Boston, USA). This confocal equipment has 3 magnetron locations coupled to dc and rf power supplies. The samples are placed in a vacuum chamber on a rotating sampler holder, achieving excellent uniformity on maximum size substrates of 10 cm  $\times$  10 cm. Two industrial tinplate samples provided by Arcelor Mittal (Avilés, Spain) were also selected for the study. As can be

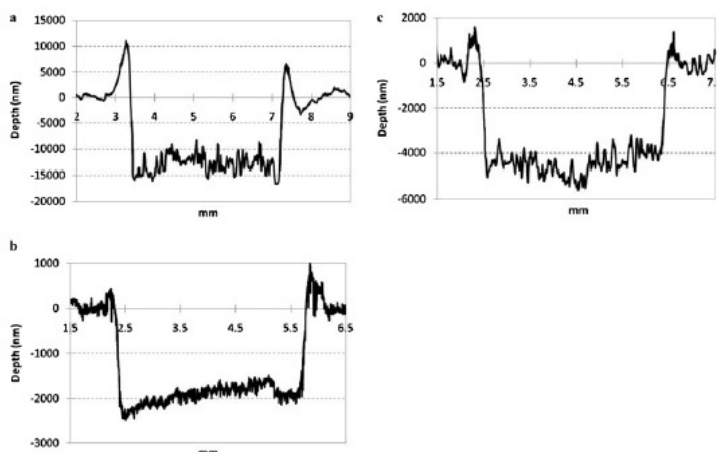


Fig. 2. Crater profiles obtained by pulsed rf-GD-OES at the optimised experimental conditions (600 Pa, 50 W, 50% duty cycle and 1000 Hz pulse frequency). (a) Hot-dipped Zn. (b) Cu/Zn alloy coating. (c) Alloyed Sn coating (industrial tinplate).

seen in Fig. 1c and d, the samples consisted of a pure single Sn layer ( $3.27 \text{ g m}^{-2}$ ) deposited on steel and a multilayer sample with an external Cr layer and two Sn films of pure Sn ( $2.6 \text{ g m}^{-2}$ ) and  $\text{Fe}_2\text{Sn}$  ( $0.74 \text{ g m}^{-2}$ ).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimisation of pulsed rf-GD operating conditions

High quality GD analysis of coated samples mostly depends on the depth resolution and, therefore, on the experimental conditions selected for the analysis [18,19]. As it is well known, the crater bottom must be flat and with the crater walls perpendicular to the sample surface for optimal depth resolution, because in this case a constant sputtering rate over the entire sputtered area (in our case 4 mm) is achieved. To investigate the effect of pulsed rf-GD operating conditions on the depth resolution, three of the coated samples (hot-dipped Zn, Cu/Zn alloy coating and a tinplate sample) were selected for the study. The optimisation of experimental parameters was carried out by varying the rf forward power in the range of 40–100 W and the Ar discharge pressure in the range of 500–700 Pa. Moreover, the duty cycle and the pulse frequency were kept constant at 50% and 1000 Hz, respectively (the influence of pulse frequency and duty cycle on the relative depth resolution for the analysis of coated conducting samples has been investigated in a previous work, showing that low frequencies and high duty cycles allowed to obtain good depth resolutions [20]). Experimental conditions of 600 Pa and 50 W were found to be a good compromise for the analysis of all coated samples under study. Fig. 2 shows the crater profiles obtained at such selected experimental conditions for three of the samples. As can be observed, crater shapes with perpendicular walls and rather flat crater bottom were obtained in all cases.

#### 3.2. Comparison of continuous and pulsed rf-GD-OES calibration curves

It is well known that analyte emission intensity depends upon two important factors: the sputtering rate (density of analyte atoms in the plasma) and the excitation efficiency of those atoms (emission yield) [4]. In addition, the basic calibration function most

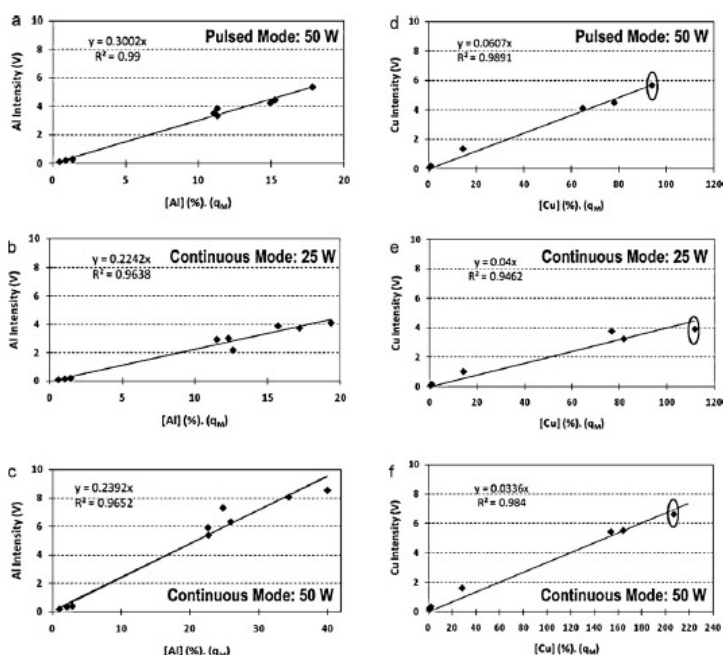
commonly used in GD-OES is of the following form:

$$I_i = R_i \left( \frac{q_M}{q_{ref}} \right) C_i + b_i \quad (1)$$

where  $I_i$  is the intensity of element  $i$ ,  $R_i$  is the emission yield, ( $q_M/q_{ref}$ ) is the relative sputtering rate of the material compared with a reference material (both in mass per unit area per second),  $C_i$  is the concentration of element  $i$ , and  $b_i$  is the background signal. The concept of emission yield can be defined as the measured light per unit sputtered mass of an element. It is an atom- and instrument-dependent parameter which must be determined independently for each spectral emission line and instrument. The different approaches developed so far to obtain quantitative compositional depth profiling are based on the assumption that the emission yield in GDs is essentially a matrix-independent quantity [12,21]. Thus a comparison between continuous and pulsed operation modes of rf-GD-OES for depth profile quantification of conductive coatings using a multi-matrix calibration with bulk CRMs was investigated first.

As said before, one of the potential advantages of pulsed rf-GD sources arises from the creation of certain time regimes in which the background signal may be virtually suppressed while the analyte signal is enhanced. Alberts et al. [9] have recently reported that the intensity observed in the *prepeak* regime of the pulse can be 10 times larger than that of the plateau regime for resonance Cu lines (324.75 nm and 327.40 nm) and up to 5 times higher in case of metastable transitions, suggesting that such *prepeak* intensity increases was linked to an absence of self-absorption. Of course, this effect could improve the sensitivity of analytical calibration curves. Therefore, to explore its advantages in pulsed rf-GD-OES, a critical comparison of calibration curves and emission yields obtained by continuous and pulsed rf-GD-OES was first carried out. It is important to note that in-house instrumentation allowing time gated detection to follow the emission peculiarities during the pulse was used for such previous studies [9]. However, commercial GD-OES instruments (such as that used in the present study) do not allow gated detection and, so, averaged signals are obtained.

Cu (I) 324.75 nm and Al (I) 396.15 nm lines were selected for calibration curves comparison. The optimised operating conditions in pulsed rf-GD-OES were used (i.e. 600 Pa, 50 W of rf forward power, 50% duty cycle and 1000 Hz), whereas in continuous operation mode two different rf forward powers were investigated: 25 W (the



**Fig. 3.** Comparison of calibration graphs of resonance emission lines obtained by continuous and pulsed rf-GD-OES at different rf forward powers. Standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements. (a) Al (I) 396.15 nm at 50 W in pulsed mode (25 W average rf power). (b) Al (I) 396.15 nm at 25 W in continuous mode. (c) Al (I) 396.15 nm at 50 W in continuous mode. (d) Cu (I) 324.75 nm at 50 W in pulsed mode (25 W average rf power). (e) Cu (I) 324.75 nm at 25 W in continuous mode. (f) Cu (I) 324.75 nm at 50 W in continuous mode.

same average power supplied to the sample in pulsed mode) and 50 W (the same rf forward power used in pulsed mode). Fig. 3 shows comparatively the calibration curves obtained for Al and Cu at the experimental conditions mentioned above. In all cases, the ordinate of intensity represents the corresponding background-corrected analyte emission intensity. As can be observed in the figure, the calibration curves obtained by pulsed rf-GD-OES showed a better linear fit for both resonance lines than those obtained by using continuous operation mode (at 25 W and 50 W), especially for the Al emission line for which a polynomial equation could offer a better adjustment in the continuous operation mode [17].

In addition, although no time-gated detection was used in the present study, significant differences of the observed analyte emission yields and emission intensities were apparent between continuous and pulsed operation modes at the same average rf power. For the same sputtered mass (i.e. the same  $C_1 \cdot q_M$  product), both, Al and Cu emission intensities were higher in pulsed rf-GD-OES than in continuous operation mode. For example, it can be observed that calibration slopes (i.e. emission yields) were higher in pulsed mode (50 W forward power corresponding to 25 W average power) than those obtained in continuous mode (both at 25 W and 50 W of rf forward power). Moreover, just considering the emission intensities obtained for the same CRM in the two operation modes, a significant enhancement of intensity signals was clearly observed in pulsed mode. For example, the Cu emission intensity for the CRM 319 (marked with a surrounding circle in the calibration curves) reached a value of 5.96 V in the pulsed operation mode (25 W average power), whereas in continuous mode 3.93 V were reached at 25 W. On the other hand, the emission intensity obtained at 50 W in continuous mode was just slightly higher (6.43 V) than in the pulsed operation mode at 25 W average power, although the

sputtering rate of the CRM was significantly higher (the rf power supplied to the sample was about double). In other words, even working with a lower average rf power and without any time-gated detection, a better linear adjustment of calibration curves together with higher emission intensities and emission yields were obtained by pulsed rf-GD-OES.

In order to assess the effect of pulsed and continuous rf-GDs on the emission yields, for both resonance and non-resonance emission lines, the slope of the calibration curves was compared by working out the corresponding enhancement factors. The ratio between the emission yields in pulsed and continuous operation modes, at the same average rf power (25 W), is collected in Table 1 for the analytes under study. As can be seen, the emission yields were always improved by using pulsed rf-GDs since obtained

**Table 1**  
Comparison of emission yield enhancement in pulsed rf-GD-OES for the analytes present in the coated samples.

Element	Wavelength (nm)	Enhancement factor, 25 W average power pulsed mode/25 W continuous mode
Si	1288.16	1.2
Sn	1317.50	1.2
Cu	1R 324.75	1.5
Zn	1334.50	1.3
Ni	1r 341.48	1.5
Fe	1R 371.99	1.8
Al	1r 396.15	1.3
Mn	1R 403.45	1.3
Cr	1R 425.43	1.4

1R and 1r denote atomic resonance and near-resonance lines, respectively (taken from Ref. [4]).

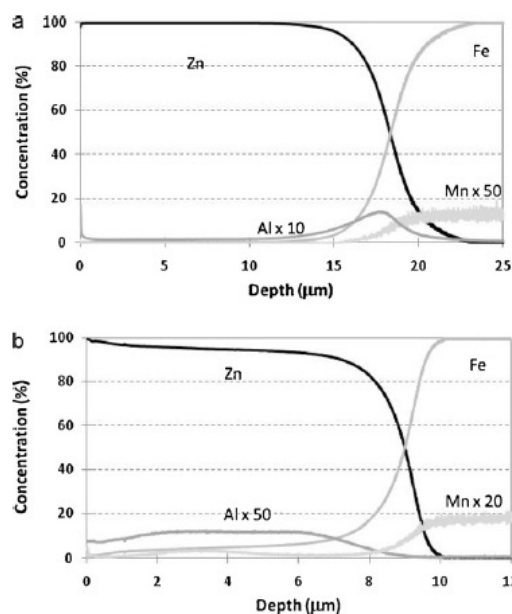


Fig. 4. Quantitative profiles obtained from Zn-based metallic coatings by pulsed rf-GD-OES. Experimental conditions: 600 Pa, 50 W, 50% duty cycle and 1000 Hz pulse frequency. (a) Hot-dipped Zn (Zn<sub>0.4</sub>Al). (b) Galvanneal (Zn<sub>10</sub>Fe).

enhancement factors were above 1 in all cases. It should be stressed that those enhancement factors were lower than those previously reported by Nelis et al. [7], mainly because in this work time-gated detection was not employed and the pulse width used was longer. The emission yield is strongly dependent on the pulse width and 40 µs (1500 Hz and 6.25% duty cycle) were reported to be used to obtain enhancement factors up to 4 [7]. However, in our case the optimised pulsed operating conditions were a compromise (aiming to found not only the best sensitivity but also a good depth resolution for depth profiling analysis of different types of samples). In any case, as can be observed in Table 1, even using a pulse width of 500 µs (1000 Hz and 50% duty cycle), the achieved emission yield of all emission lines studied were enhanced through pulsing. Most likely time-gated detection and measurement of the emission intensities at the *prepeak* region could improve substantially the emission yields for some applications. That is, the calibration slopes in pulsed mode could be increased even further.

3.3. Quantitative depth profiles of metallic coatings by pulsed rf-GD-OES

As commented above, the proposed quantification methodology is based on the assumption that the emission yield is essentially a matrix-independent parameter, so the ability of pulsed rf-GD-OES for quantitative depth profiling analysis of different types of coated samples was investigated using a multi-matrix calibration with bulk CRMs. The proposed quantification methodology was first tested for depth profiling analysis of two Zn-based metallic coatings used in a round-robin intercomparison study [17]. Fig. 4 shows the quantitative depth profiles obtained for the hot-dipped and galvanneal coatings studied (Fig. 4a and b, respectively) under the selected operation conditions. In all cases, as can be seen, the interface between the Zn-layer and the steel substrate showed a good depth resolution. Moreover, some irregularities

were observed in the qualitative profiles for the Zn signals using dc-GD-OES due to preferential sputtering [22], while pulsed rf-GD-OES provided stable signals always. Please note that it has been previously demonstrated that rf-GD-OES working in pulse mode improves both the intensity signals and the depth resolution in comparison with its continuous mode counterpart [20,23].

Table 2 shows the elemental concentration and the thickness of the layers obtained for the two Zn-based metallic coatings. Both the concentrations and thicknesses were calculated from the mean of three independent measurements and, concerning the thickness of the layers, it was determined at the 10% of the major element concentration in the coating. Although different criteria can be found in the literature to determine the thickness of the layers (e.g. at the crossing point of the major element of the layer and the major element of the substrate), the 10% criteria could be a good option for the interfaces that depend on diffusion processes, as it is the case in the alloyed Sn coating. As can be seen in the table, both the concentrations and thicknesses determined by pulsed rf-GD-OES were well in agreement, within the given uncertainties, not only with the expected values by continuous GD-OES but also with those obtained by wet chemical analysis. In addition, the precision of element concentration and thickness determinations using pulsed rf-GD-OES were always superior (better than 5% and in some cases as good as 2%, e.g. layer in hot-dipped Zn). Therefore, pulsed rf-GD-OES offer the possibility of accurate and precise depth profiling analysis of Zn-based coatings, showing comparable or better results than those obtained by traditional GD sources operated in continuous mode.

3.3.1. Depth profiles of laboratory coated samples and industrial tinplates

To investigate the possibility of quantifying concentration depth profiles in samples with layers in the nanometer range, two laboratory and two industrial coated materials were studied as illustrative examples of coatings containing pure and alloyed films with thick-

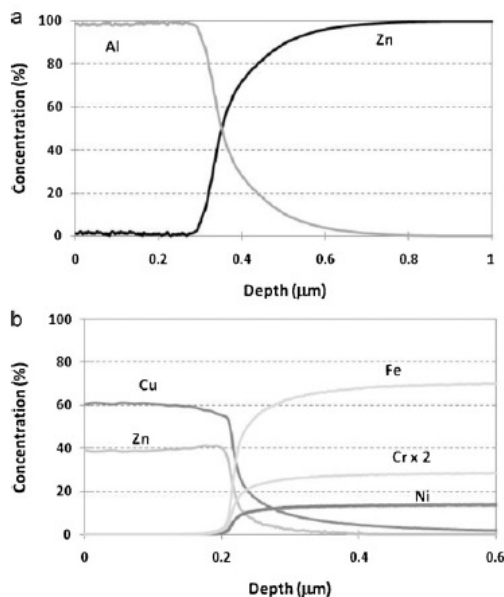


Fig. 5. Depth profiling analysis of laboratory coated samples by pulsed rf-GD-OES (600 Pa, 50 W, 50% duty cycle and 1000 Hz pulse frequency). (a) Pure Al coating. (b) Cu/Zn alloy coating.

**Table 2**

Determination of element concentrations (in mass %) and thickness of coatings by pulsed rf-GD-OES compared with the values obtained by continuous GD-OES and by wet chemical analysis.

Sample	Element	Element concentration (%)			Coating thickness ( $\mu\text{m}$ )	
		Wet chemical <sup>a</sup>	Continuous GD-OES <sup>b</sup>	Pulsed rf-GD-OES	Continuous GD-OES <sup>b</sup>	Pulsed rf-GD-OES
Hot-dipped Zn	Al	0.5	$0.56 \pm 0.07$	$0.49 \pm 0.05$	$19 \pm 1.6$	$19 \pm 0.43$
Galvanneal	Al	0.23	$0.27 \pm 0.10$	$0.19 \pm 0.05$	$8.8 \pm 0.72$	$9.4 \pm 0.42$
	Fe	10.3	$8.8 \pm 1.8$	$10 \pm 0.52$		

<sup>a</sup> Values given in Ref. [17].

<sup>b</sup> Values obtained by continuous GD-OES in an interlaboratory comparison study (Ref. [17]).

ness in the order of 10–500 nm. The quantitative depth profiles obtained by pulsed rf-GD-OES for an Al layer deposited on a mirror polished Zn substrate (same type of layer and interface that those used as the back contact in thin film solar cells) and an alloyed layer of Cu–Zn deposited on stainless steel are presented in Fig. 5. As can be seen, the Al layer (Fig. 5a) as well as the Cu–Zn (60%Cu–40%Zn) coating (Fig. 5b) were clearly discriminated from the corresponding substrate, with a rather sharp interface indicating a good depth resolution. The values obtained for the depths of the coatings were similar to the nominal depths of both laboratory samples. Moreover, as can be observed in Fig. 5b, Cu and Zn elemental concentrations were well in agreement with the nominal alloy composition.

Finally, two tinplates provided by Arcelor Mittal were studied in order to investigate the ability of pulsed rf-GD-OES for quantitative depth profile analysis of multilayer systems containing thin and ultra-thin films. Fig. 6 shows the quantitative profiles of a tinplate with a single Sn layer (Fig. 6a) and a multilayer tinplate (Fig. 6b) with an external Cr layer and two Sn depth zones: one containing pure Sn and the other containing Fe<sub>2</sub>Sn. As can be seen in Fig. 6a, the pure Sn layer was discriminated from the steel substrate with a good depth resolution, being the values obtained both for the

Sn concentration and the depth of the layer in agreement with the nominal values. Moreover, Fig. 6b shows the quantitative profile obtained by pulsed rf-GD-OES for the more complex alloyed Sn coating, with an external Cr thin film. As can be seen, the thin Cr layer was clearly discriminated from the Sn coating. However, the pure Sn and the Fe<sub>2</sub>Sn alloy layers could not be effectively discriminated between each other as a wide Sn coating/steel substrate interface were observed (Fe is present both at the coating and as a major element in the substrate and this difficult the interface identification). This limited depth resolution could be attributed to thermal diffusion processes during the preparation of the coating as well as to the high peak-to-valley roughness of the sample substrate. Nevertheless, considering the 10% criteria for the determination of the layers thicknesses, a good agreement for the total depth of the coating between the nominal value and that obtained by pulsed rf-GD-OES were obtained ( $\sim 510$  nm versus  $516 \pm 27$  nm).

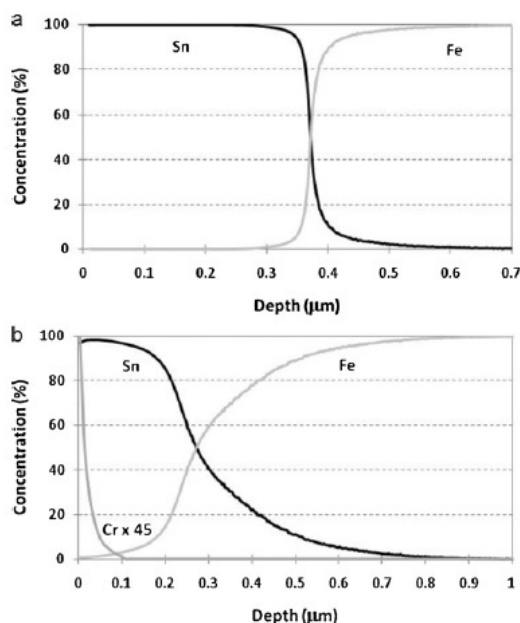
#### 4. Conclusions

This work, in which time gated detection was not used, clearly shows the advantages of the rf-pulsed mode in comparison with the continuous counterpart in terms of emission yield enhancement and calibration graphs with better correlation coefficients. Compromising sputtering conditions in pulsed mode (600 Pa, 50 W, 1000 Hz and 50% duty cycle) allowed good depth resolution for the analysis of coatings ranging from tens of nanometers up to about 20  $\mu\text{m}$ .

Accurate compositional depth profiles were obtained for laboratory pure and alloyed layers as well as for industrial materials (hot-dipped Zn, galvanneal and tinplates) by resorting to a simple multi-matrix calibration procedure. Finally, the proposed methodology was applied to characterise a more complicate alloyed tinplate sample (made of pure and alloyed coatings) and not well defined interfaces, due to the thermal diffusion process employed in the industrial fabrication procedure, were identified in that sample. Of course, the encouraging results of this work with pulsed rf-GD-OES open the door to future research addressed to the characterisation of much more complicated samples, such as thin film photovoltaic solar cells based on amorphous silicon. The depth quantification of those latter samples, qualitatively attempted in a previous work [20], is a great challenge due to the presence in the same coating of metallic, semi-conductive and insulating layers with thicknesses between 20 nm and 1  $\mu\text{m}$  and the methodology presented here could tackle such complex and strategically important materials.

#### Acknowledgements

Financial support from "Plan Nacional de I+D+I" (Spanish Ministry of Science and Innovation, and FEDER Programme) through the project MAT2007-65097-C02 is gratefully acknowledged. Also, B. Fernández and A. Menéndez acknowledge financial support from the "Juan de la Cierva" and "Torres Quevedo" Research Programs of the Ministry of Science and Innovation



**Fig. 6.** Depth profiling analysis of industrial coated samples provided by Arcelor Mittal by pulsed rf-GD-OES (600 Pa, 50 W, 50% duty cycle and 1000 Hz pulse frequency). (a) Pure Sn coating. (b) Alloyed Sn coating.



of Spain, respectively (both co-financed by the European Social Fund). Finally, the authors thank the Arcelor Mittal “Calidad Externa Packaging” Department (Avilés, Spain) and, particularly, Laura Montes-Castrillo for providing the industrial tinplate samples.

References

- [1] R. Escobar-Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 494–505.
- [2] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 11–18.
- [3] J. Angeli, A. Bengtson, A. Bogaerts, V. Hoffmann, V.D. Hodoroaba, E. Steers, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18 (2003) 670–679.
- [4] Th. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Cambridge (UK), 2003.
- [5] R.K. Marcus, J.A.C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., England, 2003.
- [6] Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 623–641.
- [7] Th. Nelis, M. Aeberhard, M. Hokl, L. Rohr, J. Michler, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 21 (2006) 112–125.
- [8] C.L. Lewis, L. Li, T. Millay, S. Downey, J. Warrick, F.L. King, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18 (2003) 527–532.
- [9] D. Alberts, P. Horvath, Th. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 533–541.
- [10] X. Yan, Y. Lin, R. Huang, W. Hang, W.W. Harrison, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 534–543.
- [11] M.R. Winchester, R.K. Marcus, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 839–850.
- [12] A. Bengtson, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 411–429.
- [13] Z. Weiss, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 18 (2003) 584–589.
- [14] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chem.* 76 (2004) 1039–1044.
- [15] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 20 (2005) 462–466.
- [16] A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 20 (2005) 233–235.
- [17] A. Bengtson, S. Hånström, E. Lo Piccolo, N. Zacchetti, R. Meilland, H. Hocquaux, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 743–752.
- [18] V. Hoffmann, R. Dorka, I. Wilken, V.D. Hodoroaba, K. Wetzig, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 575–582.
- [19] C. Yang, K. Ingenieri, M. Mohill, W.W. Harrison, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 15 (2000) 73–78.
- [20] P. Sanchez, B. Fernández, A. Menéndez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 25 (2010) 370–377.
- [21] R. Payling, J. Michler, M. Aeberhard, Y. Popov, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 583–589.
- [22] R. Meillard, M.G. Tamba, *Development of GD-OES based Systems for Rapid Quantitative Trough Process Analysis of the Surface State of Steel Products and Components*, Final report of ECSC Research Contracts 7210 GD408 (Beneficiary CSM, Italy) and 7210 GD314 (Beneficiary UNIREC, France) European Commission, Luxembourg, 1998.
- [23] D. Alberts, B. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. Atom. Spectrom.* (2010), doi:10.1039/c0ja00094a.

#### **D.2.4 Discusión de los Resultados.**

Una cuantificación idónea de las muestras pasa por la elaboración de unas exactas rectas de calibrado. Como se ha descrito previamente, en los análisis realizados por GD-OES en modo continuo, las especies arrancadas y excitadas que pertenecen a líneas resonantes y de resonancia cercana sufren el fenómeno de auto-absorción, lo cual tiene una repercusión sobre la calidad de las rectas de calibración.

Considerando esos hechos, dos líneas resonantes, Cu (I) y Al (I) con longitudes de onda respectivamente de 324,75 nm y 396,15 nm han sido elegidas a fin de estudiar los efectos de auto-absorción en rf-GD-OES en los modos continuo y pulsado. Se pudo observar como ambas líneas en modo pulsado ofrecen un ajuste más lineal, especialmente para la línea de emisión del Al donde una ecuación polinomial podría ofrecer un mejor ajuste trabajando en modo continuo. Además, y aunque no se ha empleado un detector con discriminación temporal en este estudio, se pudo observar, para una misma potencia de rf media, como las intensidades de emisión son más altas en modo de operación pulsado. Por ejemplo, a una masa arrancada ( $C_n \cdot q_M$ ) del 18 % en las rectas de calibrado del Al, la intensidad de emisión en modo pulsado es de 5,34 V mientras que la obtenida en modo continuo a 25 W es de 4,0 V.

Por otro lado, se estudió el efecto de las rf-GDs en modo pulsado y continuo sobre las eficiencias de emisión de líneas resonantes y no resonantes. Para ello, las pendientes de las curvas de calibrado han sido comparadas a través de un factor de “mejora”. Dicho factor corresponde al cociente de la eficiencia de emisión del modo pulsado y la del modo continuo, considerando la misma potencia de rf media. Se pudo observar, y aunque no se ha empleado un detector con discriminación temporal en este estudio, como la eficiencia de emisión mejora con el modo pulsado para todos los elementos siendo los factores siempre superiores a 1.

Como se comentó previamente, hasta la fecha pocos estudios sobre la caracterización cuantitativa de capas delgadas empleando rf-GD en modo pulsado han sido publicados. A fin de validar la metodología de calibración multi-matriz propuesta, se compararon los resultados recogidos en un estudio de intercomparación sobre muestras metálicas con recubrimientos de espesores micrométricos con los obtenidos por rf-GD-OES en modo pulsado. Se pudo observar que tanto las concentraciones como los espesores determinados son similares a los presentados en el estudio

intercomparación obtenidos por dc-GD-OES y por análisis químico por vía húmeda. Por ejemplo, para una muestra de acero galvanizado, se determinó una concentración en Al de  $0,49 \% \pm 0,05$  y un espesor de recubrimiento de  $19,9 \mu\text{m} \pm 0,4$  por rf-GD-OES en modo pulsado mientras que se obtuvo  $0,56 \% \pm 0,07$  y  $19,0 \mu\text{m} \pm 1,6$  por dc-GD-OES y  $0,5 \%$  por análisis químico por vía húmeda. Además, se pudo observar que la precisión de los resultados obtenidos por rf-GD-OES en modo pulsado era siempre mucho mejor que la obtenida por dc-GD-OES. En modo pulsado esta varía para concentraciones y espesores en los rangos de 2-5 % y 2-4 % respectivamente mientras que en dc-GD-OES varía en los rangos de 12-37 % y 8-8,5 % respectivamente.

Finalmente, se investigó la habilidad de la técnica de rf-GD-OES en modo pulsado para analizar sistemas individuales y de multicapas con recubrimientos de espesores nanométricos. Se pudo observar, salvo para la muestra con multicapas, claras interfaces abruptas, significativo de una buena resolución en profundidad. Tanto los espesores de las capas como las concentraciones de los elementos han sido similares a los valores nominales. Por ejemplo, el perfil cuantitativo obtenido para el recubrimiento Cu/Zn mostró una cuantificación acorde con los valores de concentración teóricos (62 % Cu y 38 % Zn), siendo los obtenidos por rf-GD-OES en modo pulsado de 61 % para el Cu y de 39 % para el Zn. La limitación de la resolución en profundidad observada en la muestra multicapa se podría atribuir a un proceso de difusión térmica durante la preparación del recubrimiento.

## D.2.5 Referencias.

- 
- <sup>1</sup> R. Escobar-Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, Comparative depth profiling analysis of nanometer metal multilayers by ion-probing techniques, *Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**, 494-505.
- <sup>2</sup> B. Fernández, A. Martín, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, In - depth profile analysis of thin films deposited on non-conducting glasses by radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 876-886.
- <sup>3</sup> K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 692-695.
- <sup>4</sup> Th. Nelis, M. Aeberhard, M. Hokl, L. Rohr, J. Michler, Characterisation of a pulsed rf-glow discharge in view of its use in OES, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006, **21**, 112-125.
- <sup>5</sup> R. Payling, J. Michler, M. Aeberhard, Y. Popov, New aspects of quantification in r.f. GDOES, *Surf. Interface Anal.*, 2003, **35**, 583-589.
- <sup>6</sup> Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, Pulsed glow discharges for analytical applications, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**, 623-641.
- <sup>7</sup> D. Alberts, P. Horvath, Th. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, Time-resolved measurement of emission profiles in pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy: Investigation of the pre-peak, *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**, 533-541.
- <sup>8</sup> J. Takadoum, J.C. Pivin, J. Pons-Corbeau, R. Berneron, J.C. Charbonnier, Comparative study of ion implantation profiles in metals, *Surf. Interface Anal.*, 1984, **6**, 174-183.
- <sup>9</sup> A. Bengtson, A contribution to the solution of the problem of quantification in surface analysis work using glow discharge atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1985, **40**, 631-639.
- <sup>10</sup> A. Bengtson, S. Hånström, E. Lo Piccolo, N. Zacchetti, R. Meilland, H. Hocquaux, Development of a standard method for quantitative depth profile analysis of zinc-based metallic coatings by direct current glow discharge optical emission spectroscopy, *Surf. Interface Anal.*, 1999, **27**, 743-752.

### **D.3.:**

***Desarrollo de un método de calibración multi-matriz para la cuantificación en profundidad de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando rf-GD-OES en modo pulsado. Estudio del efecto del hidrógeno por rf-GD-OES y rf-GD-TOFMS en modo pulsado.***



### D.3.1 Introducción.

Una capa de silicio amorfo “puro” (silicio amorfo que contiene solamente átomos de Si) posee una gran densidad de defectos ( $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ )<sup>1</sup> definidos como enlaces libres que actúan como centros de recombinaciones. El silicio amorfo de calidad solar se obtiene mediante la incorporación de átomos de H a fin de “pasivar” los enlaces libres y bajar la densidad de defectos entre  $10^{14}$  y  $10^{17}/\text{cm}^3$ . La concentración de H en capas de a-Si:H se determina habitualmente por la técnica de FTIR y valores del 10% atómico corresponden a capas de alta calidad para una aplicación solar fotovoltaica<sup>2</sup>. Como se describió anteriormente en la presente Tesis Doctoral, dicha capa de a-Si:H está asociada, en una TFSC, a otros recubrimientos con propiedades de conductividad eléctrica muy diversas lo que dificulta los procesos de análisis cuantitativos.

En los últimos años, varias investigaciones han sido llevadas a cabo para la cuantificación en profundidad de partes de TFSC basadas en a-Si:H mediante técnicas espectrométricas. Varios trabajos recogen estudios cuantitativos de impurezas implantadas y dopantes en a-Si:H por SIMS<sup>3,4</sup>. Por otro lado, la técnica de SNMS ha también sido empleada para la cuantificación de una unión tipo p-i-n basada en a-Si:H<sup>5</sup>. Dicho estudio es particularmente interesante por dar concentraciones y espesores de especies dopantes (B y P). Las técnicas espectrométricas enumeradas anteriormente presentan los inconvenientes de un largo tiempo de análisis (varias horas), la necesidad de un alto vacío, efectos de matriz, etc.<sup>6</sup>, lo cual les hace inviable en un control de proceso industrial.

En cuanto a la técnica de rf-GD pocos trabajos de cuantificación de muestras relacionadas con células solares basadas en a-Si:H han sido desarrollados. Se puede destacar que Schmitt y colaboradores<sup>7</sup> han analizado con éxito por GD-OES capas de ZnO dopadas con Al y que Pisonero y colaboradores<sup>8</sup> han cuantificado el B contenido en una oblea de Si dopada tipo p mediante GD-TOFMS en modo de radiofrecuencia pulsada.

Uno de los principales problemas que dificulta el proceso de cuantificación de TFSC basadas en a-Si:H viene de la presencia de H en la capa de a-Si:H. Numerosos trabajos tanto teóricos<sup>9</sup> como experimentales<sup>10,11</sup> realizados por GD en modo continuo han mostrado que la presencia de H afecta notablemente a las intensidades de las señales de emisión y reduce la velocidad de arrancado. Por ejemplo, Tanaka y

colaboradores<sup>12</sup> han estudiado el efecto del hidrogeno sobre materiales aislantes (ZrO<sub>2</sub>) y conductores (Sn). Encontraron que las intensidades de los iones <sup>90</sup>Zr<sup>+</sup> disminuían a cualquiera concentración de H<sub>2</sub> (0,1-2%) mientras que un aumento de la intensidad de <sup>120</sup>Sn<sup>+</sup> ha sido observado hasta una concentración de 0,3% de H<sub>2</sub>.

Sin embargo, hasta la fecha no hay estudios que emplean rf-GDs en modo pulsado. Por otro lado, otro factor problemático a la hora de establecer un método de cuantificación empleando las GDs se debe a la escasez de materiales de referencia certificados que contengan H, B y P, lo cual impide obtener rectas de calibración fiables.

### D.3.2 Preparación de patrones de H, B y P.

El material de referencia certificada con mayor concentración en H disponible en el nuestro grupo es el IARM-174A (MBH Analytical LTD – Inglaterra) con 0,0057 %. Por lo tanto, se han sintetizado muestras con distintos contenido en H que han sido caracterizadas mediante el equipo de FTIR Nicolet 6700 (EEUU) descrito en la parte Experimental.

Para ello, se depositaron, a diferentes temperaturas (entre 200 °C y 400 °C), capas de a-Si:H intrínseco sobre un sustrato de Si de calidad microelectrónica mediante uso del PECVD disponible en Fundación ITMA (flujo de SiH<sub>4</sub> de 20 sccm, presión de 500 mTorr y potencia rf de 1,8 W). La cuantificación del H se realizó por el proceso descrito a continuación. Inicialmente, se realizó espectros IR de transmitancia de las diferentes muestras de a-Si:H intrínseco en el rango de longitudes de ondas de 2800 a 400 cm<sup>-1</sup> bajo atmósfera inerte. Previamente a dichas medidas, se realizó un espectro de un sustrato de Si de calidad microelectrónica a fin de restar el fondo. Considerando la ecuación 17<sup>13</sup>,

$$e^{-\alpha d} = \frac{-2T_0 + \{(4T_0^2 - T^2(1 - T_0)^2(1 + T_0)^2)\}^{1/2}}{T(1 - T_0)^2} \quad \text{ecuación 17}$$

donde  $d$  es el espesor de capa de a-Si:H,  $T_0$  la transmitancia cuando la absorbancia es nula ( $T_0=0,54$ ) y  $T$  la transmitancia, se ha calculado la absorbancia ( $\alpha$ ) a la longitud de onda de 640 cm<sup>-1</sup> (enlaces totales de H)<sup>14</sup>. Mediante la integración del pico  $\alpha_{640}$  ( $I_{640}$ ) y



teniendo en cuenta la constante de proporcionalidad ( $A_{640} = 2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ )<sup>15</sup>, la densidad atómica de H ( $N_H$ ) se puede calcular según la ecuación 18.

$$N_H = A_{640} I_{640} \quad \text{ecuación 18}$$

Considerando que la densidad atómica del Si puro ( $N_{Si}$ ) es  $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ,<sup>13</sup> la concentración atómica en H se puede determinar mediante la ecuación 19.

$$C_H(\%) = \frac{N_H}{(N_H + N_{Si})} \times 100 \quad \text{ecuación 19}$$

Finalmente, las concentraciones atómicas de H obtenidas se transforman en concentraciones en peso, considerando las masas atómicas del H y del Si, a fin de poder ser incorporadas en la recta de calibrado.

Respecto a las rectas de calibración del B y P, debido a la escasez de patrones certificados, se sintetizó, mediante uso del PECVD disponible en Fundación ITMA, varias muestras de a-Si:H tipo p y tipo n variando los flujos de  $B_2H_6$  y  $PH_3$ , respectivamente. La determinación (en ppm) de B y de P se realizó mediante uso del ICP-MS de cuadrupolos Agilent Technologies, 7500CE (EEUU) y según el protocolo descrito en la parte Experimental. Debido a la disolución completa del sistema a-Si:H/Si, las concentraciones en B y P dentro de las capas de a-Si:H se calcularon según la ecuación 20.

$$[B] = \frac{\text{ppm } B}{\frac{\rho_{a-Si:H} \times h_{a-Si:H}}{\rho_{a-Si:H} \times h_{a-Si:H} + \rho_{Si} \times h_{Si}}} \quad \text{ecuación 20}$$

donde  $\rho_{a-Si:H}$  es la densidad del a-Si:H con 10 % atómico de H ( $2.21 \text{ g/cm}^3$ )<sup>16</sup>,  $h_{a-Si:H}$  el espesor de la capa de a-Si:H,  $\rho_{Si}$  la densidad del Si puro ( $2.33 \text{ g/cm}^3$ ) y  $h_{Si}$  el espesor de la oblea de Si.

### D.3.3 Objetivos.

Teniendo en cuenta el gran potencial de la técnica de rf-GD en modo pulsado y las dificultades descritas anteriormente, los dos objetivos fundamentales del presente capítulo se centraron, por un lado, en el estudio de la influencia del H sobre las

intensidades de las señales, velocidades de arrancado, etc., empleando rf-GD-OES y rf-GD-TOFMS en modo pulsado, a fin de valorar la necesidad de aplicar factores de corrección a algoritmos de cuantificación del a-Si:H. Por otro lado, se desarrolló un método de calibrado multi-matriz para la cuantificación en profundidad de células solares de capa fina basadas en silicio amorfo empleando rf-GD-OES en modo pulsado.

Como se describió anteriormente en esta Tesis Doctoral, un pulso está formado por tres regiones (*pre-peak*, *plateau* y *after-peak*), cada una teniendo características bien propias. La zona del *after-peak* es particularmente interesante debido al incremento de densidad de Ar metastables ( $\text{Ar}^*$ )<sup>17</sup>, lo cual provoca un incremento en las ionizaciones de los elementos. Otra ventaja de la rf-GD-TOFMS en modo pulsado disponible en nuestro grupo viene de la posibilidad de discriminar temporalmente el pulso a fin de mejorar parámetros como, por ejemplo, la sensibilidad de los elementos<sup>18</sup>. En el caso del presente trabajo, se utilizó una discriminación temporal de 20  $\mu\text{s}$  lo que permitió realizar investigaciones muy precisas. Los estudios se realizaron a través de las siguientes etapas:

- Estudio, mediante uso de la técnica de rf-GD-TOFMS en modo pulsado, de la influencia del H en forma exógena (molecular) y endógena (atómica) sobre los perfiles de pulso de los iones  $^1\text{H}^{3+}$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  y  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ , siendo estos iones elegidos por tener una gran importancia en el proceso de descarga<sup>9</sup>.

- Estudio, mediante uso de la técnica de rf-GD-TOFMS en modo pulsado, de la influencia del H en forma exógena y endógena sobre los perfiles de pulso de los elementos Si, B y P a través de las señales de los iones  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{11}\text{B}^+$  y  $^{31}\text{P}^+$ .

- Es primordial, trabajando en modo pulsado, seleccionar la posición correcta dentro de la región del *after-peak* a fin de obtener la mayor sensibilidad del elemento evitando el solapamiento de la interferencia. En este apartado se estudió el efecto del H en forma exógena y endógena sobre los espectros de masas de los elementos Si, B y P, considerando los iones e isótopos  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^+$ ,  $^{30}\text{Si}^+$ ,  $^{11}\text{B}^+$  y  $^{31}\text{P}^+$  y siendo las interferencias espectrales  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$  y  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ .

- Considerando las mejores posiciones dentro de los perfiles de pulsos de los *after-peaks*, se estudió la influencia del H en forma exógena y endógena sobre los perfiles cualitativos de las muestras de a-Si:H dopadas tipo p y tipo n.

(Publicación D.3.4.1 *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27, (2012), 71-79 DOI: 10.1039/c1ja10235d)

Por otro lado, se estudió la influencia del H en forma endógena y exógena sobre las mismas muestras, pero teniendo en cuenta las líneas de emisión ópticas de los elementos, siendo dichas líneas las que han sido utilizadas para la cuantificación final de las capas individuales y de la célula completa basadas en a-Si:H. Para ello, las siguientes investigaciones han sido realizadas:

- Estudió mediante la utilización de rf-GD-OES generadas en modo pulsado y considerando descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar, de la influencia de los parámetros de frecuencia de pulso y de *duty cycle* sobre las intensidades de emisión y las velocidades de arrancado considerando muestras libres de H.

- A continuación, se estudió, a una frecuencia de pulso seleccionada y considerando varias muestras con contenido en H (a-Si:H/Si), las influencias de diferentes *duty cycle* así como del H en forma endógena y exógena sobre las velocidades de arrancado. Los resultados obtenidos han sido comparado, en las mismas condiciones, a los de una muestra de Si.

- A la misma frecuencia de pulso y seleccionando el *duty cycle*, se estudió la influencia del H en forma exógena y endógena sobre las intensidades de emisión de los elementos que componen unas capas de a-Si:H intrínseca y dopadas tipo p y tipo n. Los resultados obtenidos han sido comparado, en las mismas condiciones, a los de una muestra de Si.

- Finalmente, el efecto de H exógeno sobre una muestra de a-Si:H tipo p se evaluó mediante la representación de perfiles cualitativos en profundidad.

(Publicación D.3.4.2 *Analytica Chimica Acta*, 714, (2012), 1-7 doi: 10.1016/j.aca.2011.11.052)

Como parte final de la presente Tesis Doctoral, y habiendo estudiado previamente en este capítulo la influencia del H contenido dentro de las capas de a-Si:H sobre parámetros como son las intensidades de emisión y las velocidades de arrancado, se propone la cuantificación, mediante un método de calibración multi-matriz, de TFSC depositadas sobre diferentes sustratos por rf-GD-OES en modo pulsado. Para ello, los siguientes estudios han sido realizados:

- Se cuantificó, considerando el mismo algoritmo de cuantificación que en el capítulo 2, TFSC basadas en a-Si:H y depositadas sobre un sustrato de acero inoxidable. Se determinaron tanto las concentraciones de los distintos elementos como los espesores de las diferentes capas.

- A continuación, se realizó un estudio de la estabilidad del proceso de deposición de a-Si:H a través de la cuantificación de diferentes capas de a-Si:H tipo p donde se modificó el tiempo de deposición.

- Finalmente, se realizó un estudio de cuantificación de las TFSC variando el espesor de la capa externa de AZO (0 hasta 950 nm), observando que pueda tener una influencia sobre la calidad de los perfiles de cuantificación en profundidad.

(Publicación D.3.4.3 enviada a la revista *Solar Energy Materials and Solar Cells*)

## D.3.4 Resultados.

D.3.4.1 *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 27, (2012), 71–79.

JAAS

Dynamic Article Links 

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 71

www.rsc.org/jaas

PAPER

### Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry. Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas

Pascal Sánchez,<sup>ab</sup> Deborah Alberts,<sup>a</sup> Beatriz Fernández,<sup>\*a</sup> Armando Menéndez,<sup>b</sup> Rosario Pereiro<sup>a</sup> and Alfredo Sanz-Medel<sup>\*a</sup>

Received 8th August 2011, Accepted 24th October 2011

DOI: 10.1039/c1ja10235d

Thin film solar cells technology based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) has undergone a great expansion during recent years. Pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry (rf-PGD-ToFMS) is able to perform depth profiling analysis of coated materials, providing an excellent tool for rapid and high sensitive chemical characterisation of photovoltaic devices. The hydrogen concentration on a-Si:H thin films is around 10%, which represents a challenge for quantitative depth profile analyses by using GD sources due to the so-called “hydrogen effect”. It is well-known that when hydrogen is present in the Ar discharge, even in small quantities, significant changes can occur in the ion signal intensities and sputtering rates measured. Therefore, a critical comparison has been carried out by rf-PGD-ToFMS in terms of pulse profiles, spectral interferences and depth resolution for two modes of hydrogen introduction in the discharge, exogenous hydrogen in molecular gaseous form (using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas) or endogenous hydrogen, sputtered as a sample constituent. For this purpose, non-hydrogenated materials (containing B, P and Si) and three types of a-Si:H thin films were investigated. Exogenous hydrogen was found to produce a noteworthy influence on the pulse profiles of the analytes, whereas the effect of the hydrogen sputtered from the samples could be considered less notorious. Moreover, the proper selection of the after-peak region was found to be critical to obtain optimum mass spectra (*i.e.* high analyte sensitivities free of interferences).

#### Introduction

Nowadays, the main energy supplies for human activities are represented by fossil and mineral fuels, hydroelectric sources, and nuclear plants. Nevertheless, such sources are very harmful to the environment, being responsible for global warming, biosphere destruction, ozone layer depletion and ecological devastation. As a clear example, the nuclear disaster that recently occurred in Fukushima (March 2011, Japan) has accelerated a new position of the governments regarding this technology and drastic decisions to phase-out atomic power are being adopted. Hence, it is obvious that renewable energies development, such as photovoltaic (PV) technology, solar-thermal systems, biomass technology, *etc.*<sup>1</sup> will be boosted in the coming years since they provide a green solution for a healthier world.

Worldwide PV market is currently dominated by bulk mono- and polycrystalline silicon (c-Si) solar cells. However, the

development of thin films solar cells (TFSC) has undergone a great expansion in recent years. As an example, the TFSC sector grew over 30% in 2009 due to the implementation of efficient and cost effective manufacturing processes.<sup>2</sup> PV technology based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films offers several advantages compared to c-Si solar cells, such as a well-known industrial fabrication process, low cost of manufacture, and the possibility to use cheap and flexible substrates.<sup>3</sup> The main limitation of a-Si:H solar cells is, however, their lower conversion efficiency (7–10%) and, therefore, increasing research efforts are currently directed towards a-Si:H final efficiency enhancements.

Indirect and long procedure methods based on opto-electrical measurements have been traditionally used for the characterisation of PV devices.<sup>4</sup> Nevertheless, the use of solid state spectrometric techniques, such as secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge (GD) spectrometries,<sup>5</sup> could allow valuable information to be obtained about the distribution of doping elements through the films, possible diffusion processes, and the influence of elemental concentrations on the efficiency of PV devices. Several works reported the quantitative analysis of implanted impurities and dopants into c-Si and a-Si substrates by

<sup>a</sup>Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain. E-mail: fernandezbeatriz@uniovi.es; asm@uniovi.es; Tel: +34 985 10 34 74

<sup>b</sup>Energy Group (EN)—ITMA Materials Technology, Calafates 11, 33417 Avilés, Spain

SIMS.<sup>6,7</sup> Although SIMS shows an excellent potential for depth profiling analysis, it also presents some drawbacks, such as severe matrix effects, high cost and long-time analysis.<sup>8</sup> GDs coupled to mass spectrometry (MS) provide an alternative technique for rapid and high sensitive depth profile characterisation of major and trace elements.<sup>5,9</sup> The application of analytical GDs is increasing because they offer several advantages, including high depth resolution (<5 nm), fast sputtering rate (>1  $\mu\text{m min}^{-1}$ ), multielemental capability and low limits of detection (ppm–ppb).<sup>10</sup> Moreover, atomisation and ionisation processes are separated in space and time, resulting in low matrix effects. Additionally, pulsed radiofrequency GDs (rf-PGDs) have been recently proposed as attractive analytical alternatives to the more common GD operation mode using continuous powering.<sup>11</sup>

Among the different mass analysers for GD detection, time-of-flight (ToF) MS is increasingly being used due to their high sampling rate and ability to collect complete mass spectra with the same precision, sensitivity and resolution regardless of the total number of isotopes being measured. PGD-ToFMS permits the quasi-simultaneous detection of ions along the GD pulse period and, thus, the observation of the different time domains with different ionization mechanisms in the formed plasma (denoted as pre-peak, plateau and after-peak regions). This allows the selection of the integration time detection window that provides the highest analyte signal with minimum spectral interferences. Recently, the analytical capabilities of rf-PGD-ToFMS have been successfully investigated for depth profile analysis of nanostructured materials,<sup>12</sup> polymers,<sup>13</sup> implanted silicon<sup>14</sup> and anodic tantalum films.<sup>15</sup>

It is well known that the hydrogen content on high quality intrinsic and doped a-Si:H thin films is around 10%.<sup>4</sup> It has been previously reported that the addition of hydrogen to Ar GD seriously affects the intensity of the analytes and reduces the sputtering rate.<sup>16,17</sup> Tanaka *et al.*<sup>18</sup> studied the effect of hydrogen on the analysis of insulating and conducting materials reporting that the  $^{90}\text{Zr}^+$  intensities decreased up to 10 times with a  $\text{H}_2$  concentration of 2%, whereas an increase of a factor 2 for the  $^{120}\text{Sn}^+$  intensity was observed up to 0.3% of  $\text{H}_2$  in Ar, using in both cases rf forward powers below 100 W. However, systematic studies to assess the effect of hydrogen on PGD-MS are still lacking. Thus, it seems crucial to obtain a better knowledge of the hydrogen role on pulsed GDs in order to carry out the quantitative analysis of TFSC based on a-Si:H.

In this paper, the effect of the hydrogen on the pulse profiles and mass spectra obtained by rf-PGD-ToFMS has been investigated in detail. A comparative study has been performed for non-hydrogenated materials (containing B, P and Si) and for three types of hydrogenated samples (an intrinsic, a B-doped and a P-doped layer based on a-Si:H) using pure Ar and a mixture 0.2%  $\text{H}_2$  + Ar as discharge gas. Thus, the influence of atomic hydrogen sputtered from the sample and molecular hydrogen externally added to the gas was critically investigated. Finally, qualitative depth profiles of P and B doped a-Si:H thin films were performed.

## Experimental

### Samples preparation: a-Si:H thin films

Three different a-Si:H thin films deposited on electronic quality Si wafers (University Wafer, USA) have been employed in this

study: an intrinsic a-Si:H layer ( $334 \pm 8$  nm thickness), a B and C doped a-Si:H layer (p-a-SiC:H) ( $376 \pm 7$  nm thickness) and a P doped a-Si:H layer (n-a-Si:H) ( $242 \pm 9$  nm thickness). The thickness of the layers was experimentally determined by profilometry on cross-sectioned witness samples by using a mechanical step profilometer (Model Ambios XP1, Ambios-Technology, USA). Moreover, a certified reference material (CRM) 13X-8110L with 1.07% of B (MBH Analytical Ltd., UK), a steel sheath coated with a 10  $\mu\text{m}$  thick NiP layer with a P concentration of 6% (SWEREA-KIMAB AB, Sweden) and an electronic quality Si wafer (University wafer, USA) have been investigated as non-hydrogenated samples.

The a-Si:H layers were deposited by using a rf plasma enhanced chemical vapour deposition instrument manufactured by Elettrorava (Torino, Italy). This equipment has a multi-chamber cluster configuration consisting of three independent deposition chambers to avoid cross-contaminations. Deposition processes were carried out in ultra-high vacuum conditions with a forward power to the electrodes of 1.8 W, a fixed frequency of 13.56 MHz and the substrate temperature and pressure during deposition varied, depending on the layers from 170–130 °C and 65–94 Pa, respectively. The Si deposition process was carried out by means of a gas reaction in the plasma using  $\text{SiH}_4$  (99.997%) as the plasma gas. The dopants were added using different gas mixtures: the p-a-SiC:H layer was deposited by mixing  $\text{SiH}_4$  (10 sccm),  $\text{B}_2\text{H}_6$  (12 sccm) and  $\text{CH}_4$  (10 sccm), whereas the n-a-Si:H layer was deposited by mixing  $\text{SiH}_4$  (15 sccm) and  $\text{PH}_3$  (15 sccm). The gases were provided by Praxair-España S.L. (Spain). The gas flow rates used for the preparation of the a-Si:H thin films were in the range of those employed for the preparation of the complete TFSC devices.

### Instrumentation: rf-PGD-ToFMS

The rf-PGD-ToFMS instrument consists of a rf-GD bay unit from Horiba Jobin Yvon (Longjumeau, France) coupled to a fast orthogonal time-of-flight mass spectrometer (TOFWERK, Switzerland) with a microchannel plate detector.<sup>19</sup> Additionally, an interface, consisting of two extraction cones, connects the GD source to the ToFMS. This interface allows to extract and focus the ions as well as to reduce the pressure between the GD source and the mass analyser. A pure copper modified Grimm type GD source (EMPA, Switzerland), with a 4 mm diameter anode and a 2.5 mm inner diameter flow tube, was used. The power is supplied to the GD through the backside of the sample by a rf-power generator operating at 13.56 MHz. The rf power supply can be run either in pulsed mode with a frequency between 0.1 Hz and 10 kHz and a pulse width from 50  $\mu\text{s}$  up to several milliseconds or in non-pulsed mode. Further details of the rf-PGD-ToFMS equipment are described elsewhere.<sup>19</sup>

The ToFMS allows completed mass spectra to be recorded with a frequency of up to 100 kHz, allowing a minimal time resolution of 10  $\mu\text{s}$ . It also provides an average mass resolving power of about 2500. In our case, experimental conditions (700 Pa Ar discharge pressure, 90 W rf forward power, 2 ms pulse width and 4 ms pulse period) were chosen as a compromise between high sensitivity and good depth resolution through the analysis of a-Si:H thin films. A delay signal acquisition time of 150  $\mu\text{s}$  was used for all measurements. Analyte ion signals

showed their maximum intensity in the after-peak region of the pulse. Therefore, pulsed rf-GD-ToFMS depth profiles were obtained by selecting the ion signals in the after-peak domain.

#### Discharge gases: Ar and H<sub>2</sub>-Ar mixtures

Beside high-purity Ar (99.999% minimum purity), a mixture of Ar and 0.2% v/v hydrogen, both from Air Liquide (Oviedo, Spain), was used as discharge gas. Its purpose was to investigate the influence of hydrogen on the analytical performance of rf-PGD-ToFMS with externally added hydrogen (H<sub>2</sub> + Ar gas discharge) or, alternatively, with sputtered hydrogen from the sample itself (a-Si:H thin films). Therefore, it is important to secure that the amount of hydrogen introduced as gaseous impurity remains in the order of the amount occluded in those samples. It is known that about 10% (atomic) hydrogen is incorporated in a-Si:H deposited at low temperature.<sup>20</sup> By considering our sample sputtering rate and sputtered surface area we estimated through eqn (1) that ~0.2% v/v of H<sub>2</sub> should be introduced in the mixture with Ar as discharge gas

$$C_{\text{H}_2(\text{bottle})} = \frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{Ar}}} = \frac{qspC_{\text{H}_2(\text{sample})}N_{\text{A}}RT}{M_{\text{w}}pf_{\text{Ar}}} \quad (1)$$

where  $f_{\text{H}_2}$  and  $f_{\text{Ar}}$  are the flow rates of hydrogen and Ar, respectively;  $q$  is the sample sputtering rate;  $s$  is the sputtered surface;  $\rho$  is the sample density;  $C_{\text{H}_2(\text{sample})}$  is the hydrogen concentration in the sample;  $N_{\text{A}}$  is Avogadro's number;  $R$  is the ideal gas constant;  $T$  is the absolute temperature;  $M_{\text{w}}$  is the molecular weight of H<sub>2</sub>; and  $P$  is the absolute pressure.

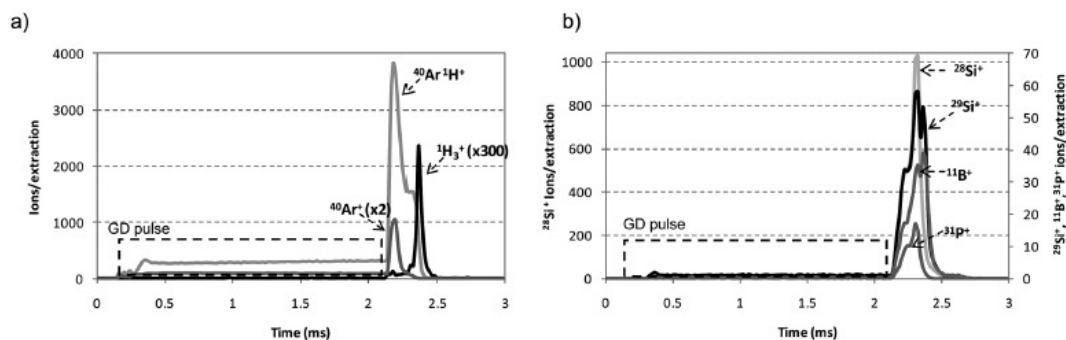
## Results and discussion

### Optimization of GD operating conditions for the analysis of a-Si:H thin films

A PGD is created when applying periodically a pulse of high power during milli- or even microseconds. An interesting characteristic of the pulsed mode is the observation of different behaviour in the temporal profiles for each pulse period, such as the pre-peak, plateau and after-peak regions.<sup>21</sup> In the pre-peak, ion signals are mainly influenced by discharge gas species, whereas the plateau is characterized by a stabilization of the

operating conditions and the beginning of the production of the ions sputtered from the sample. The after-glow or after-peak region is particularly interesting due to an increase of Ar meta-stable (Ar<sup>m</sup>) density produced by electron-ion and dissociative molecular ions recombination.<sup>22,23</sup> This high Ar<sup>m</sup> population, through penning ionization, conduces to an enhancement of analyte atoms ionization. For example, Fig. 1a and b show respectively the pulse profiles observed for the gas species (<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>H<sup>+</sup> and <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>) and the analyte ions (<sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>29</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>+</sup> and <sup>31</sup>P<sup>+</sup>) for the analysis of B and P doped a-Si:H thin films using pure Ar as discharge gas. As can be observed in Fig. 1a, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> and <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>H<sup>+</sup> ion signals showed their maxima just after the end of the GD pulse (<100 μs), whereas <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> showed its maximum after ~240 μs. It must be noted that the higher <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>H<sup>+</sup> ion intensity compared to <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> is due to the presence of hydrogen on the sample and that <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> showed a later after-peak. As has been previously reported by Bogaerts,<sup>24</sup> <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions are almost exclusively (99.5%) produced by proton transfer between ArH<sup>+</sup> ions and H<sub>2</sub> molecules. In a pure Ar discharge, these two species are not originally present in the plasma so an extra time should be needed to obtain ArH<sup>+</sup> and H<sub>2</sub> ions and, subsequently, <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>. As can be later seen in Fig. 3a, this explanation can be also confirmed throughout the experiments carried out by using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas: when H<sub>2</sub> is externally added, <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions show an earlier after-peak time. Moreover, analyte ion signals (Fig. 1b) showed also their maxima in the after-peak region. Only the after-peak domain will be considered for all the subsequent measurements and discussions.

Optimization of GD operating conditions was carried out through the analysis of the Si wafer, both using Ar and the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Fig. 2 shows the relationships obtained for <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>29</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> and <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>H<sup>+</sup> (measured by integrating the corresponding ion signals in the after-peak) with the discharge pressure (see Fig. 2a) and the rf forward power (see Fig. 2b) using Ar as discharge gas (<sup>28</sup>Si<sup>+</sup> signal using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas was also included in the Figure). The pressure range was varied from 600 Pa to 900 Pa (Fig. 2a), whereas the rf forward power was studied in the range of 50–110 W (Fig. 2b). As can be observed, the maximum intensities were always obtained using 700 Pa and 90 W. Concerning the selection of the pulse parameters and, as



**Fig. 1** Ion signals profile measured for the analysis of P and B doped a-Si:H thin films by rf-PGD-ToFMS along the GD rf-pulse period using pure Ar as discharge gas. Operating conditions: 90 W, 700 Pa, 2 ms pulse width and 4 ms pulse period. (a) <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, and <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>H<sup>+</sup> and (b) <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>29</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>+</sup> and <sup>31</sup>P<sup>+</sup> analyte ions.

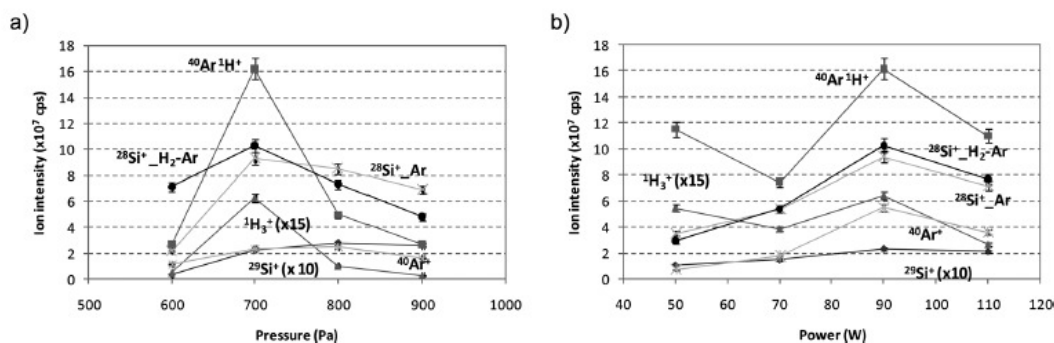


Fig. 2 Ion signal intensities measured by integrating the ion signals in the after-peak for the analysis of the Si wafer by rf-PGD-ToFMS. Pure Ar and the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar have been employed as discharge gas. Pulse conditions: 2 ms pulse width and 4 ms pulse period. (a) Effect of the pressure (90 W constant rf power) and (b) effect of the rf forward power (700 Pa Ar discharge pressure).

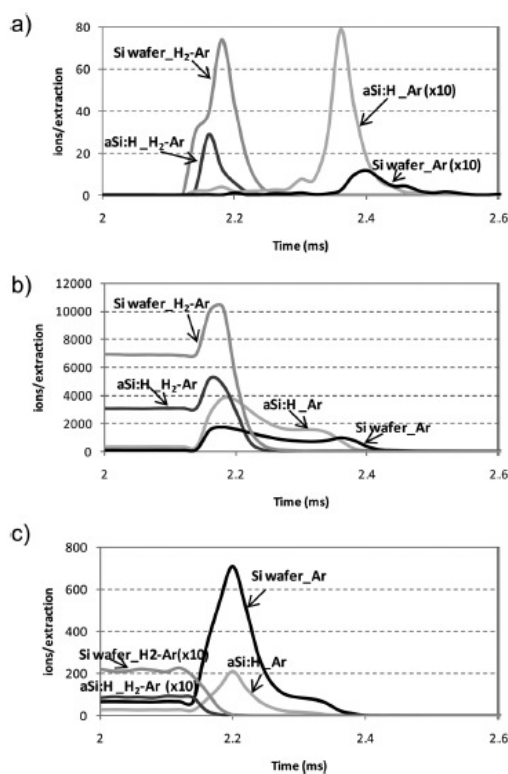


Fig. 3 After-peak profiles measured for hydrogen related ions on Ar with the rf-PGD-ToFMS system for a-Si:H thin films and Si wafers using pure Ar and mixture 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas. Operating conditions: 90 W, 700 Pa, 2 ms pulse width and 4 ms pulse period. (a) <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>; (b) <sup>40</sup>Ar<sup>3</sup>H<sup>+</sup>; (c) <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>.

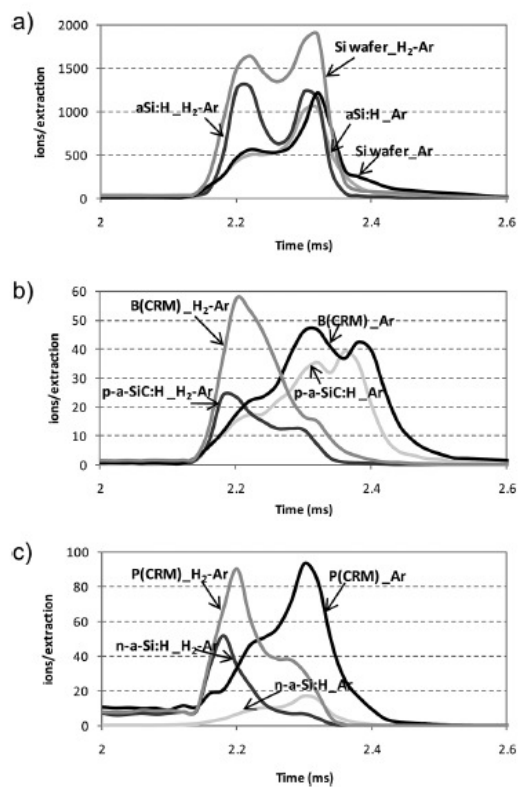


Fig. 4 Pulse profiles measured with the rf-PGD-ToFMS system for the Si wafer, intrinsic a-Si:H thin film, doped a-Si:H thin films (n-a-Si:H and p-a-SiC:H) and two CRMs containing B and P using pure Ar and mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Operating conditions: 90 W, 700 Pa, 2 ms pulse width and 4 ms pulse period. (a) <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> (Si wafer and intrinsic a-Si:H thin film); (b) <sup>11</sup>B<sup>+</sup> (CRM 13X-8110L and p-a-SiC:H thin film); (c) <sup>31</sup>P<sup>+</sup> (10 μm NiP layer on steel and n-a-Si:H thin film).



has been previously selected for the analysis of different type of materials,<sup>12,14</sup> 2 ms of pulse width and 4 ms period (*i.e.* 250 Hz frequency) were chosen.

#### Influence of endogenous and exogenous hydrogen on the pulse profiles

As the effect of added hydrogen had not been investigated before in PGD sources coupled to MS, the influence of hydrogen on the ions pulse profiles (ions/extraction vs. pulse time) was evaluated by using samples with and without hydrogen as a sample constituent as well as using Ar and mixtures 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Results obtained in such experiments are shown as the pulse profiles at times between 2 and 2.6 ms of pulse period, since we are interested in investigating the shape of the after-peak region at the different conditions. It should be stated that the main purpose of this work leads to study the influence of exogenous and endogenous hydrogen for depth profiling analysis of hydrogenated samples by rf-PGD-ToFMS. Thus, a comparative study in terms of pulse profiles, mass spectra and qualitative depth profiles was carried out. However, due to the complexity of the reaction processes in the plasma (especially using mixtures 0.2% H<sub>2</sub> + Ar) further fundamental studies are required in order to provide a complete explanation of the observed behaviours.

#### <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> and <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> pulse profiles

The influence of hydrogen on the <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> and <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> ions pulse profiles was evaluated by using Ar and mixtures 0.2%

H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas and intrinsic a-Si:H thin films and silicon wafers as model samples. Results obtained in such experiments are shown in Fig. 3. As can be observed, the shape of the pulse profiles depends noticeably on the discharge gas selected and it varies also depending on the ion type detected. As can be seen in Fig. 3a, the presence of <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ion signal was clearly observed using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar, whereas significantly lower signals were observed by using Ar as discharge gas and adding endogenous hydrogen (*i.e.*, a-Si:H thin film). Looking at the ion intensities, the maximum values were located between 220 and 240 μs after the end of the power supply pulse for both samples using pure Ar and only 20–40 μs after using the mixture H<sub>2</sub> + Ar. This shorter time in the after-peak domain of the <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ion signal could be attributed to the presence of H<sub>2</sub> in the plasma gas, which reduces the time for <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> production and, consequently, for <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions production through the proton transfer mechanism between <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>.<sup>24</sup> Therefore, it could be stated that the effect of the molecular hydrogen added to the discharge gas on the <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> pulse profile seems to play a more important role than the hydrogen sputtered directly from the sample.

A similar trend was observed for the <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> ion pulse profile (Fig. 3b), being in agreement with the models proposed by Bogaerts<sup>24,25</sup> where it was predicted that <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> density increases with H<sub>2</sub> through H-atom transfer between <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>. Additionally, the densities of the hydrogen related ions (*i.e.*, ArH<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>3</sub><sup>+</sup>) increase with H<sub>2</sub> or appear to pass over a maximum at a certain hydrogen concentration, which can be explained by a dependence on the discharge conditions and the

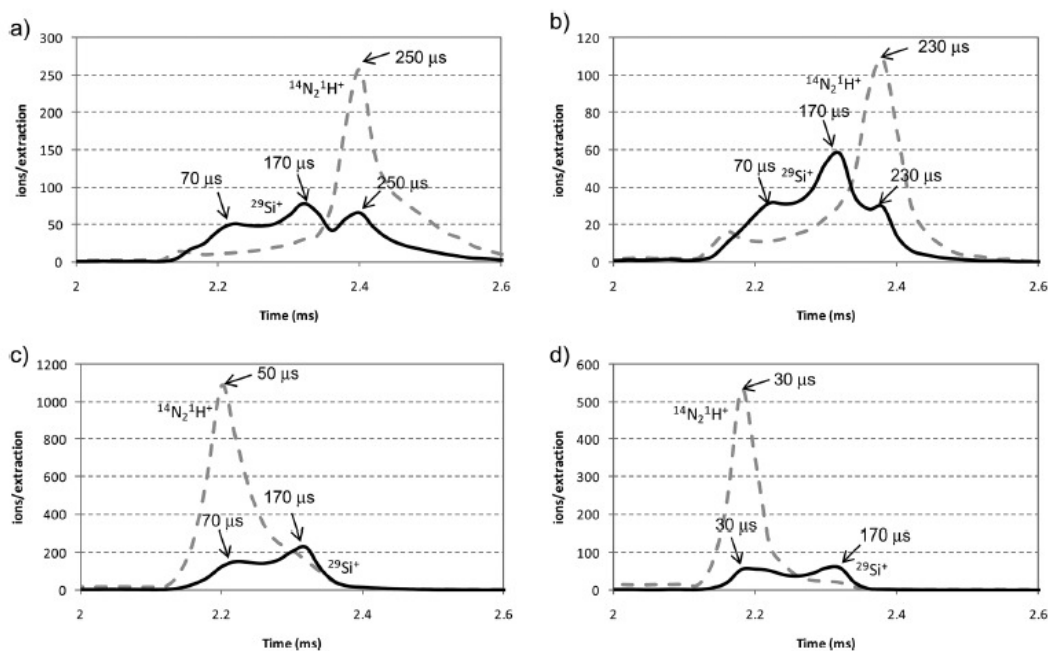


Fig. 5 Pulse profiles of <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> and <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sup>+</sup> obtained for the analysis of the Si wafer and the intrinsic a-Si:H thin film using Ar and mixtures 0.2% H<sub>2</sub> + Ar. (a) Si wafer (pure Ar); (b) a-Si:H thin film (pure Ar); (c) Si wafer (H<sub>2</sub> + Ar mixture); (d) a-Si:H thin film (H<sub>2</sub> + Ar mixture).

importance of the different production and loss mechanisms. Moreover, the densities of the H atoms and H<sub>2</sub> molecules (from the sample itself and from the discharge gas, respectively) continue to increase with the addition of hydrogen. This effect is, however, less pronounced for the H atoms than for the H<sub>2</sub> molecules that could explain, at least partly, the differences observed in the pulse profiles by using endogenous and exogenous hydrogen.

This different behaviour observed for the hydrogen added as discharge gas or directly sputtered from the sample can be also seen in the <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> pulse profiles (Fig. 3c). No after-peak signals were detected using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar, whereas a maximum signal can be easily distinguished using pure Ar at 30–50 μs after the end of the power supply pulse for both samples. This is in agreement with previous studies<sup>25</sup> where the presence of H atoms and H<sub>2</sub> molecules on the Ar gas discharge results in a drop in <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> density due to these ions are involved into other hydrogen-related ions, mainly by H-atom transfer. In our case, the H atoms sputtered from the sample in a pure Ar discharge did not exhibit enough influence to suppress the after-peak signal.

#### Pulse profile of analytes

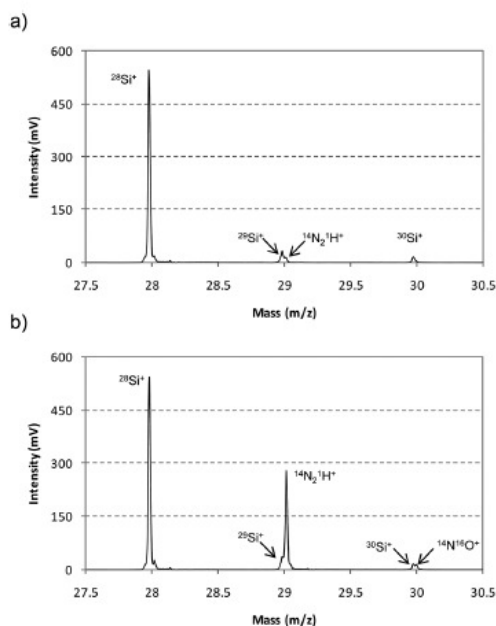
Once studied the pulse profiles of the Ar and hydrogen related ions using endogenous and exogenous hydrogen, the ion signals of the analytes (Si, B and P) were also evaluated. In this study, intrinsic a-Si:H, B and P doped a-Si:H thin films (p-a-SiC:H and n-a-Si:H, respectively) as well as two non-hydrogenated reference materials containing B and P were investigated by using pure Ar and the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Fig. 4 shows the pulse profile of <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>+</sup> and <sup>31</sup>P<sup>+</sup> studied at times from 2 to 2.6 ms. As can be seen in Fig. 4a, similar pulse profiles for <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> were observed for the Si wafer and the a-Si:H thin film using pure Ar as discharge gas. The presence of hydrogen sputtered from the sample did not affect the pulse profile, showing in both cases a maximum occurring at 170 μs after the end of the power supply pulse. The pulse profiles were, however, significantly different when molecular hydrogen was added to the discharge gas and a new maximum occurring at 70 μs after the end of the pulse could be noticeably observed for both samples. A similar trend was also obtained for <sup>11</sup>B<sup>+</sup> and <sup>31</sup>P<sup>+</sup> pulse profiles when endogenous and exogenous hydrogen was employed (Fig. 4b and c, respectively). In both cases, the pulse profiles showed their maxima at positions closer to the plateau regime (*i.e.*, closer to the end of the power supply pulse) in the presence of externally added hydrogen, following the same behaviour as <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> (Fig. 3a). Thus, it could be stated that the external addition of H<sub>2</sub> to the discharge gas has a noteworthy influence on the pulse profiles of the analytes along the after-peak domain, whereas the effect of the hydrogen sputtered from the samples (with hydrogen content below 10%) could be considered negligible.

#### Effect of hydrogen addition on the spectral interferences

It is well-known that mass resolving power is very important in MS to resolve analyte ion signals from polyatomic interferences. The rf-PGD-ToFMS system is able to further separate analyte

ions from polyatomic and discharge gas species due to they are formed at different temporal and spatial locations. Thus, working in pulsed mode it is crucial to select the right region into the after-peak domain to obtain optimum analyte sensitivities free of interference signals. In our case, the main polyatomic interferences for the analytes of interest (*i.e.*, <sup>11</sup>B<sup>+</sup>, <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>29</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>30</sup>Si<sup>+</sup> and <sup>31</sup>P<sup>+</sup>) are <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup> and <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>. Therefore, the influence of hydrogen (sputtered from the sample or externally added to the discharge gas) on the resolution of such analytes has been investigated in detail.

As an example, Fig. 5 shows the pulse profiles of <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> and its polyatomic interference (<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sup>+</sup>) obtained for the analysis of the Si wafer and the a-Si:H thin film using pure Ar and the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Fig. 5a and b show the pulse profiles of ion signals using pure Ar. Three maxima were observed in the after-peak region for <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> at 70 μs, 170 μs and 230–250 μs after the end of the GD pulse. The presence of sputtered hydrogen atoms on the plasma (Fig. 5b) had no significant influence on the pulse profiles since only a slight movement was observed on the maximum positions of <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sup>+</sup> and <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> from 250 μs to 230 μs. Nevertheless, a significant change in the pulse profiles of <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sup>+</sup> could be observed when hydrogen was externally added to the discharge gas, appearing as maxima in the after-peak regions at 50 μs and 30 μs after the end of the pulse (Fig. 5c and d, respectively). Moreover, the external addition of hydrogen suppressed the third <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> maximum located at



**Fig. 6** Mass spectrum obtained between *m/z* 27.5 and 30.5 for the analysis of the Si wafer using the mixture 0.2% H<sub>2</sub> + Ar as discharge gas. Different after-peak window times were selected at the pulse profile. (a) Ion signals extracted at 170 μs after the end of the GD pulse (optimum position free of interferences) and (b) ion signals extracted at 70 μs after the end of the GD pulse.

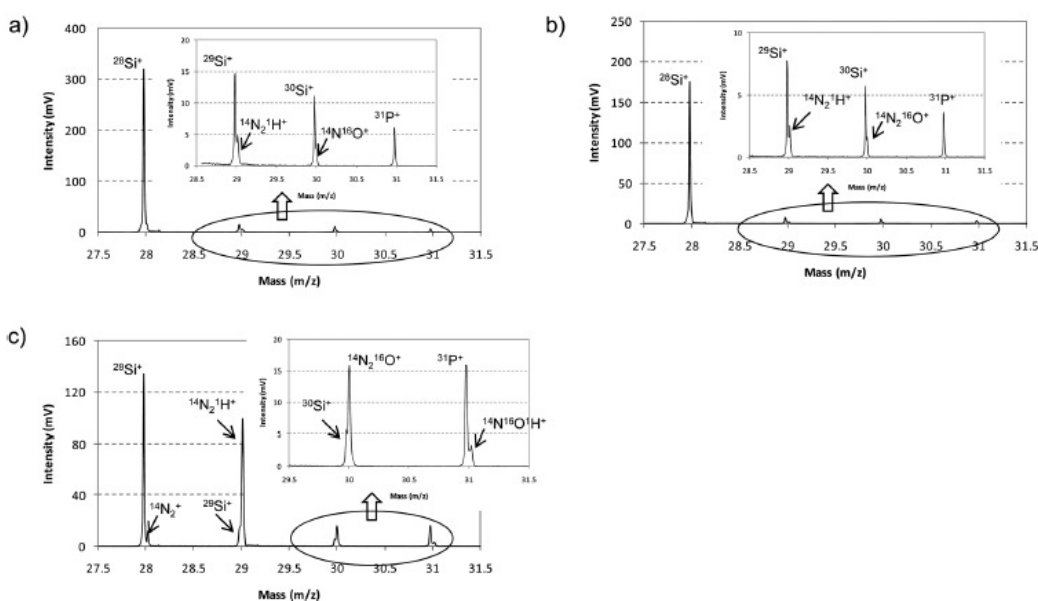


Fig. 7 Mass spectrum obtained between  $m/z$  27.5 and 31.5 for the analysis of the n-a-Si:H thin film using pure Ar and the mixture 0.2%  $H_2 + Ar$  as discharge gas. Different after-peak window times were selected at the pulse profile. (a) Ion signals extracted at 170  $\mu s$  after the end of the GD pulse (pure Ar); (b) ion signals extracted at 70  $\mu s$  after the end of the GD pulse (pure Ar); (c) ion signals extracted at 70  $\mu s$  after the end of the GD pulse ( $H_2 + Ar$  mixture).

230–250  $\mu s$ . Hence, it could be concluded that the presence of hydrogen in rf-PGD sources requires a careful selection of the appropriate temporal time window in the after-peak region for optimised conditions. Under such a correct time window, ion analyte signals should be more intense and free from spectral interferences, improving the analytical figures of merit. In our case, the optimal pulse profile position for  $^{29}Si^+$  was selected at 70  $\mu s$  and 170  $\mu s$  after the end of the power supply pulse using pure Ar and the mixture  $H_2 + Ar$ , respectively.

For instance, Fig. 6 shows the mass spectrum interval between 27.5  $m/z$  and 30.5  $m/z$ , measured for the Si wafer using the mixture  $H_2 + Ar$  as discharge gas. Fig. 6a shows the mass spectrum collected 170  $\mu s$  after the end of the GD pulse. In this case, only one peak is observed at 28  $m/z$ , which corresponds to  $^{28}Si^+$ . Moreover,  $^{29}Si^+$  is well resolved from  $^{14}N_2^1H^+$  and only one peak is observed at 30  $m/z$ , corresponding to  $^{30}Si^+$ . Furthermore, the isotopic ratios  $^{28}Si^+/^{29}Si^+$  and  $^{28}Si^+/^{30}Si^+$  are 18.48 and 31.61, respectively, which corresponds to a 6% deviation from the natural isotope abundance ratios. On the other hand, Fig. 6b shows the mass spectrum collected at 70  $\mu s$  after the end of the GD pulse. At this earlier time a high contribution of polyatomic interferences ( $^{14}N_2^1H^+$  and  $^{14}N^16O^+$ ) were detected at 29  $m/z$  and 30  $m/z$ , respectively.

In order to evaluate the influence of endogenous hydrogen, the mass spectrum interval between 27.5  $m/z$  and 31.5  $m/z$  was studied for the analysis of the n-a-Si:H thin film (P doped) using pure Ar as discharge gas. Two different positions at the pulse profiles after the end of the GD pulse were investigated: 170  $\mu s$  and 70  $\mu s$  (Fig. 7a and b, respectively). As can be observed,  $^{28}Si^+$ ,

$^{29}Si^+$ ,  $^{30}Si^+$  and  $^{31}P^+$  were properly resolved from the polyatomic interferences in both cases and the isotopic ratios  $^{28}Si^+/^{29}Si^+$  and  $^{28}Si^+/^{30}Si^+$  showed always deviations below 6% from the natural isotope abundance ratios. It should be noted that the selected pulse profile positions were the same than those selected for the non-hydrogenated sample (Fig. 5a) and, therefore, it could be highlighted that the presence of endogenous hydrogen do not have a significant influence on the selection of the pulse profile position. However, the influence of exogenous hydrogen can be clearly appreciated again in Fig. 7c, where the mixture 0.2%  $H_2 + Ar$  was employed as discharge gas. Ion signals were extracted at 70  $\mu s$  after the end of the GD pulse and it can be observed as  $^{28}Si^+$  and, especially,  $^{29}Si^+$ ,  $^{30}Si^+$  and  $^{31}P^+$  were not well resolved from their polyatomic interferences. Hence, it could be concluded that a careful selection of the temporal time window in the after-peak region is critical to reduce the presence of polyatomic interferences when exogenous hydrogen is present in the plasma.

#### Qualitative depth profiling analysis of B and P doped a-Si:H thin films

Considering the pulse profile positions selected in the after-peak region as the optimum for each analyte, the capability of rf-PGD-ToFMS for depth profiling analysis of a-Si:H thin films was investigated using both Ar and the mixture 0.2%  $H_2 + Ar$  as discharge gas. Fig. 8 shows the qualitative depth profiles obtained for the n-a-Si:H (Fig. 8a) and p-a-SiC:H (Fig. 8b) thin films using pure Ar. As can be seen, the doping elements ( $^{11}B^+$  and  $^{31}P^+$ ) were perfectly discriminated in both cases with

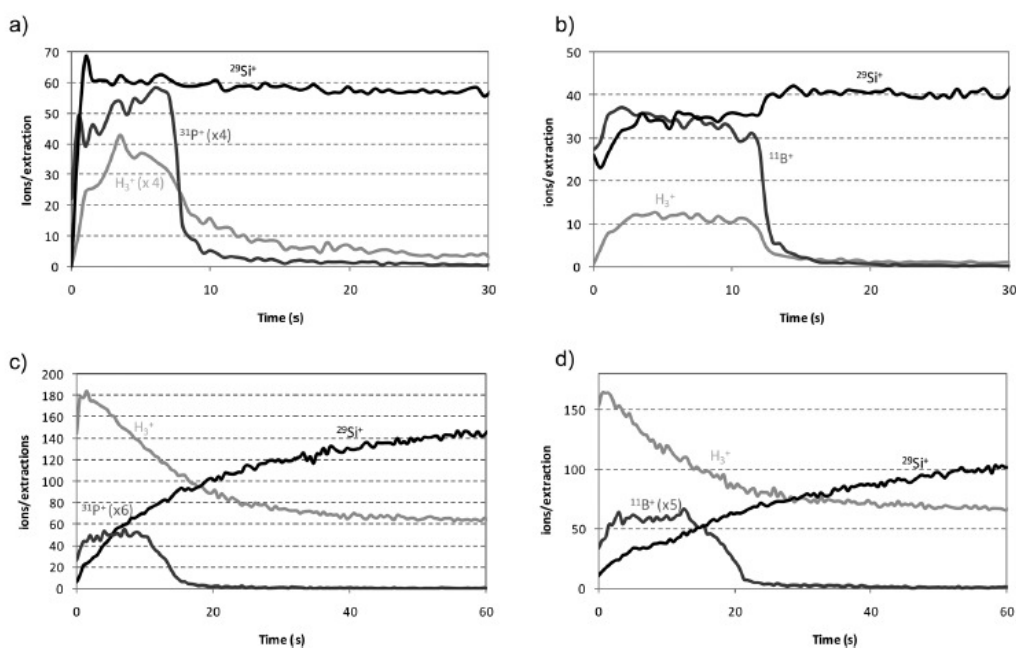


Fig. 8 Qualitative depth profiles of doped a-Si:H thin films by rf-PGD-ToFMS. Operating conditions: 90 W, 700 Pa, 2 ms pulse width and 4 ms pulse period. (a) n-a-Si:H thin film (pure Ar); (b) p-a-SiC:H thin film (pure Ar); (c) n-a-Si:H thin film ( $\text{H}_2 + \text{Ar}$  mixture); (d) p-a-SiC:H thin film ( $\text{H}_2 + \text{Ar}$  mixture).

a good depth resolution. Moreover, it should be stated that the presence of endogenous hydrogen in the samples can be clearly confirmed through the  $^1\text{H}_3^+$  signal. Fig. 8c and d collect the corresponding qualitative depth profiles using the mixture 0.2%  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ . Reduced penetration rates were measured for the thin layers containing endogenous hydrogen together with externally added hydrogen in the plasma. Despite such lower penetration rates, enhanced signal intensities were obtained for Si (for P and, especially for B, were lower). However, it is worth noting that depth profiles for the doped hydrogenated amorphous silicon thin films showed a worse depth resolution compared to those obtained using pure Ar plasmas. This fact can be attributed to the discharge experimental conditions, which for ion signals comparison purposes were optimized by using pure Ar. Additionally, the maximum intensity obtained for  $^1\text{H}_3^+$  ion signals was higher (15-fold higher) using the mixture 0.2%  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  than those obtained for pure Ar, and a high background signal along the profile can be observed due to the continuous addition of molecular hydrogen to the discharge gas.

## Conclusions

To assess the potential of rf-PGD-ToFMS for the rapid analysis of a-Si:H thin films, the effect of two possible hydrogen sources (as discharge gas or sample constituent) on the pulse profiles, spectral interferences and depth resolution has been evaluated. A comparative study has been performed for non-hydrogenated materials (containing B, P and Si) and for three types of

hydrogenated samples based on a-Si:H thin films using pure Ar and a mixture 0.2%  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  as discharge gas. Concerning the pulse profiles obtained by rf-PGD-ToFMS, the effect of molecular hydrogen added to the discharge gas plays a more important role than the hydrogen sputtered directly from the sample. In this later case, the H atoms sputtered from the sample in a pure Ar discharge did not exhibit enough influence to modify the pulse profile or even suppress the after-peak signals as has been observed for exogenous hydrogen (both for the hydrogen related ions and the analytes). Moreover, the effect of added hydrogen on the mass spectrum and the spectral interferences has also been evaluated, particularly for the analytes of interest (*i.e.*,  $^{11}\text{B}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^+$ ,  $^{30}\text{Si}^+$  and  $^{31}\text{P}^+$ ). Results have shown that the presence of exogenous hydrogen requires a careful selection of the appropriate temporal time window in the after-peak region in order to obtain mass spectra with more intense signals and free from polyatomic interferences. However, when the presence of hydrogen on the GD plasma is due to the sputtering of the sample, this optimisation is not so critical since endogenous hydrogen did not have a significant influence neither on the pulse profiles nor on the formation of polyatomic interferences. Concerning qualitative depth profiles, a good depth resolution was observed for the analysis of hydrogenated thin layers doped with B/C and P (p-a-SiC:H and n-a-Si:H, respectively).

Therefore, it could be concluded that the results demonstrated that when hydrogen originates from the discharge gas the influence is always more pronounced than that of endogenous hydrogen present in the sample itself (samples with hydrogen

content below 10%). These investigations can lead to future improvement in the quantification algorithms for routine rf-PGD-ToFMS analysis, developed to correct for such effects and, so, provide robust and accurate results for eventual quantitative depth profile analysis of these important types of modern solar cell materials.

### Acknowledgements

Financial support from “Plan Nacional de I + D + I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-CO2-01 is acknowledged. B. Fernandez acknowledges financial support from “Juan de la Cierva” Research Program of the Ministry of Science and Innovation of Spain co-financed by the European Social Fund. Finally, we are especially thankful for the contract with Horiba Jobin Yvon for the loan of the GD-ToFMS instrument.

### References

- 1 E. Serrano, G. Rus and J. García-Martínez, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2009, **13**, 2373–2384.
- 2 B. Parida, S. Iniyán and R. Goic, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2011, **15**, 1625–1636.
- 3 L. V. Mercaldo, M. L. Addonizio, M. D. Noce, P. D. Veneri, A. Scognamiglio and C. Privato, *Appl. Energy*, 2009, **86**, 1836–1844.
- 4 R. E. I. Schropp and M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998.
- 5 J. Pisonero, B. Fernández and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 1145–1160.
- 6 I. Martín-Bragado and N. Zographos, *Solid-State Electron.*, 2011, **55**, 25–28.
- 7 B. C. Johnson, P. Caradonna and J. C. McCallum, *Mater. Sci. Eng., B*, 2009, **157**, 6–10.
- 8 R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa and J. M. Albella, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**, 494–505.
- 9 A. B. Tolstoguzov, *J. Anal. Chem.*, 2010, **65**, 1370–1376.
- 10 R. Pereiro, A. Solà-Vázquez, L. Lobo, J. Pisonero, N. Bordel, J. M. Costa and A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2011, **66**, 399–412.
- 11 Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623–641.
- 12 M. Bustelo, B. Fernández, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 329–337.
- 13 N. Tuccitto, L. Lobo, A. Tempez, I. Delfanti, P. Chapon, S. Canulescu, N. Bordel, J. Michler and A. Licciardello, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 549–556.
- 14 J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi and A. Sanz-Medel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 1352–1357.
- 15 A. Tempez, S. Canulescu, I. S. Molchan, M. Döbeli, J. A. Whitby, L. Lobo, J. Michler, G. E. Thompson, N. Bordel, P. Chapon, P. Skeldon, I. Delfanti, N. Tuccitto and A. Licciardello, *Surf. Interface Anal.*, 2009, **41**, 966–973.
- 16 V. D. Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann, W. E. S. Unger, W. Paatsch and K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 521–526.
- 17 A. Martín, A. Menendez, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 1573–1582.
- 18 T. Tanaka, M. Matsuno, J. C. Woo and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 1996, **12**, 591–595.
- 19 M. Hohl, A. Kanzari, J. Michler, Th. Nelis, K. Fuher and M. Gonin, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 292–295.
- 20 M. A. Green, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, **18**, S15–S19.
- 21 Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, **64**, 623–641.
- 22 A. Bogaerts, R. Gijbels and G. P. Jackson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 533–548.
- 23 A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 502–512.
- 24 A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1476–1486.
- 25 A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 768–779.

D.3.4.2 *Analytica Chimica Acta* 714, (2012), 1-7.

Author's personal copy

Analytica Chimica Acta 714 (2012) 1–7



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Endogenous and exogenous hydrogen influence on amorphous silicon thin films analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry

Pascal Sánchez<sup>a,b</sup>, Deborah Alberts<sup>a</sup>, Beatriz Fernández<sup>a,\*</sup>, Armando Menéndez<sup>b</sup>, Rosario Pereiro<sup>a</sup>, Alfredo Sanz-Medel<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julian Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain<sup>b</sup> Department of Nanomaterials – ITMA Foundation, Calafates s/n (Parcela L.3.A.), 33417 Avilés, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 August 2011

Received in revised form

18 November 2011

Accepted 24 November 2011

Available online 2 December 2011

## Keywords:

Thin film solar cells

Hydrogenated amorphous silicon

Gas mixture argon–hydrogen

Pulsed radiofrequency glow discharge

Optical emission spectrometry

## ABSTRACT

During the last decade the photovoltaic industry has been growing rapidly. One major strategy to reduce the production costs is the use of thin film solar cells based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H). The potential of pulsed radiofrequency glow discharge coupled to optical emission spectrometry (rf-PGD-OES) for the analysis of such type of materials has been investigated in this work. It is known that when hydrogen is present in the argon discharge, even in small quantities, significant changes can occur in the emission intensities and sputtering rates measured. Therefore, a critical comparison has been carried out by rf-PGD-OES, in terms of emission intensities, penetration rates and depth resolution for two modes of hydrogen introduction in the discharge, manually external hydrogen in gaseous form (0.2% H<sub>2</sub>-Ar) or internal hydrogen, sputtered as a sample constituent. First, a comparative optimisation study (at 600 Pa and 50 W) was performed on conducting materials and on a silicon wafer varying the pulse parameters: pulse frequency (500 Hz–20 kHz) and duty cycle (12.5–50%). Finally, 600 Pa, 50 W, 10 kHz and 25% duty cycle were selected as the optimum conditions to analyse three types of hydrogenated samples: an intrinsic, a B-doped and a P-doped layer based on a-Si:H. Enhanced emission intensities have been measured for most elements in the presence of hydrogen (especially for silicon) despite the observed reduced sputtering rate. The influence of externally added hydrogen and that of hydrogen sputtered as sample constituent from the analysed samples has been evaluated.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Photovoltaic (PV) solar cells based on hydrogenated amorphous Si (a-Si:H) dominate the energy production based on thin film solar cells nowadays because of two reasons: firstly, less raw materials are needed due to the high absorption of the visible range of the solar spectrum and, secondly, less energy is required for their production. Moreover, this technology can take advantage of the flexibility of thin film materials and, therefore, a-Si:H can be deposited on a wide variety of substrates (e.g. glasses, metals, ceramics, conductors and plastics). Unfortunately, the main present limitation of a-Si:H solar cells is their lower conversion efficiency (5–11%) compared to crystalline Si solar cells (15–20%) [1]. Thus, increasing research efforts are currently directed to overcome this drawback.

The active device of a single junction a-Si:H solar cell consists of three principal layers forming a p–i–n junction: a “p type” layer doped with B and C (p-a-SiC:H), an intrinsic layer (i-a-Si:H), and a “n type” layer doped with P (n-a-Si:H). Traditional characterisation methods are based on the measurement of optical and electrical properties of solar cells through indirect and/or tedious measurements. The final efficiency of PV solar cells is defined by their electrical performance, which strongly depend on parameters such as layers thickness, hydrogen content, dopant elements concentration, etc. [2]. Thus, their chemical analysis is of high value in view of possible efficiency enhancement of PV devices for energy production. In this context, the use of direct solid analysis spectrometric techniques [3] is of great interest because they can provide multi-element spatial distribution of major and trace constituents (e.g. dopants distribution in the different layers, possible diffusion processes, layers contamination, etc.). Moreover, quantitative depth profile analysis could also be obtained after applying proper quantification algorithms.

Research on high performance materials characterisation poses new analytical challenges requiring new enabling techniques. Among them, glow discharges (GDs) coupled to optical emission

\* Corresponding authors. Tel.: +34 985 10 34 74.

E-mail addresses: fernandezbeatriz@uniovi.es (B. Fernández), asm@uniovi.es (A. Sanz-Medel).

spectrometry (OES) or mass spectrometry (MS) [4,5] are of growing present importance. In particular, GD-OES is a rather well established technique allowing high depth resolution, multi-element analysis, high sample throughput and low limits of detection with minimal matrix effects [6]. Additionally, the radiofrequency mode (rf) GDs are attracting a particular interest as they enable the analysis of conductors, semiconductors and insulators [7]. The analytical interest in pulsed (rf) GD (PGD) is also steadily increasing due to the advantages offered in this operation mode [8–10]. A PGD is created when applying periodically a high power pulse during milli- or even microseconds. Thus, this operation mode allows an additional way of controlling the plasma through the selection of the pulse parameters (e.g. pulse length and frequency). An interesting characteristic of such pulsed mode is the observation of different behaviour in the temporal emission profiles within a pulse period: pre-peak, plateau and after-peak regions [10–13]. This peculiarity can be fully exploited for analytical purposes through time-gated detection of the various time-dependant plasma regions.

On the other hand, it is well-known that the discharge gas used in GDs plays a decisive role in the attainable analytical performance. Addition of noble gases other than argon commonly used in GD (e.g. helium [14], neon [15] and krypton [16] or their mixtures with molecular gases like hydrogen, oxygen or nitrogen [17–19]) can also supply important information about the sputtering process and the excitation/ionisation mechanisms. Moreover, the clever addition of some selected discharge gases can help to predict the effect of light elements not deliberately added, but present in the discharge from the sample itself. Such presence can contribute to interferences and disturbances of the emission line intensities of certain analytes, leading to GD-OES accuracy losses. The importance of hydrogen in GD analyses has been widely documented when operated in continuous mode [17,19–21]. However, systematic studies to assess the analytical effects of hydrogen working in pulsed operation mode are still lacking.

Comparatively lower sputtering rates were observed in the presence of hydrogen in the GD continuous operation mode [22]. Also, a selective increase of emission yields for some emission lines was observed previously. Such finding prompted the further exploration of such hydrogen effects but working with rf-PGD-OES. These studies can be crucial to better understand the role of hydrogen (both coming from the sample itself and from the discharge gas) in order to be able to correct such influence to attain accurate and precise GD analyses. In this paper, a critical comparison has been carried out (in terms of emission intensities, penetration rates and depth resolution) for different modes of hydrogen introduction (externally as molecular gas added to argon, sputtered as one of the sample constituents, or combining both hydrogen introduction modes) using rf-PGD-OES. A comparative study has been performed for non-hydrogenated materials (containing B, P and Si) and for three types of hydrogenated samples: an intrinsic, a B-doped and a P-doped layer based on a-Si:H.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample preparation: hydrogenated amorphous silicon thin films

An austenitic stainless steel 13X-12533 and a martensitic stainless steel 13X-8110L (both from MBH Analytical Ltd., UK), and a steel sheath coated with a 10  $\mu\text{m}$  thick NiP layer with a P concentration of 6% (SWEREA-KIMAB AB, Sweden) have been investigated as conductive samples. Also, silicon wafers (0.5 mm thickness and 100 mm diameter) from University Wafers (USA) were used. Such Si wafers were employed directly and also as substrates for the preparation of three different coatings containing a-Si:H layers: (i) an

**Table 1**  
Analytical emission lines selected.

Element	Wavelength (nm)	Element	Wavelength (nm)
H (I)	121.56	Si (I)	288.15
C (I)	156.14	Ni (I)	341.48
P (I)	178.29	Fe (I)	371.99
B (I)	249.77	Ar (I)	404.00
Mn (I)	257.60	Cr (I)	425.43

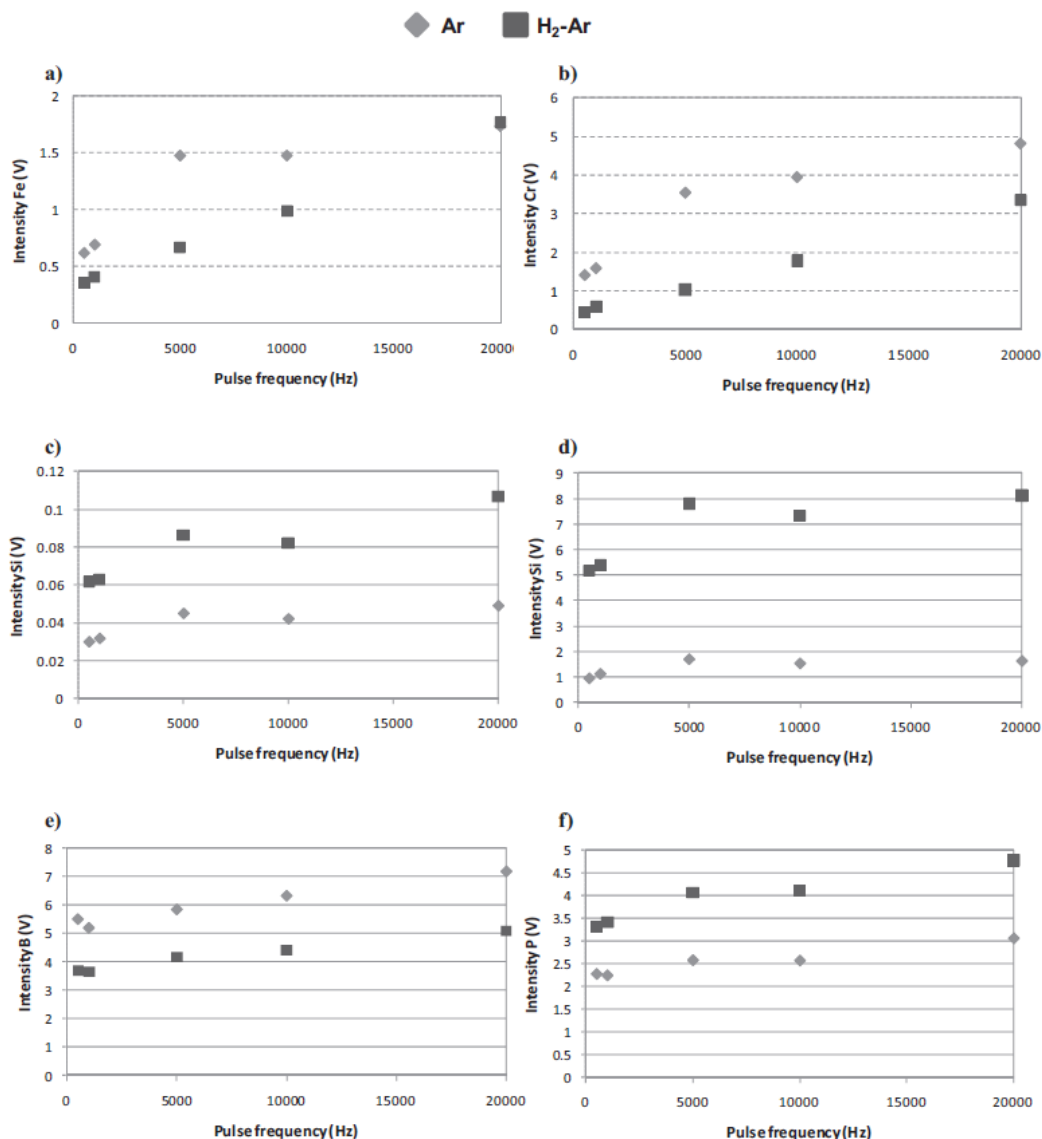
intrinsic a-Si:H layer ( $334 \pm 8$  nm); (ii) a B doped sample with a p-a-Si:C:H layer ( $376 \pm 7$  nm); and (iii) a P doped sample with a n-a-Si:H layer ( $242 \pm 9$  nm). The thicknesses of the layers were determined by profilometry measurements on cross-sectioned witness samples by using a mechanical step profilometer (Model Ambios XPI, AmbiosTechnology, USA).

The a-Si:H layers were deposited by using a rf plasma enhanced chemical vapour deposition instrument manufactured by Elettrava (Torino, Italy). This equipment has a multi-chamber cluster configuration consisting of three independent deposition chambers to avoid cross contaminations. Deposition processes were carried out in ultra-high vacuum conditions ( $\sim 10^{-6}$  Pa) with a forward power to the electrodes of 1.8 W, a fixed frequency of 13.56 MHz and the substrate temperature and pressure during deposition varied, depending on the layers, from 170 to 130 °C and 65–94 Pa, respectively. The Si deposition process was carried out by means of a gas reaction in the plasma using  $\text{SiH}_4$  as the plasma gas. The dopants were added by different gas mixtures: the p-a-Si:C:H layer was deposited by mixing  $\text{SiH}_4$  (10 sccm),  $\text{B}_2\text{H}_6$  (12 sccm) and  $\text{CH}_4$  (10 sccm), whereas the n-a-Si:H layer was deposited by mixing  $\text{SiH}_4$  (15 sccm) and  $\text{PH}_3$  (15 sccm).

### 2.2. Instrumentation: glow discharge optical emission spectrometry

A rf-GD-OES instrument, Model JY 5000 RF, from Jobin Yvon Emission Horiba Group (Longjumeau Cedex, France) was used. The instrument is equipped with a standard JY GD source with an anode of 4 mm internal diameter and two optical spectrometers (poly- and monochromator). One of the spectrometers is a 0.5 m Paschen Runge polychromator with a concave grating of 2400 lines  $\text{mm}^{-1}$ . The optical path of the spectrometer is nitrogen purged. Also, the system is equipped with a Czerny-Turner monochromator (0.64 m focal length, blazed planar holographic grating of 2400 lines  $\text{mm}^{-1}$ ), which allows the expansion of the instrument's capabilities to any wavelength of the spectral range. Table 1 collects the analytical emission lines monitored. The voltage applied to the photomultiplier tubes (PMT) was optimised for each wavelength of interest to obtain maximum sensitivity and to avoid intensity saturation. PMT voltages were fixed at 600 V for Cr, 700 V for Fe, 800 V for B (measured in the monochromator) and 900 V for the other elements. In this work, net analytical (background-corrected) signals were always considered. Moreover, it should be stated that intensity values were time averaged, i.e. an average of the signals obtained when the discharge was switched on and switched off (the GD-OES instrument used only allows time resolved measurements in the order of tenth of seconds and resolution for GDs pulses with a duration of microseconds is needed). The samples were refrigerated at 0 °C by a cold liquid circulating between the sample and the rf power input.

The instrument can be used either in continuous or pulsed rf mode (13.56 MHz generator). The operational mode 'constant pressure-constant forward power' was adopted [8]. The discharge pressure was fixed at 600 Pa and the rf forward power at 50 W [23]. The reflected power was also monitored and kept always as low as possible (<1 W). Moreover, three additional parameters have to be



**Fig. 1.** Effect of pulse frequency on the emission intensities measured in pulsed mode at a fixed duty cycle of 50% employing pure Ar or 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas for (a–c) Fe, Cr and Si in 13X-12533, (d) Si in the silicon wafer, (e) B in 13X-8110L and (f) P in NIP layer on steel. Experimental conditions: 600 Pa and 50 W of rf forward power. Relative standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements and found to be in the order of 2–4%.

controlled and optimised in pulsed mode: the pulse frequency, the pulse length, and the duty cycle [10,13]. The three values are not independent of each other as the duty cycle is the product of pulse length and pulse frequency. The power applied during the pulse was 50 W, whereas the average power corresponds to the product of forward power and duty cycle. The JY 5000 RF allows the pulse frequency to be varied from 0 up to 20 kHz in pre-determined steps, and the duty cycle from 6.25 to 50%.

Crater shapes and penetration depths of the different materials were obtained by using a mechanical profilometer (Ambios

Technology, USA). Penetration rates were calculated by measuring the penetration depths per unit time and, for all cases, two profile traces in different directions across the centre of each crater were measured.

Beside high-purity Ar (99.999% minimum purity), a mixture of Ar and 0.2% (v/v) hydrogen, both from Air Liquide (Oviedo, Spain), was used as discharge gas. Its purpose was to investigate the influence of hydrogen on the analytical performance of rf-PGD-OES with externally added hydrogen (H<sub>2</sub>-Ar gas discharge) or, alternatively, with sputtered hydrogen from the sample itself (a-Si:H thin films).



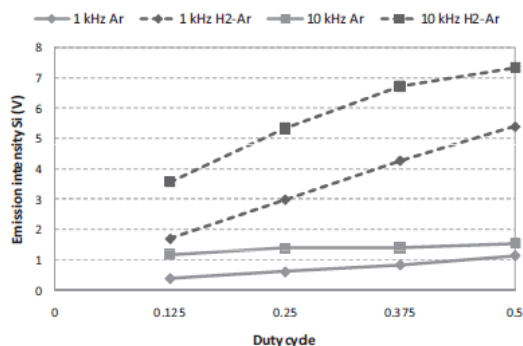


Fig. 2. Effect of duty cycle and pulse frequency on the Si emission intensities of a pure Si wafer measured by pulsed rf-GD-OES. Experimental conditions: 600 Pa and 50 W of forward power. Relative standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements and found to be in the order of 2–4%.

Therefore, it is important to secure that the amount of hydrogen introduced as gaseous impurity remains in the order of the amount occluded in those samples. It is known that about 10% (atomic) hydrogen is incorporated in amorphous silicon deposited at low temperature [24]. When considering the sample sputtering rate and the sputtered surface we calculated that ~0.2% (v/v) of H<sub>2</sub> should be introduced in the mixture with Ar as discharge gas.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Evaluation of hydrogen gas addition to rf-PGD-OES for the analysis of non-hydrogenated samples

As the effect of added hydrogen had not been investigated before in a PGD, a comparison of rf-PGD-OES signals, with and without the addition of H<sub>2</sub> in the discharge gas (0.2%), was performed in terms of signal emission intensities and penetration rates at different pulse conditions. This study was carried out using three conductive materials and a silicon wafer, none of them containing hydrogen as sample constituent. In all cases, experimental results are calculated from the mean of three measurements using independent samples.

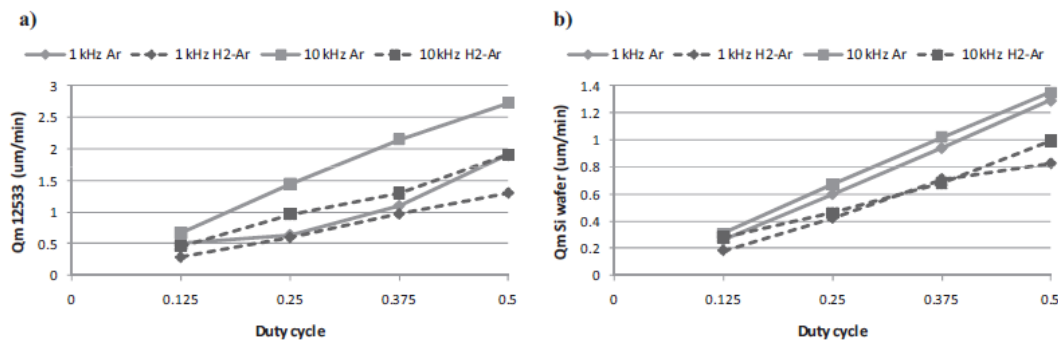


Fig. 3. Effect of the duty cycle on the penetration rates at fixed pulse frequencies 1 kHz (♦) and 10 kHz (■), employing pure Ar or 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas, for (a) 13X-12533 and (b) silicon wafer. Experimental conditions: 600 Pa and 50 W of forward power. Relative standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements and found to be below 8%.

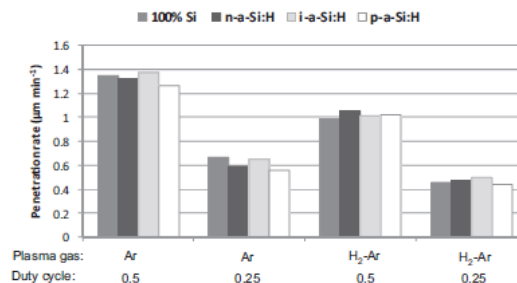
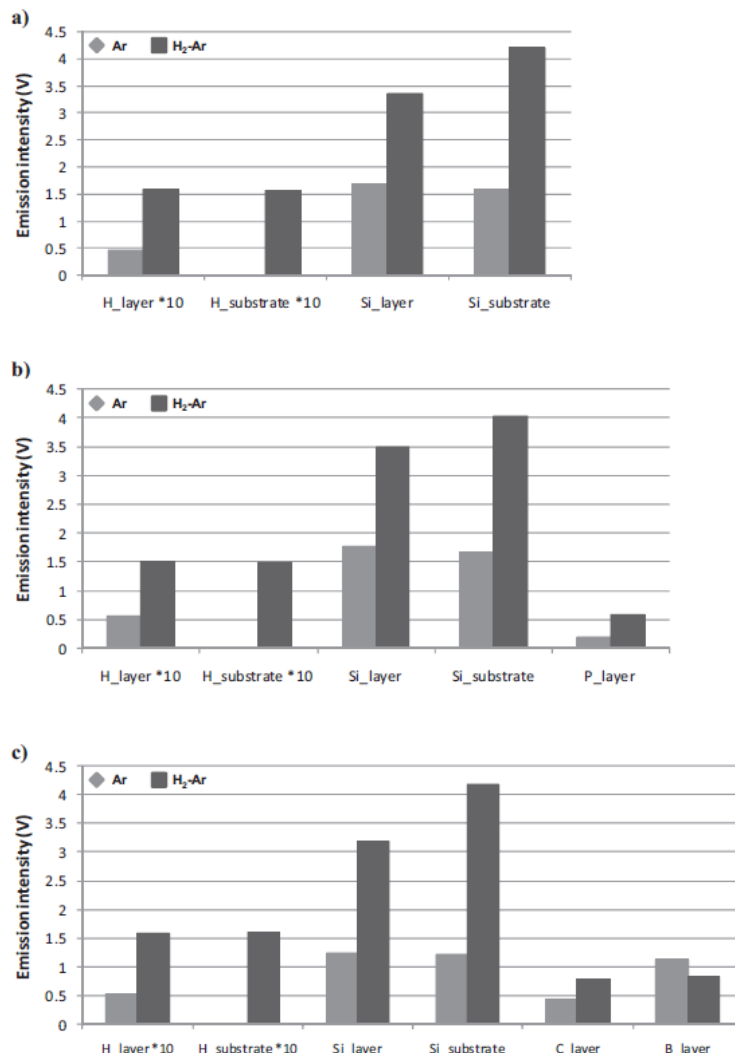


Fig. 4. Sputtering rates measured in the hydrogenated layers and on the pure silicon substrate for pure Ar plasma gas and also for the H<sub>2</sub>-Ar mixture. Experimental conditions: 600 Pa, 50 W, 10 kHz, 50% and 25% duty cycle. Relative standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements and found to be below 10%.

#### 3.1.1. Effect of pulse frequency and hydrogen addition on the observed analytical emission intensities

The effect of externally added hydrogen on the emission intensities of different elements of the two homogeneous stainless steels (13X-12533 and 13X-8110L), the NiP layer on steel, and the silicon wafer has been evaluated at a fixed duty cycle of 50% and different pulse frequencies (Fig. 1). Comparing the intensities obtained for the selected analytical lines of the major elements of the steel sample (see Fig. 1a and b), a noticeable decrease of Fe and Cr signal intensities can be observed when adding hydrogen to the discharge gas. Previous work using GDs in continuous mode with OES detection have demonstrated that the addition of hydrogen could increase or decrease the emission line intensities of the analytes. Lower intensities can be expected in view of the reduced discharge current [25], and reduced intensities for Cr I 425.43 nm [21] and Fe I 371.99 nm [22] have been earlier reported in the presence of hydrogen. For the case of Si I 288.15 nm, present as minor element (0.49 mass%) in 13X-12533 and as major element in the silicon wafer (Fig. 1c and d, respectively), an important enhancement was noticed using H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas, being this result in agreement with those obtained working in the continuous operation mode [19,22]. Finally, when monitoring the emission lines of B and P, in 13X-8110L and the NiP layer on steel, respectively, enhanced intensities were obtained for P, whereas the B intensities decrease in a H<sub>2</sub>-rich environment.

Concerning the pulse frequency influence, a noticeable emission intensity enhancement was observed with increasing pulse



**Fig. 5.** Effect of hydrogen on the emission intensities of the major elements measured in the layer and in the Si substrate by pulsed rf-GD-OES, employing pure Ar or 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas, of (a) i-Si:H, (b) a P doped sample with a n-a-Si:H, and (c) a B doped sample with a p-a-Si:H layer. Experimental conditions: 600 Pa, 50 W, 10 kHz, 25% duty cycle. Relative standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements and found to be in the order of 2–4%.

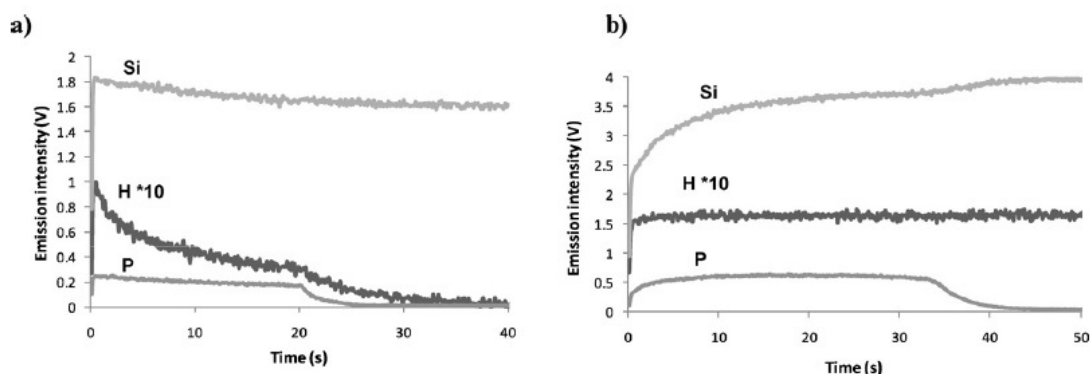
frequency, reaching a maximum at 20 kHz (pulse length equals to 25 μs) for both Ar and H<sub>2</sub>-Ar discharge gases (this effect was less pronounced for the Si emission line, monitored in the two samples containing different Si content). A plateau was reached in the range between 5 kHz and 20 kHz.

Previous analyses carried out on time-resolved measurements of pulse emission profiles [12] did show the presence of a peak at the beginning of the pulse ("pre-peak"), which has been related to the temporal absence of self-absorption. Moreover, the existence of such peak depends on the emission line under study. Considering that silicon is the major element in the solar cells under study, the effect of duty cycle and pulse frequency has been investigated for

the pure Si wafer (results in Fig. 2). As described above, higher signal intensities were obtained when adding hydrogen and, also, higher signal intensities were obtained for 10 kHz (as compared to 1 kHz). Moreover, it is interesting to note that a good linear relationship was obtained as a function of increasing duty cycle for the 1 kHz experiments. However, it can be observed that at 10 kHz emission intensities did not increase at all with the duty cycle in pure Ar atmosphere, while the H<sub>2</sub>-Ar studies showed that linearity is lost after 0.38 duty cycle. These results point towards the important effect of appropriate time for atoms evacuation between pulses: the use of short pulse periods (high frequency) and high duty cycles can be counterproductive for practical analysis. However, due to the

6

P. Sánchez et al. / *Analytica Chimica Acta* 714 (2012) 1–7



**Fig. 6.** Qualitative depth profiles of a P doped sample with a n-a-Si:H by pulsed rf-GD-OES with (a) pure Ar, and (b) 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas. Experimental conditions: 600 Pa, 50 W, 10 kHz and 25% duty cycle.

complexity of the reaction processes in the plasma (specially using mixtures H<sub>2</sub>-Ar) further fundamental studies are required in order to provide a complete explanation of the observed behaviours.

**3.1.2. Effect of duty cycle and hydrogen addition on sample penetration rates**

To investigate the effect of hydrogen on the penetration rates (calculated in  $\mu\text{m min}^{-1}$ ), the 13X-12533 steel (Fig. 3a) and silicon wafer (Fig. 3b) were measured at fixed pulse frequencies of 1 and 10 kHz while varying the duty cycle from 12.5% up to 50%, using either pure Ar or the mixture 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas. Both for the steel and the Si wafer, the penetration rate increased with increasing duty cycle, as expected due to the higher average power deposited in the plasma at a duty cycle of 50% compared to 12.5% (average power equals 25 W and 6.25 W, respectively). Also, the penetration rates observed at 10 kHz were higher than those obtained at 1 kHz (independently from the duty cycle or discharge gas employed).

Concerning the comparison of penetration rates using Ar or a mixture H<sub>2</sub>-Ar, the addition of hydrogen led to a clear decrease of the penetration rate measured, independently from the duty cycle or pulse frequency used. This effect has been already described in the continuous operation mode [22,26]. Such lower penetration rates could account for less problems of self-absorption in the analysis of Si in the presence of external hydrogen added to the Ar

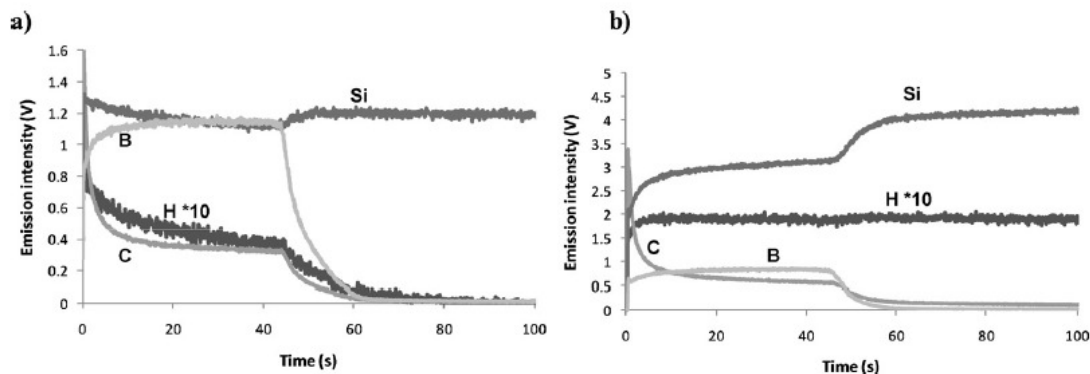
plasma gas (see Fig. 2). Also, the crater shape can be affected in the presence of hydrogen, increasing its convexity compared with pure argon [22]. While that was true for the case of conductive samples, for the Si wafer a change towards a more flat bottom shape with increasing pulse frequency has been observed.

**3.2. External hydrogen gas addition to rf-PGD-OES for the analysis of samples containing hydrogen: application to the analysis of amorphous silicon-based thin films**

The analysis of three samples based on a-Si:H has been carried out by pulsed rf-PGD-OES, both using pure Ar or 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gases.

**3.2.1. Effect of hydrogen addition on sample penetration rates**

Fig. 4 shows the penetration rates measured for the intrinsic, B-doped and P-doped layers based on a-Si:H and for the pure silicon substrate using pure Ar as plasma gas or the H<sub>2</sub>-Ar mixture and two duty cycles: 25% and 50%. As expected, the penetration rates are about half lower in all cases for the 25% duty cycle experiments as compared with the corresponding 50% duty cycle. On the other hand, it can be observed that, both for the 25 and 50% duty cycles, the addition of 0.2% H<sub>2</sub> as plasma gas gives rise to about a 25% decrease of penetration rates as well (compared to the corresponding measurements without externally added hydrogen). Also, it is



**Fig. 7.** Qualitative depth profiles of a B doped sample with a p-a-SiC:H by pulsed rf-GD-OES with (a) pure Ar, and (b) 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gas. Experimental conditions: 600 Pa, 50 W, 10 kHz and 25% duty cycle.

interesting to note that penetration rates under given experimental conditions (i.e. same plasma gas and duty cycle) are rather similar for pure silicon and for the hydrogenated layers. This finding could be attributed to an almost negligible effect of the sputtered hydrogen. Nevertheless, this explanation could be not so straightforward as different sample conductivities, which can affect the sputtering rates, should be considered here.

### 3.2.2. Effect of hydrogen addition on the atomic emission intensities

Fig. 5 shows the observed emission intensities of the main elements constituting the intrinsic a-Si:H layer, the P doped sample with a n-a-Si:H layer and the B doped sample with a p-a-SiC:H layer (Fig. 5a, b and c, respectively), deposited upon a Si wafer and measured both in the layer and substrate positions by pulsed rf-GD-OES, using Ar and 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gases. It can be noted that for the three samples (independently of measuring in the layer or in the substrate and, thus, containing or not containing hydrogen as sample constituent) enhanced emission intensities were detected for the major elements when adding hydrogen, except for B (as observed in the experiments above).

On one hand, comparing the Si intensities measured in the a-Si:H layer (~90% Si) and the substrate (100% Si) in Fig. 5a, a slightly higher emission intensity was detected with pure Ar for the Si in the layer (hydrogen is present as sample constituent) compared with the Si signal measured in the substrate, although the Si concentration is lower in the layer, which could probably be produced by this sputtered hydrogen. On the other hand, measuring Si signal intensities in 0.2% H<sub>2</sub>-Ar discharge gas and comparing the hydrogenated layer and the substrate, a noticeable increase was observed for the latter case. This effect could be attributed to the fact that the hydrogen effect should be similar in both cases and, if so, the higher signal should correspond to the higher Si concentration.

Concerning elemental hydrogen signals, a noticeable increase can be observed for the hydrogenated layer using 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as plasma gas (i.e. in one case hydrogen is present just as sample constituent, while in the other hydrogen comes from both sample and discharge). However, provided that the 0.2% H<sub>2</sub>-Ar mixture is used as plasma gas, elemental hydrogen signals were similar in the substrate and the hydrogenated layer (indicating that, at such total hydrogen concentrations, the effect of hydrogen present in the plasma on the elemental hydrogen signals does not seem additive).

### 3.2.3. Qualitative depth profiling analysis of a-Si:H thin films

Finally pulsed rf-GD-OES, with Ar and 0.2% H<sub>2</sub>-Ar as discharge gases, were evaluated for depth profiling analysis of the P-doped n-a-Si:H layer (Fig. 6a and b, respectively) and the B-doped p-a-SiC:H layer (Fig. 7a and b, respectively). Reduced penetration rates were measured for the thin layers containing hydrogen internally and using externally added hydrogen in the plasma. Despite the lower penetration rates obtained in such 0.2% H<sub>2</sub>-Ar discharge, enhanced signal intensities were obtained for Si, C and P (only for B, as expected, was lower). It is worth noting that in-depth profiles for the doped hydrogenated amorphous silicon thin films offer good depth resolution in both cases.

## 4. Conclusions

This systematic study of the analytical performance of rf-PGD-OES for the fast qualitative analysis of three hydrogenated amorphous silicon thin films has demonstrated the actual influence of small quantities of hydrogen in the plasma, introduced both

externally in the discharge gas or just sputtered as sample constituent, during the analysis. To assess the potential of rf-PGD-OES for the rapid analysis of such samples, the effect of two possible hydrogen sources (discharge gas or sample) on the emission intensities and penetration rates has been evaluated. The results demonstrated that when hydrogen originates from the discharge gas the influence is more pronounced than that of intrinsic hydrogen present in the sample itself. These investigations can lead to future improvement in the quantification algorithms for routine GD-OES analysis, developed to correct for such effects and, so, provide robust and accurate results for eventual quantitative depth profile analysis of these important types of modern solar cell materials.

## Acknowledgements

Financial support from "Plan Nacional de I+D+I" (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-CO2-01 is acknowledged. B. Fernandez acknowledges financial support from "Juan de la Cierva" Research Program of the Ministry of Science and Innovation of Spain co-financed by the European Social Fund.

## References

- [1] M.A. Green, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 18 (2007) S15–S19.
- [2] D. Pysch, A. Mette, S.W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1698–1706.
- [3] J. Pisonero, B. Fernandez, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1145–1160.
- [4] R. Escobar-Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, *TrAC Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 494–505.
- [5] B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta* 679 (2010) 7–16.
- [6] Th. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Cambridge, UK, 2003.
- [7] P. Le Coustumer, M. Montelica-Heino, P. Chapon, H. François, R. Payling, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 623–629.
- [8] D. Alberts, B. Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 776–783.
- [9] Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot, Th. Nelis, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 623–641.
- [10] Th. Nelis, M. Aeberhard, M. Hohl, L. Rohr, J. Michler, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 112–125.
- [11] X. Yan, Y. Lin, R. Huang, W. Hang, W.W. Harrison, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 534–543.
- [12] D. Alberts, P. Horvath, Th. Nelis, R. Pereiro, N. Bordel, J. Michler, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 533–541.
- [13] C.L. Lewis, L. Li, J.T. Millay, S. Downey, J. Warrick, F.L. King, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 527–532.
- [14] M. Tsukiji, K. Wagatsuma, *Microchem. J.* 87 (2007) 175–179.
- [15] K. Wagatsuma, P. Hyunkook, *Metall. Anal.* 27 (2007) 1–7.
- [16] K. Wagatsuma, H. Honda, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1538–1544.
- [17] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 151–156.
- [18] S. Mushtaq, J.C. Pickering, E.B.M. Steers, P. Horvath, J.A. Whitby, J. Michler, *J. Anal. At. Spectrom.* (2011), doi:10.1039/c1ja10087d.
- [19] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E.B.M. Steers, K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1075–1080.
- [20] A. Martín, A. Menéndez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1573–1582.
- [21] A. Bengtson, S. Hånström, in: R. Tomellini (Ed.), *Proceeding of Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries*, European Communities, Luxembourg, 1999, pp. 47–54.
- [22] B. Fernández, N. Bordel, C. Pérez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1549–1555.
- [23] P. Sánchez, B. Fernández, A. Menéndez, J. Orejas, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta* 684 (2011) 47–53.
- [24] M.A. Green, *Thin-film photovoltaics*, in: D.Y. Goswami (Ed.), *Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development*, American Solar Energy Society, Inc., New York, USA, 2003, pp. 187–214.
- [25] S. Weyler, A. Bengtson, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 849–855.
- [26] A. Menéndez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 824–833.

**D.3.4.3      *Artículo enviado al Solar Energy Materials and Solar Cells.***

**Quantitative Depth Profile Analysis of Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells by Pulsed Radiofrequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry**

Pascal Sanchez<sup>a,b</sup>, Beatriz Fernández<sup>a\*</sup>, Armando Menéndez<sup>b</sup>, David Gómez<sup>b</sup>, Rosario Pereiro<sup>a</sup> and Alfredo Sanz-Medel<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*Department of Physical and Analytical Chemistry; Faculty of Chemistry; University of Oviedo; Julian Clavería, 8 33006 Oviedo, Spain*

<sup>b</sup>*Energy Group (EN) - ITMA Foundation; Calafates s/n (Parcela L.3.4) 33417 Aviles, Spain*

\*Authors to whom correspondence should be addressed

Corresponding authors: [fernandezbeatriz@uniovi.es](mailto:fernandezbeatriz@uniovi.es) & [asm@uniovi.es](mailto:asm@uniovi.es)

Tel.: +34.985.10.34.76

Fax: +34.985.10.31.25

**ABSTRACT**

Although amorphous silicon (a-Si:H) thin films offer several advantages compared to traditional crystalline silicon solar cells, their lower conversion efficiency is an important limiting factor for their market share increase. Glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) is a fast direct solid-state analysis technique with high depth resolution that might provide chemical information as well as possible diffusion processes opening new routes for a-Si:H TFSC efficiency enhancement. In this work, the capability of pulsed rf-GD-OES for determination of thickness and compositional depth profiles is demonstrated by resorting to a simple multi-matrix calibration procedure. A rf forward power of 110 W, a pressure of 600 Pa, 10000 Hz pulse frequency and 25% duty cycle were selected. Laboratory standards with hydrogen, boron and phosphorous were specially prepared for quantification purposes. The quantification procedure used was validated by analysing an individual doped a-Si:H layers in terms of concentrations and thickness as well as a complete lab-scale a-Si:H TFSC.

**Keywords:** Glow Discharge; Optical Emission Spectrometry; Photovoltaic Solar Cells; Amorphous Silicon Thin Films; Depth profiling Analysis

## 1. INTRODUCTION

Over the last decade, the worldwide installed photovoltaic (PV) capacity has hugely increased, from 1.8 GW in 2001 to 67 GW in 2011 [1]. Moreover, the development of thin film solar cells (TFSC), based on high absorption coefficients and nanometric photosensitive coatings, has undergone a great expansion [2]. This grew is mainly due to the implementation of efficient and cost effective manufacturing processes, such as roll-to-roll process [3]. Furthermore, PV technology based on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films offers several advantages compared to traditional crystalline silicon solar cells, including a low manufacture cost (~1 \$/W), the possibility to use cheap and flexible substrates and easiness to structural integration [4]. The main limitation of a-Si:H solar cells is, however, their lower conversion efficiency (7–12%) and, therefore, increasing research efforts are currently directed towards a-Si:H final efficiency enhancements. As a result, analysis techniques with high sensitivity, depth and elemental resolution and that are low cost and high throughput are critically needed.

Traditional characterisation methods of a-Si:H solar cells are based on the measurement of their optical and electrical properties through indirect and/or tedious measurements. However, PV solar cells performances strongly depend on parameters such as layers thicknesses, dopant elements concentration, presence of impurities as well as possible diffusion processes [5]. Thus, their correct chemical characterisation is extremely

necessary in order to efficiency enhancement of PV devices for energy production. In the last years several solid state spectrometry techniques have been used for depth profiling analysis of TFSC [68]. Concerning a-Si:H TFSC, quantitative analysis of implanted impurities and dopants was performed by secondary ion mass spectrometry (SIMS) [9,10], and quantification of amorphous silicon single junctions were investigated by secondary neutral mass spectrometry (SNMS) [11]. Although SIMS, SNMS and XPS techniques show excellent analytical performance for depth profiling analysis of PV devices, they also present several drawbacks; they suffer high matrix effects and require ultra-high vacuum conditions as well as long-time analysis [12].

Glow discharge optical emission and mass spectrometry (GD-OES and GD-MS, respectively) provides an alternative technique for fast direct solid analysis of conducting and non-conducting materials with high depth resolution of comparatively large sample areas (~mm<sup>2</sup>) [13-15]. While more work might be necessary to diminish the sample probe size, large area depth profiling is a significant advantage in analysis of heterogeneous bulk and thin film samples, such as TFSC. When using highly focused probes, scanning mode analysis is required, further lowering throughput. Additionally, GD operates at low pressure conditions (~torr), eliminating costly and time consuming ultra-high vacuum requirements. The low Ar<sup>+</sup> ions energy employed ensures that sputtering proceeds

without significant formation of altered layers, an important prerequisite for successful depth profiling analysis of thin films at high depth resolution. Moreover, the atomisation and ionisation processes in GD plasmas are temporally and spatially separated, reducing the matrix effects.

Concerning GD applications to PV related samples, GD-OES and GD-MS have been successfully employed for the analysis of aluminium doped ZnO films [16], boron implanted and solar grade silicon [17,18]. In addition, pulsed radiofrequency GD (rf-PGD) coupled to OES has been recently investigated for the analysis of a-Si:H TFSC [19]. The preliminary results obtained showed good depth resolution for the analysis of coating layers; it was possible to discriminate the key parts of the PV device and to identify diffusion processes. However, further investigations are necessary to develop proper quantification methods in order to know layers thicknesses and composition as well as possible concentration gradients of non-matrix elements. In this vein, it should be stated that the presence of hydrogen on a-Si:H thin films represents a challenge for quantitative analysis due to the so-called "hydrogen effect"; the addition of hydrogen to Ar GD seriously affects the intensity of the analytes and reduces the sputtering rate [20]. The effect of two possible hydrogen sources (as discharge gas or as sample constituent) has been evaluated in previous works by rf-PGD-OES and rf-PGD-MS using a-Si:H thin films [21,22]. In both cases, it was observed that the effect of molecular hydrogen added to the discharge gas

plays a more important role than the endogenous hydrogen present in the sample itself (samples with hydrogen content below 10%).

Here we illustrate the use of rf-PGD-OES for the quality control of TFSC. Considering the great analytical potential of GD sources, an innovative analytical method based on rf-PGD-OES is investigated for fast and sensitive quantitative determination of matrix and dopant elements in a-Si:H TFSC. Elemental concentrations as well as layers thicknesses in the nanometers range can be directly evaluated with the proposed methodology. Laboratory standards with hydrogen, boron and phosphorous were specially prepared for quantification purposes. Additionally, the influence of the thickness of the boron doped a-Si:H layer as well as of the front contact ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was evaluated in detail.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Samples Preparation: Photovoltaic TFSC based on Amorphous Silicon

Different TFSC based on hydrogenated amorphous silicon were prepared using stainless steel as substrate. The dimensions of such substrates were always kept constant in order to ensure the same analysis conditions for GD measurements; 4.5 cm diameter and 1 mm thick for the mirror-finish polished stainless steel ( $0.017 \pm 0.001 \mu\text{m}$  average surface roughness and  $0.136 \pm 0.028 \mu\text{m}$  maximum peak-to-valley roughness). Fig. 1 shows a schematic diagram with the different

layers of complete TFSC based on a-Si:H. Such PV devices consist on the following stack (from back to front): stainless steel substrate/Al/ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AZO)/n-a-Si:H/intrinsic a-Si:H/p-a-SiC:H/AZO.

The Al layer was deposited by thermal evaporation (Classic 500 – Pfeiffer, Germany) using Al dust with a purity of 99.999 %. The AZO layers were grown using a magnetron sputtering-up physical vapour deposition (PVD) system (ATC Orion 8HV - AJA International, USA). Deposition processes were carried out at room temperature with a rf forward power of 120 W and a pressure of 2.2 mTorr. The amorphous absorber layers were deposited by using a multichamber plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) cluster manufactured by Elektorava (Italy). Deposition processes were carried out with a rf forward power of 1.8 W, a fix frequency of 13.56 MHz, and the heating system temperature and pressure during deposition varied from 260-210 °C and 500-900 mTorr, respectively, depending on the layers. Concerning the gas reaction processes, the p-a-SiC:H layer was deposited by mixing SiH<sub>4</sub> (10 sccm), B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (12 sccm), H<sub>2</sub> (15 sccm) and CH<sub>4</sub> (10 sccm), the n-a-Si:H layer by mixing SiH<sub>4</sub> (6 sccm), H<sub>2</sub> (30 sccm) and PH<sub>3</sub> (4 sccm), and SiH<sub>4</sub> (20 sccm) was used for the i-a-Si:H layer growth. The different gases have been delivered by Praxair (Spain). The layer thicknesses were determined on cross-sectioned witness samples by using a mechanical step profilometer (XP1 – Ambios technology, USA).

Additionally, different individual p-a-SiC:H layers with a wide range of thicknesses (13±2 nm, 36±3 nm, 80±4 nm and 438±28 nm) were prepared on a quarter of one side polished 4 inch Si wafer with a thickness of 650 µm (University-wafer, USA) in order to study the presence of possible diffusion processes. For the synthesis of these samples, the same gas flow rates (SiH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) than for the complete TFSC were employed but varying the deposition time (from 30 s to 30 min).

## 2.2 Standards Materials for Calibration

A multi-matrix calibration was performed for the quantification of rf-PGD-OES profiles using a wide variety of bulk certified reference materials (CRMs). Multiple matrices (Fe, Ni, Ti, Al, Zn and Cu) as well as wide ranges of analyte mass fractions were used in the calibration curves: elemental concentrations varied from few ppm up to high percentages (e.g. 95 % Zn, 93 % Fe, 86 % Al, etc.). Before the analysis by rf-PGD-OES, CRMs were polished using metallographic grinding papers (SiC: 220, 800 and 1200 grit) until obtaining a mirror-like surface and afterwards cleaned with ethanol to avoid contamination traces. The shape and depth of the craters were measured by using the mechanical profilometer. Two profile traces in different directions across the centre of each crater were measured in all cases. Sputtering rates, evaluated as mass loss per unit time during the sputtering, were calculated by measuring the penetration depths per unit time and considering the crater diameter and



material density. The mean of three sputtered replicates was always used.

It should be stressed that TFSC based on a-Si:H have an important hydrogen content (below 10 atomic % [23] ~ 0.4 % weight %). However, the availability of CRMs with hydrogen is still scarce and, when hydrogen is present, its concentration is extremely low (e.g. 0.0057 weight % in CRM IARM-174A MBH, Analytical LTD - England). Therefore, laboratory standards were prepared for hydrogen quantification in a-Si:H TFSC. The synthesis of hydrogen standards was performed by deposition of intrinsic a-Si:H layers onto microelectronic quality Si wafers using different temperatures, from 200 to 400 °C. All the experiments were carried out in the PECVD equipment applying a SiH<sub>4</sub> flow rate of 20 sccm till achieving a-Si:H layers with 400±15 nm thickness. The hydrogen content was then calculated by using a reference technique such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) [ 24 ]. IR-absorption measurements between 2800 and 400 cm<sup>-1</sup> wavenumbers using a FTIR Nicolet 6700 spectrometer (Thermo Scientific, USA) in transmittance mode were performed under inert atmosphere. As can be seen in Fig. 2, hydrogen contents achieved for the different samples were found to be in agreement with those reported by Korevaar et al. [25].

On the other hand, only few CRMs were available in our lab for boron and phosphorus calibration, with maximum concentrations of 1.07 % B (13X-8110L – MBH) and 2.64 % P (11X-HPC4 - MBH). Similar to hydrogen calibration, several p-a-

SiC:H and n-a-Si:H layers were grown on microelectronic quality Si wafers to prepare laboratory standards for B and P calibrations. Individual p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers were grown by PECVD using different B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and PH<sub>3</sub> flow rates (see Table 1). In this case, the process temperatures and layers thicknesses were always kept constant at 280 °C and 400±15 nm, respectively. The boron and phosphorus contents were then calculated by using a reference technique such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A quadrupole ICP-MS from Agilent Technologies (7500 ce, USA) was used for the measurements after dissolving the samples using HF:HNO<sub>3</sub> (7:1) for B determination and HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for P determination [ 26 ]. Table 1 collects the B and P concentrations of the p-a-SiC:H and n-a-Si:H layers; the thicknesses of a-Si:H layers and Si substrate as well as the density of different materials were always taken into account.

### 2.3 Instrumentation: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

GD-OES analysis was performed with a JY5000RF instrument manufactured by HORIBA Jobin Yvon (Longjumeau Cedex, France). This instrument is equipped with a rf generator, which works in continuous and pulsed mode, a standard HJY GD source with an anode of 4 mm internal diameter, two optical spectrometers (a monochromator and a polychromator) and the Quantum™ XP software. In addition, the instrument is equipped with an impedance matching system

between the rf generator and the GD source, which also enables continuous monitoring of the dc-bias voltage. High-purity Ar (99.999 % minimum purity) from Air Liquide (Oviedo, Spain) was employed as discharge gas.

One of the spectrometers consists of a 0.5 m Paschen Runge polychromator (110-800 nm of wavelength range with a concave grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>). The system is additionally equipped with a Czerny-Turner monochromator (0.64 m focal length with a planar holographic grating of 2400 lines mm<sup>-1</sup>), which allows the increase of instrument's capabilities and, therefore, the detection of emissions at any desired wavelength within its spectral range (200-800 nm). Further details of the GD-OES instrument are described elsewhere [27,28] The emission lines selected (corresponding all of them to atomic transitions) were 121.57 for H, 130.22 for O, 156.14 for C, 178.28 for P, 249.77 nm for B (measured with the monochromator), 288.16 nm for Si, 334.50 nm for Zn, 341.48 nm for Ni 371.99 nm for Fe, 396.15 nm for Al, 403.45 nm for Mn and 425.43 nm for Cr. The voltage applied to the photomultiplier tubes (PMTs) was optimised for each wavelength of interest in order to obtain the maximum sensitivity. Finally, PMT voltages were fixed at 750 V for Zn, Fe and B, 650 V for Al and Si, 600 V for Ni, 500 V for Cr and 999 V for the other elements.

Concerning GD operating conditions optimised for the analysis of TFSC, Ar discharge pressure and rf forward power were respectively fixed at 600 Pa and 110 W. GD pulse frequency can be selected from 0 Hz (i.e.

continuous operation mode) up to 20 kHz, and duty cycles (relationship between pulse width and pulse period) can be optimised for the desired application. In this work, and considering previous studies carried out in our group for the analysis of a-Si:H TFSC [21], 10 kHz and 25 % duty cycle were selected as optimum conditions. The operation mode "constant pressure-constant forward power" was used in all the experiments.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Qualitative Depth Profiles

The ability of rf-PGD-OES for depth profile analysis of TFSC based on a-Si:H was carefully investigated using two different types of substrates. Fig. 3 show the qualitative depth profiles (signal intensity *versus* sputtering time) obtained for the PV devices using stainless steel as substrate. The operating conditions for the were selected at 600 Pa, 110 W, 10 kHz and 25% duty cycle. As can be seen, it was possible to discriminate the different parts of the TFSC: the first layer of the coating with ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the a-Si:H layer (where we can distinguish between the B doped, the intrinsic a-Si:H, and the P doped films), the second AZO layer, the back Al contact layer and, finally, the sample substrate. Moreover, as collected in the enlarged zones, dopant elements can be perfectly identified within the a-Si:H layer. B showed a better defined profile compare to P distribution. It should be highlighted that the analysis time necessary to resolve the coating layers was always below 60 s, proving the potential of rf-PGD-OES as a rapid tool for control of the synthesis processes.

Although it is possible to distinguish the different layers of the PV device, the depth resolution observed between layers was not always the same. For example, the external AZO/a-Si:H interface showed a better definition in comparison with the internal interface. In order to attribute this phenomenon to the analysis technique (i.e. selected experimental conditions) or to the samples themselves, crater shapes produced at samples surface were studied at different analysis time. Hence, it can be investigated if the Ar<sup>+</sup> ions employed for the analysis produce sputtering process without significant formation of altered layers at different depths. Figure 4 collect the crater profiles obtained at three different positions throughout the sample coating: the external AZO/a-Si:H interface, the a-Si:H layer, and the a-Si:H/AZO interface. As can be observed, crater shapes with perpendicular walls and rather flat crater bottom were obtained in all cases, indicating that selected experimental conditions were correct for GD depth profiling analysis.

### 3.2 Calibration Curves

To convert the qualitative depth profiles (signal intensity *versus* sputtering time) obtained by rf-PGD-OES into quantitative depth profiles (mass content *versus* depth) a calibration graph must be constructed. Thus, calibration curves for all the elements present in the samples, both in the coating layers and in the stainless steel and silicon substrates, were carried out. A multi-matrix calibration approach [ 29 ] using homogeneous CRMs as well as coated

standards has been attempted here. Laboratory standards based on individual a-Si:H layers (see section 2.2) were employed together with bulk CRMs for hydrogen, boron and phosphorus calibration. Calibration graphs were obtained plotting the net intensity signals (i.e. background-corrected emission intensity) *versus* the product of the mass content of each element in the standard and the sputtering rate of the standard (in  $\mu\text{g/s}$ ). Fig. 5 shows examples of the calibration plots (weighted least squares). As can be observed, these direct calibration curves obtained by rf-PGD-OES present an adequate linear relationship, with a high dynamic range.

It should be stated that B, P and Si calibration graphs were constructed by using both bulk CRMs and coated laboratory standards based on a-Si:H layers. It has been reported that the addition of hydrogen to Ar GD seriously affects the intensity of the analytes and, therefore, a different trend for the two types of standard could be waited. However, as previously demonstrated by our group, the effect of endogenous hydrogen (a-Si:H layers) do not exhibit a critical influence on emission intensities and, hence, standards with and without hydrogen can be used in the same calibration curve without using algorithms corrections.

### 3.3 Quantitative Depth Profiles

The measured qualitative depth profiles (see Fig. 3) were used to calculate the elemental concentrations, at each position of the depth profile, by making use of the calibration equations. Fig. 6 shows the

quantitative depth profiles obtained for the a-Si:H TFSC using stainless steel as substrate under the selected operation conditions. As can be seen in Fig. 6, the interfaces between the different coating layers showed a good depth resolution and it is possible to easily identify the different parts of PV device. Moreover, as can be seen in the enlarged profile, dopant elements present in the a-Si:H layer can be also distinguished, even at the low concentration level of these thin films. The values obtained for the depths of the coatings were similar to the nominal depths and Zn, Al, O as well as Fe, Cr, Ni and Mn elemental concentrations were well in agreement with the nominal composition of materials employed in the synthesis process.

It should be stated that B and P concentrations obtained by rf-PGD-OES for the a-Si:H layers were lower than the expected values. Again, this fact could be attributed to diffusion processes between layers or to the synthesis process itself.

### 3.4 Study of Diffusion Processes

The presence of possible diffusion processes during the synthesis of the samples was finally investigated by rf-PGD-OES through the analysis of individual p-a-Si:H layers deposited on silicon wafers and complete TFSC with different thicknesses for the external AZO layer. First, the differences observed for B content between the laboratory standards (individual p-a-Si:H layers of  $400\pm 15$  nm thicknesses) and complete TFSC (p-a-Si:H thin film of  $13\pm 3$  nm thickness) were investigated. For this purpose, individual p-a-

Si:H layers with a wide range of thicknesses (from  $13\pm 2$  nm up to  $438\pm 28$  nm) were analysed by rf-PGD-OES. Fig. 7 collects the quantitative depth profiles obtained for individual p-a-Si:H layers deposited on Si substrate using different deposition times in the synthesis process. As can be seen, coating layer was well discriminated from the silicon substrate in all cases and dopant elements can be also distinguished. In contrast to complete TFSC where a B concentration below 0.5% was observed, B content in individual p-a-Si:H layers was always around 1.5%, independently of the deposition time employed. Although B concentration using 30 s of deposition time (same time than that employed for the complete TFSC) was slightly lower, this could be attributed to instabilities in the deposition process during the first second.

Although the synthesis process followed for samples preparation was always the same, it was observed that the B concentration of p-a-Si:H layer in complete TFSC was significantly lower than that obtained for the individual p-a-Si:H layer (0.05% and 1.3%, respectively). Hence, the influence of the external AZO layer on the dopant elements signals was investigated as a possible source of the differences observed between individual layers and complete PV devices. Fig. 8 shows the quantitative depth profiles obtained by rf-PGD-OES for TFSC with two different thicknesses of the AZO layer ( $260\pm 10$  nm and  $100\pm 5$  nm) and without this external layer. As can be seen in the profiles, the thinnest the AZO layer (from 950 nm in Fig. 6 to 100 nm in Fig. 8a), the higher

the dopant elements concentration in the a-Si:H layer. The B concentration obtained in p-a-Si:H layer without external AZO front contact (Fig. 8c) was similar to that obtained in Fig. 7a for the individual layer. Therefore, although further experiments are still necessary to better understand the differences observed for the dopant elements concentration in a-Si:H layers, it could be concluded that rf-PGD-OES technique shows an enormous potential for the fast and direct characterisation of PV devices.

#### 4 CONCLUSIONS

This work clearly shows the great potential of the rf-pulsed mode for the characterisation of a-Si:H TFSC. Accurate compositional depth profiles were obtained for individual doped a-Si:H laboratory layers as well as for a complete a-Si:H TFSC. The quantitative profiles allow to distinguish perfectly all the different layers from few nanometers for the p-a-Si:H to several hundred of nanometers for the front contact. However, and although concentrations and thicknesses are perfectly resolved for the individual a-Si:H layers, these parameters are not so well achieved for the complete a-Si:H TFSC observing wider layers and lower concentrations.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from “Plan Nacional de I+D+I” (Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Programme) through MAT2010-20921-CO2-01 is acknowledged.

REFERENCES

- [ 1 ] Market Report 2011, European Photovoltaic Industry Association (EPIA), (2011).
- [2] J. Ciesielska, G. Concasse, E. Despotou and B. Fontaine, Global Market Outlook for Photovoltaics until 2015, European Photovoltaic Industry Association (EPIA), (2011).
- [3] B. Parida, S. Iniyar and R. Goic, A Review of solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Ver.15* (2011) 1625-1636.
- [4] L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, M.D. Noce, P.D. Veneri, A Scognamiglio and C Privato, Thin film silicon photovoltaics: Architectural perspectives and technological issues, *Applied Energy* 86 (2009) 1836-1844.
- [5] D. Pysch, A. Mette and S.W. Glunz, A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1698-1706.
- [6] C.L. Perkins, B. Egaas, I. Repins, B. To, Quantitative analysis of graded  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  thin films by AES, ICP-OES and EPMA, *Applied Surface Science* 257 (2010) 878-886.
- [7] M. Danilson, M. Altsaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustock, J. Raudoja, XPS study of CZTSSe monograin powder, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7407-7411.
- [8] R. Dargel, F. Heinemeyer, M. Köntges, J. Vogt and C. Vogt, Detection of trace impurities in  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells by laser ablation ICP-MS, *Microchim. Acta* 165 (2009) 265-270.
- [ 9 ] I. Martin-Bragado and N. Zographos, Indirect boron diffusion in amorphous silicon modelled by kinetic Monte Carlo, *Solid-state electronics* 55 (2011) 25–28.
- [10] T.F Schulze, L. Korte, B. Rech, Impact of a-Si:H hydrogen depth profiles on passivation properties in a-Si:H/c-Si heterojunction, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4439-4444.
- [11] R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, G.A. Langer, Depth profiling analysis of solar cells by secondary neutral mass spectrometry using conductive mesh, *Vacuum* 86 (2012) 721-723.
- [12] R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa and J. M. Albella, Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques, *Trends in Analytical Chemistry* 28 (2009) 494–505.
- [13] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel and A. Sanz-Medel, Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films, *Trends in Analytical Chemistry* 25 (2006) 11-18.
- [14] M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma, A. Pundt, R. Kirchheim, H. Romanus and P. Schaaf, Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1660-1667.
- [15] J. Pisonero, B. Fernández, D. Günther, Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1145-1160.
- [16] S. W. Schmitt, G. Gamez, V. Sivakov, M. Schubert, S. H. Christiansen and J. Michler, Chemical and optical characterisation of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 26, 822-827.
- [ 17 ] J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi, A. Sanz-Medel, Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry, *Solid Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 1352-1357.
- [18] K. Putyera, K. Su, C. Liu, R. S. Hockett and L. Wang, Quantitative measurement of boron and phosphorous in solar grade silicon feedstocks by high resolution fast-flow glow discharge mass spectrometry, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 1123 (2009) P01–P08.
- [19] P. Sanchez, B. Fernández, A. Menendez, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film

- silicon solar cells, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 370-377.
- [20] V-D. Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann, W. E. S. Unger, W. Paatsch, K. Wetzig, Influence of hydrogen on the analytical figures of merit of glow discharge optical emission spectroscopy - Friend or foe?, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 521-526.
- [21] P. Sanchez, D. Alberts, B. Fernández, A. Menéndez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Endogenous and exogenous hydrogen influence on amorphous silicon thin films analysis by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 714 (2012) 1-7.
- [22] P. Sanchez, D. Alberts, B. Fernández, A. Menéndez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry. Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 71-79.
- [23] J.M. Ziman, Optical, electronic and structural properties, in: R. Schropp, M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modelling, materials and device technology*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998, pp. 45-47.
- [24] H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, S. Kalbitzer, Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon, *Phys. Stat. Sol. (b)* 100 (1980) 43-56.
- [25] B. A. Korevaar, *Integration of expanding thermal plasma deposited hydrogenated amorphous silicon in solar cells Chapter 1* Eindhoven Uni of Technology (2002) ISBN 90-386-1909-X.
- [26] Junichi Takahashi, Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS, *Agilent ICP-MS Journal* 36 (October 2008) 2-3.
- [27] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, The effect of thin conductive layers on glass on the performance of radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 462-466.
- [28] A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, Radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry for the analysis of metallurgical-grade silicon, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 233-235.
- [29] Thomas Nelis, Richard Payling, *Glow Discharge optical emission spectroscopy: A practical Guide*, The Royal Society of Chemistry (2003) ISBN 0-85404-521-X

**FIGURE CAPTIONS**

**Figure 1.** Schematic diagram of the different layers and thicknesses of a-Si:H TFSC employed in this work.

**Figure 2.** Influence of the process temperature on the hydrogen content in intrinsic a-Si:H layers calculated by FTIR. Standard deviation values were calculated from the mean of three independent measurements.

**Figure 3.** Qualitative depth profiles (signal intensity *versus* sputtering time) obtained by rf-PGD-OES on a-Si:H TFSC on stainless steel substrate.

**Figure 4.** Crater profiles obtained for a-Si:H TFSC at different sputtering times by rf-PGD-OES.

**Figure 5.** Calibration curves obtained by rf-PGD-OES using bulk CRMs and laboratory standards based on a-Si:H layers.

- a) B and P calibration graphs.
- b) Si calibration graph using CRM and home made standards.

**Figure 6.** Quantitative depth profiles (mass content *versus* depth) obtained by rf-PGD-OES on a-Si:H TFSC on stainless steel substrate.

**Figure 7.** Quantitative depth profiles obtained by rf-PGD-OES for individual p-a-Si:H and n-a-Si:H layers deposited on Si wafer substrate.

- a) 30 s deposition time p type layer.
- b) 2 min deposition time p type layer.

- c) 5 min deposition time p type layer.
- d) 30 min deposition time p type layer.
- e) 30 min deposition time n type layer.

**Figure 8.** Quantitative depth profiles obtained by rf-PGD-OES for TFSC based on a-Si:H with different thicknesses for the front contact AZO layer.

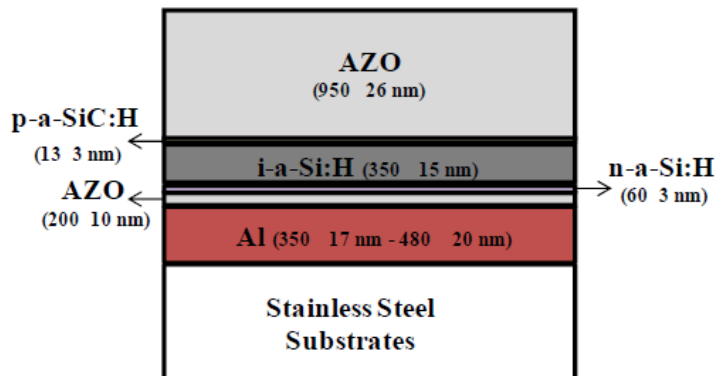
- a) 260±10 nm thick ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.
- b) 100±5 nm thick ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.
- c) Without ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.



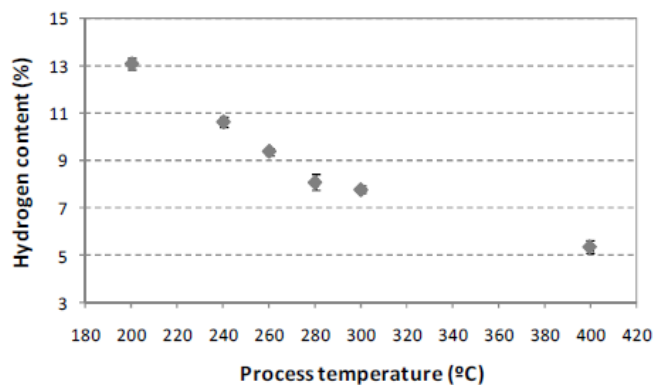
**Table 1.** B and P concentrations (mass %) obtained by ICP-MS for the different laboratory standards prepared by PECVD

<b>P Standards</b> <i>(n-a-Si:H layer/Si wafer)</i>	<b>PH<sub>3</sub></b> <b>flow rate</b> <b>(sccm)</b>	<b>[P]<sub>Total</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>[P]<sub>n-a-Si:H layer</sub></b> <b>(%)</b>
<b>LS-P1</b>		23±2	3.9
<b>LS-P2</b>	4	43±3	5.8
<b>LS-P3</b>	8	61±5	9.0
<b>B Standards</b> <i>(p-a-Si:H layer/Si wafer)</i>	<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> <b>flow rate</b> <b>(sccm)</b>	<b>[B]<sub>Total</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>[B]<sub>p-a-Si:H layer</sub></b> <b>(%)</b>
<b>LS-B1</b>	6	7±1	0.9
<b>LS-B2</b>	12	12±2	1.4
<b>LS-B3</b>	18	23±2	2.7

**Figure 1**



**Figure 2**



**Figure 3**

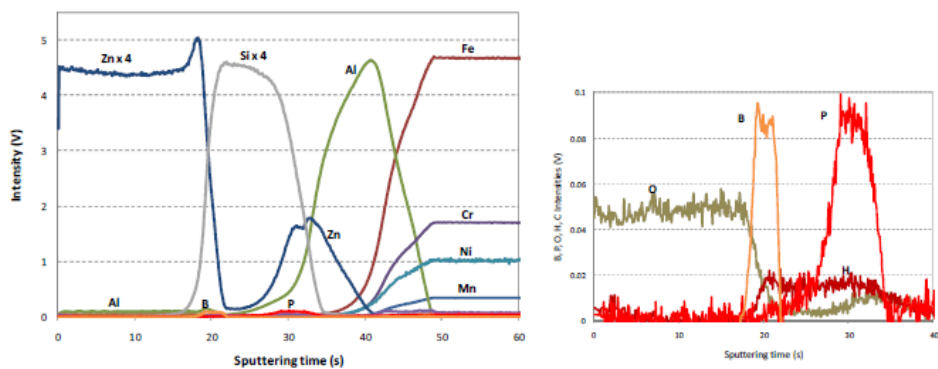


Figure 4

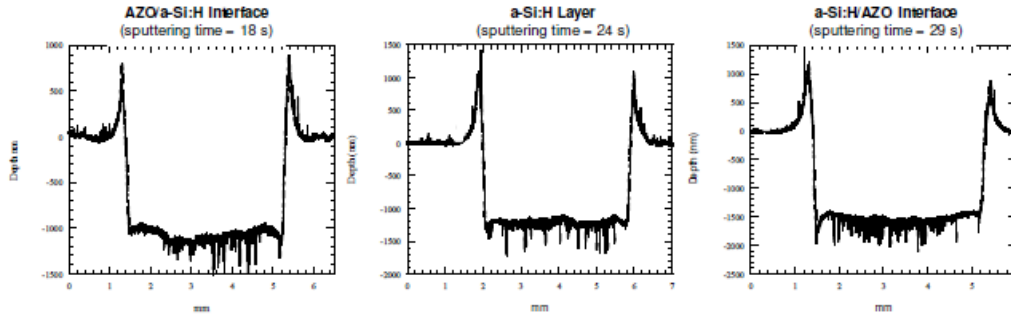


Figure 5

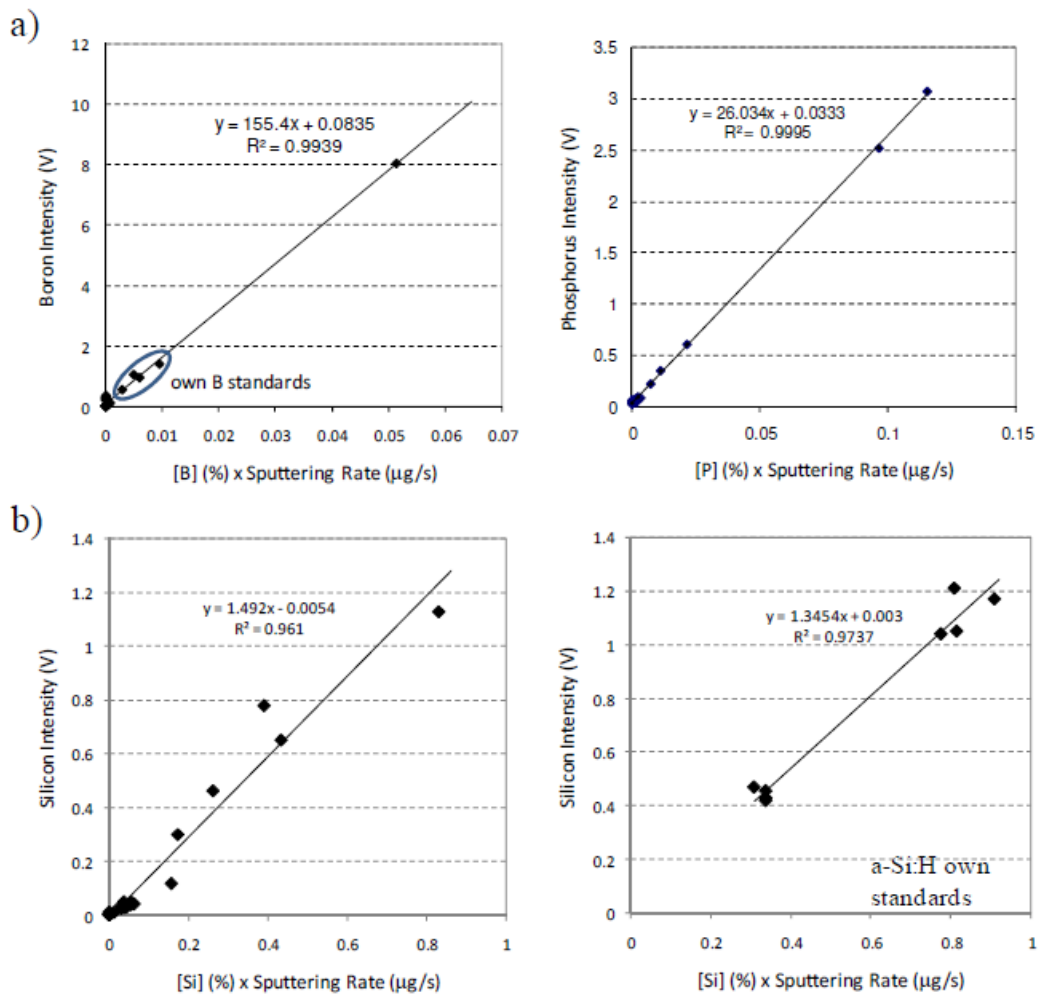


Figure 6

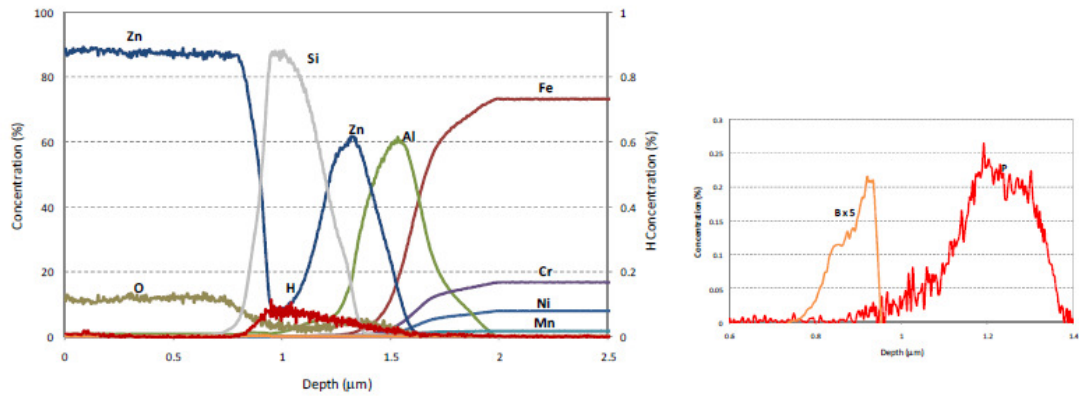


Figure 7

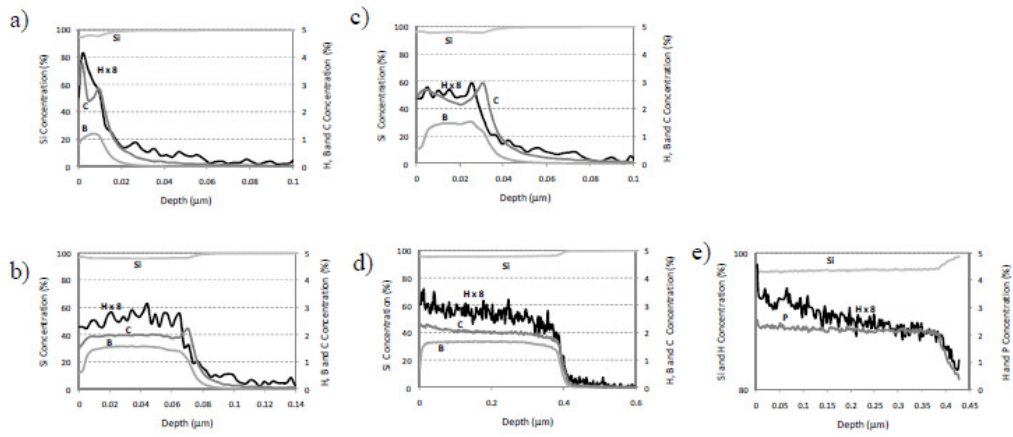
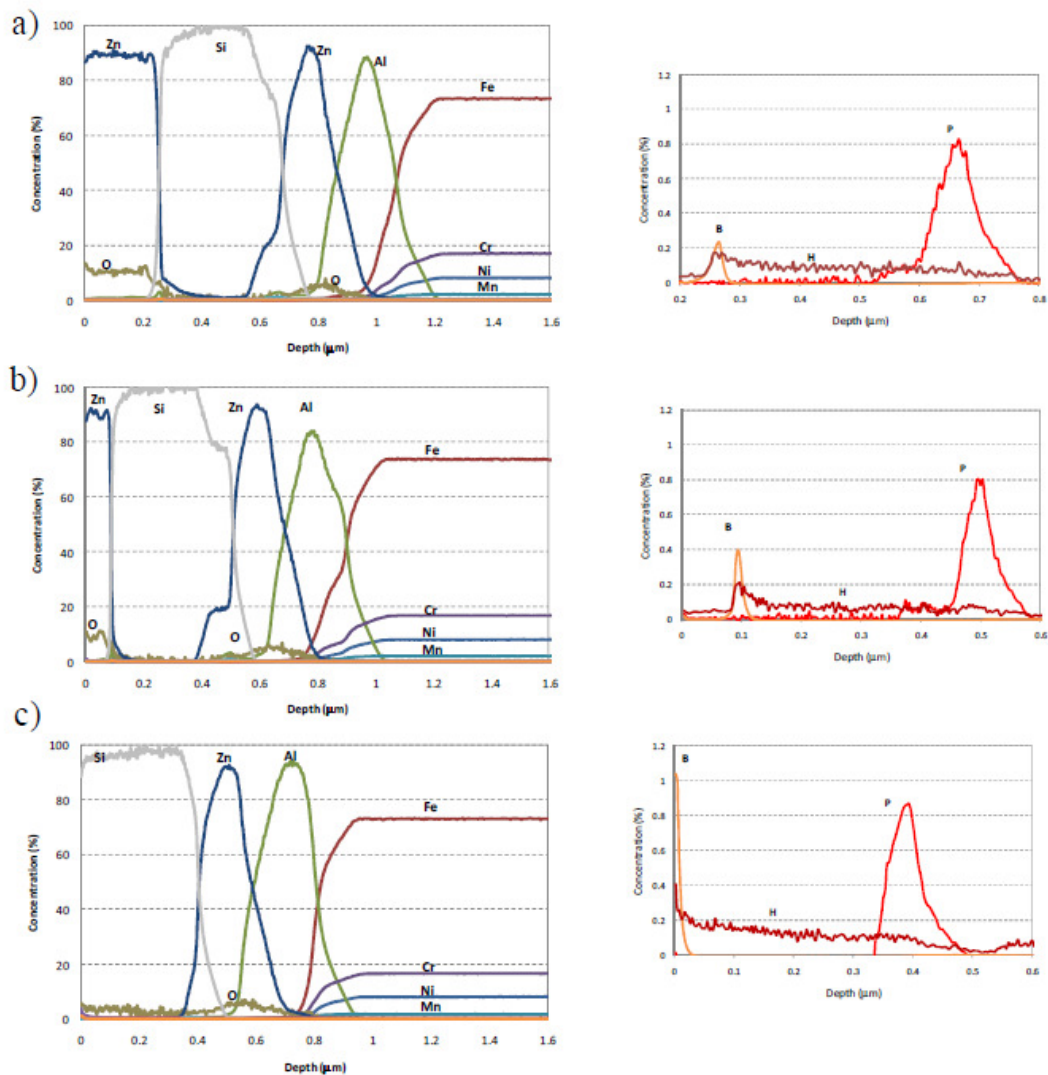


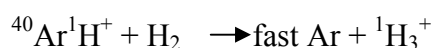
Figure 8



### D.3.5 Discusión de los Resultados.

Como se comentó anteriormente, no se encuentran trabajos sobre la influencia del efecto del H en rf-GD-MS en modo pulsado. Por lo tanto, la primera parte de este capítulo ha sido enfocada en la influencia del H de forma endógena y exógena (mezcla 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar) sobre los perfiles de los pulsos de los iones (iones/extracción en función del tiempo de pulso), utilizando muestras con o sin contenido en H. En todos los casos se ha considerado la región del *after-peak* entre los tiempos de 2 y 2,6 ms de los perfiles de los pulsos. La introducción del 0,2 % de H<sub>2</sub> con el Ar ha sido calculada a fin de simular el porcentaje de hidrógeno arrancado en una capa de a-Si:H durante un análisis.

En una primera fase, se estudió la influencia de las atmósferas de descarga de Ar y 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar sobre los perfiles de pulso de los iones <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> y <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, considerando muestras con H (capa de a-Si:H) y sin H ( oblea de Si – University wafer, EEUU). Se pudo observar como la forma de los perfiles de pulso así como la posición de sus máximos dependen del gas de descarga empleado y del ion considerado. Por ejemplo, para el ion <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, se pudo observar, para las dos muestras, como la mezcla de 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar permite aumentar su señal y desplaza de forma significativa el máximo del perfil del pulso hacia el final de la potencia aplicada (220-240 μs con Ar y 20-40 μs con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar después del final de aplicación de potencia en el pulso). Dicho desplazamiento se puede explicar de forma sencilla si consideramos la reacción más abajo (transfer de protón)<sup>9</sup>.



En una atmósfera de Ar, y considerando la capa de a-Si:H, las dos especies necesarias para obtener el ion <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup> no están inicialmente presentes y, como consecuencia, un mayor tiempo en la región del *after-peak* es necesario para formar, primero <sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup> y H<sub>2</sub> y luego <sup>1</sup>H<sub>3</sub><sup>+</sup>. Adicionalmente, se pudo observar como el H endógeno (arrancado de la muestra de a-Si:H) tiene una influencia casi nula, respecto al H exógeno, observándose desplazamientos muy pequeños de los máximos de los perfiles de pulso.

En una segunda fase, se estudió la influencia de las atmósferas de descarga de Ar y 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar sobre los perfiles de pulso de los iones <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>, <sup>11</sup>B<sup>+</sup> y <sup>31</sup>P<sup>+</sup>, considerando muestras con H (capas de a-Si:H dopadas tipo p y tipo n) y sin H ( oblea de Si, 13X-

8110L con 1,07 % de B - MBH Analytical Ltd., GB y un acero recubierto de NiP con 6% de P - Swerea-kimab AB, Suecia). Al igual que para los iones de los gases de descarga, no se ha observado que el H endógeno tenga una influencia sobre los perfiles de pulso de los iones  $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{11}\text{B}^+$  y  $^{31}\text{P}^+$ . Por ejemplo, para el  $^{28}\text{Si}^+$ , los máximos de los perfiles de pulso se encuentran en la misma posición (170  $\mu\text{s}$  después del final de la potencia aplicada en el pulso). Cuando el H se añade de forma exógena, se pudo observar como de nuevo los máximos de los perfiles de pulsos se mueven de forma significativa hacia el final de la potencia aplicada.

El rf-GD-TOFMS disponible en nuestro grupo tiene la capacidad de poder distinguir, para una misma masa, entre el ion del analito y el compuesto poliatómico (p.e.  $^{28}\text{Si}^+$  y  $^{14}\text{N}_2^+$ ) debido que se forman a diferentes posiciones temporales y espaciales. Se pudo observar que, al igual que con los elementos estudiados en los párrafos anteriores, la presencia de H endógeno no tiene prácticamente influencia sobre los perfiles de pulso de las interferencias poliatómicas. Non obstante, la introducción de H exógeno en la descarga provoca un desplazamiento notable hacia el final de la potencia aplicada (de 230-250  $\mu\text{s}$  con Ar a 30-50  $\mu\text{s}$  con 0,2 %  $\text{H}_2\text{-Ar}$ ). Una adecuada selección de los segmentos en la región del *after-peak* será entonces primordial para obtener señales de espectros de masas más intensos y libres de interferencias poliatómicas. Por ejemplo, en el caso del isotopo  $^{29}\text{Si}^+$  y de su interferencia  $^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$ , las zonas óptimas de los perfiles de pulso, tanto para la capa de a-Si:H como para la oblea de Si, se encuentran a 70  $\mu\text{s}$  y 170  $\mu\text{s}$  después del final de la potencia aplicada cuando se aplican descargas con Ar y con 0,2 %  $\text{H}_2\text{-Ar}$ , respectivamente. Cuando se trasladaron esas optimizaciones a los espectros de masas, se pudo comprobar que las señales de los diferentes elementos estaban bien resueltas y que las relaciones isotópicas  $^{28}\text{Si}^+ / ^{29}\text{Si}^+$  y  $^{28}\text{Si}^+ / ^{30}\text{Si}^+$  fueron respetadas. Finalmente, se evaluó la influencia del H endógeno (considerando la capa de a-Si:H) sobre la calidad de los espectros de masas. Se pudo observar que los segmentos óptimos (libres de interferencias) del perfil de pulso del *after-peak* son los mismos que para la muestra sin H (oblea de Si) lo cual permite decir que dicho tipo de H no tiene una influencia significativa sobre la selección de los segmentos.

Considerando las posiciones óptimas en los perfiles de pulso del *after-peak* para cada elemento, se representaron los perfiles cualitativos en profundidad de las capas

finas de a-Si:H tipo p y tipo n considerando descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar. Las señales de los elementos dopantes (P y B) están perfectamente resueltas con buenas resoluciones en profundidad. Se pudo observar como la introducción de H hace disminuir las velocidades de arrancado pasando, por ejemplo de 13 s a 20 s para la muestra de a-Si:H tipo p con descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar, respectivamente. En cuanto a las intensidades, se pudo observar como el H exógeno hace disminuir la señal del B, incrementa ligeramente la del P y con mayor fuerza la del Si.

Después de los estudios realizados por rf-GD-TOFMS en modo pulsado, la influencia del H endógeno y exógeno ha sido investigada mediante la técnica de rf-GD-OES en modo pulsado.

Como se describió en capítulos anteriores, en el caso de las descargas luminiscentes generadas en modo pulsado, a parte de la presión de Ar y la potencia de rf aplicada, la frecuencia de pulso, la anchura del pulso y el *duty cycle* son parámetros a optimizar. Para ello, inicialmente y considerando descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar, se estudió la influencia del parámetro de frecuencia de pulso sobre las intensidades de emisión de elementos presentes en muestras libres de H. Se pudo observar, para todas las frecuencias de pulso, como el H exógeno hace incrementar las intensidades de emisión del Si y del P mientras que hace disminuir la del B. Esos resultados confirman las tendencias obtenidas para el Si, B y P mediante rf-GD-TOFMS en modo pulsado.

A continuación, se estudió, a dos frecuencias, la influencia del parámetro de *duty cycle* sobre las intensidades de emisión del Si considerando una oblea de Si. Se pudo observar que, a frecuencia de pulso baja (1 KHz), las intensidades de emisión incrementan linealmente con el *duty cycle*. Sin embargo, a frecuencia de pulso alta (10 kHz), no se observó incremento de intensidad cuando el gas de descarga es Ar y apareció una estabilización de la intensidad para un *duty cycle* superior a 37,5 % cuando el gas de descarga es 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar. Parece entonces que la combinación de altas frecuencias de pulso y altos *duty cycle* sea contraproducente para realizar análisis, posiblemente debido a un tiempo insuficiente de evacuación de los átomos.

Finalmente, en las mismas condiciones de frecuencia de pulso y de *duty cycle*, se estudió la influencia del parámetro de frecuencia de pulso y de *duty cycle* sobre las velocidades de arrancado de dos muestras libres de H. Se pudo observar que aumenta



con la frecuencia de pulso y el *duty cycle* tanto con descargas de Ar como con descargas de 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar. Adicionalmente, se pudo observar, para una misma condición de frecuencia de pulso y de *duty cycle* con descargas de Ar y de 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar, como la presencia de H exógeno hace disminuir las velocidades de arrancado.

Por otro lado, se estudió, a una frecuencia de pulso seleccionada y considerando varias capas de a-Si:H intrínseca y dopada tipo p y tipo n, las influencias de diferentes *duty cycle* así como del H en forma endógena y exógena sobre las velocidades de arrancado. Se pudo observar que, de forma lógica, el incremento de *duty cycle* conlleva un aumento de las velocidades de arrancado. Similarmente a lo observado con las muestras libres de H, las velocidades de arrancado disminuyeron cuando el gas de descarga contenía H. Finalmente, se pudo observar, para todas las condiciones consideradas, como las velocidades de arrancado han sido similares entre las capas de a-Si:H y la oblea de Si, mostrando que el H endógeno no tiene una influencia destacable. Este dato confirma los estudios realizados por rf-GD-TOFMS en modo pulsado.

A la misma frecuencia de pulso y seleccionando el *duty cycle*, se estudió, a continuación, la influencia del H en forma exógena y endógena sobre las intensidades de emisión de los elementos que componen las capas de a-Si:H intrínseca y dopadas tipo p y tipo n así como sobre el sustrato de Si. Se pudo observar que la señal del Si del sustrato aumenta más que la de la capa cuando el gas de descarga es 0,2% H<sub>2</sub>-Ar. Esto se podría explicar por la mayor concentración en Si dentro de la oblea de Si. Bajo descarga de Ar, se pudo observar que la señal del Si de la capa es ligeramente superior al Si del sustrato. Eso se podría explicar por la presencia de H dentro de la capa de a-Si:H aunque se ha visto en los estudios anteriores como el H endógeno tenía una influencia muy relativa.

Finalmente, se representaron perfiles cualitativos en profundidad de las capas finas de a-Si:H tipo p considerando descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar. Las señales de los diferentes elementos están perfectamente resueltas con buenas resoluciones en profundidad. Se pudo observar como la introducción de H hace disminuir las velocidades de arrancado pasando, por ejemplo de 13 s a 20 s para la muestra de a-Si:H tipo p con descargas con Ar y con 0,2 % H<sub>2</sub>-Ar, respectivamente. En cuanto a las intensidades, se pudo observar como el H exógeno hace disminuir la señal del B (1,2 a 0,9 V) e incrementar notablemente a la del Si (1,2 a 3 V).

En el capítulo 1, se ha mostrado como las técnicas rf-GDs con detección óptica y de masa en modo pulsado permiten resolver de forma cualitativa y con buena resolución en profundidad capas individuales de a-Si:H así como una célula completa de capa fina basada en a-Si:H. En el capítulo 2, se ha demostrado, por un lado, como el modo de operación pulsado permite mejorar los parámetros de auto-absorción, de eficiencia y de intensidad de emisión considerando muestras metálicas. Por otro lado, se ha desarrollado un método de calibración multi-matriz que ha sido validado con la caracterización de muestras metálicas de espesores micrométricas y nanométricas. En la primera parte del capítulo 3 se ha estudiado la influencia del H mediante las técnicas de rf-GD-TOFMS y rf-GD-OES en modo pulsado. En ambas técnicas se ha podido observar que el H contenido en las capas de a-Si:H intrínseca y dopadas tipo p y tipo n tenía una menor influencia sobre las intensidades de emisión de los elementos.

De la misma forma que en el capítulo 2, se ha entonces podido considerar, en la segunda parte del capítulo 3, un algoritmo sencillo para realizar las rectas de calibración de los distintos elementos involucrados en las TFSC basadas en a-Si:H.

Se ha podido comprobar como las rectas de calibración obtenidas en este trabajo presentan una adecuada linealidad, siendo el cuadrado del coeficiente de correlación superior a 0,99 en la mayoría de ellas. Dicha linealidad vuelve a demostrar como el modo pulsado permite disminuir de forma significativa el fenómeno de auto-absorción. Por otro lado, las rectas de calibración del B, P y Si han sido construidas con algunos patrones que presentaban H. Se pudo observar como dicho H no perjudicaba la elaboración de las rectas de calibración, lo que está en acuerdo con los resultados obtenidos en la primera parte del capítulo 3. Las condiciones de frecuencia de pulso (10 kHz) y de *duty cycle* (25 %) han sido elegidas teniendo en cuenta los estudios realizados en la primera parte del capítulo 3. Los parámetros de presión de descarga y potencia rf aplicada han sido fijados respectivamente a 600 Pa y 110 W, correspondiendo a unos cráteres planos con paredes verticales.

Se cuantificaron TFSC basadas en a-Si:H sobre el sustrato de acero inoxidable. Se pudo observar resoluciones en profundidad satisfactorias para los diferentes elementos y se distinguió perfectamente las distintas partes del sistema fotovoltaico, incluso los elementos dopantes. Los resultados de concentraciones y espesores han mostrado valores según lo esperado. Sin embargo, los valores de concentración y

espesor de los elementos dopantes no han coincidido con lo esperado, pudiendo ser debido, durante el proceso de fabricación, a las condiciones de plasma o a fenómenos de difusión.

Para estudiar si los valores de concentración en dopantes se debe a condiciones no estables del plasma durante el proceso de elaboración de la TFSC, se han crecido capas de a-Si:H tipo p y tipo n con diferentes duraciones de proceso. Después del proceso de cuantificación, se obtuvieron excelentes resultados de espesor, coincidiendo perfectamente con los medidos por perfilometría mecánica. Por ejemplo, con un tiempo de 30 s de proceso, se cuantificó un espesor de p-a-Si:H de  $15\pm 2$  nm por rf-GD-OES y de  $13\pm 2$  nm. Los valores de concentración, entorno a 1,5 % para el B y 2 % para el P, son también muy próximos a los determinados por ICP-MS ( $1,5\pm 0,2$  % y  $2,2\pm 0,2$  %, respectivamente). Por otro lado, se puede apreciar como la concentración en H está también muy próxima a la teórica (0,4 % en peso) obteniéndose valores entorno a  $0,36\pm 0,03$  %).

Debido a la diferencia de concentración del B entre una capa individual de 30 s de tiempo de proceso y la misma capa dentro de una TFSC, se ha estudiado la influencia que podía tener el proceso de deposición de AZO. Para ello, se depositaron varios espesores de ZnO:Al. Tras la cuantificación se pudo observar como la concentración en B disminuye a medida que aumenta el espesor de AZO.

### D.3.6 Referencias.

- <sup>1</sup> A.J. McEvoy, T. Markvart, L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications, Capítulo IC-1, Second Editions, Eds Academic Press, USA, 2012
- <sup>2</sup> R. Schropp, M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modelling, materials and device technology*. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts (USA) 1998
- <sup>3</sup> I. Martin-Bragado, N. Zographos, Indirect boron diffusion in amorphous silicon modelled by kinetic Monte Carlo, *Solid-state electronics* 2011, **55**, 25-28.
- <sup>4</sup> T.F. Schulze, L. Korte, B. Rech, Impact of a-Si:H hydrogen depth profiles on passivation properties in a-Si:H/c-Si heterojunction, *Thin Solid Films*, 2012, **520**, 4439-4444.
- <sup>5</sup> R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, G.A. Langer, Depth profiling analysis of solar cells by secondary neutral mass spectrometry using conductive mesh, *Vacuum*, 2012, **86**, 721-723.
- <sup>6</sup> R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 494-505.
- <sup>7</sup> S.W. Schmitt, G. Gamez, V. Sivakov, M. Schubert, S.H. Christiansen, J. Michler, Chemical and optical characterisation of atomic layer deposition aluminium doped ZnO films for photovoltaics by glow discharge optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 822-827.
- <sup>8</sup> J. Pisonero, L. Lobo, N. Bordel, A. Tempez, A. Bensaoula, N. Badi, A. Sanz-Medel, Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**, 1352-1357.
- <sup>9</sup> A. Bogaerts, Computer simulations of argon-hydrogen Grimm-type glow discharges, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1476-1486.
- <sup>10</sup> A. Menendez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Effect of H<sub>2</sub>/Ar mixtures on the analysis of conducting and insulating materials by radiofrequency glow discharge mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 531-534.
- <sup>11</sup> A. Martin, A. Menendez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Modifying argon glow discharges by hydrogen addition: effects on analytical characteristics of optical emission and mass spectrometry detection modes, *Anal. Bional. Chem.*, 2007, **388**, 1573-1582.
- <sup>12</sup> T. Tanaka, M. Matsuno, J.C. Woo, H. Kawaguchi, Effect of hydrogen addition to the discharge gas in radio-frequency argon glow-discharge mass spectrometry for nonconducting samples, *Analytical sciences*, 1996, **12**, 591-595.

- <sup>13</sup> M. H. Brodsky, Manuel Cardona\*, and J. J. Cuomo, Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering, *Rev. B*, 1977, **16**, 3556–3571.
- <sup>14</sup> J.M. Ziman, Optical, electronic and structural properties, in: R. Schropp, M. Zeman, Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modelling, materials and device technology, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1998, pp. 45-47.
- <sup>15</sup> H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, S. Kalbitzer, Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon, *Phys stat sol (b)*, 1980, **100**, 43-56.
- <sup>16</sup> Z. Remes, M. Vanecek, P. Torres, U. Kroll, A.H. Mahan, R.S. Crandall, Optical determination of the mass density of amorphous and microcrystalline silicon layers with different hydrogen contents, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **227-230**, 876-879.
- <sup>17</sup> A. Bogaerts, The afterglow mystery of pulsed glow discharges and the role of dissociative electron-ion recombination, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 502-512.
- <sup>18</sup> Ph. Belenguer, M. Ganciu, Ph. Guillot and Th. Nelis, Pulsed glow discharges for analytical applications, *Spectrochim. Acta Part B* 2009, **64**, 623-641.

## **E. CONCLUSIONES**

Las principales conclusiones derivadas de la presente Tesis Doctoral pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Los perfiles cualitativos obtenidos por rf-GD-OES y rf-GD-TOFMS en modo continuo y pulsado demuestran que las rf-GDs permiten identificar cada una de las capas que componen una TFSC basada en a-Si:H con una buena resolución en profundidad. Se distinguen perfectamente los contactos trasero (Al y ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y delantero (ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) así como las tres capas nanométricas que forman la unión de a-Si:H. Además, es posible identificar los elementos dopantes (B, C y P) así como el H presentes en dicha unión con una buena sensibilidad.

- Se demostró las ventajas del modo pulsado frente al continuo, en términos de intensidades de emisión, eficiencias de emisión, resoluciones en profundidad y fenómeno de auto-absorción. Respecto a las intensidades y eficiencias de emisión, se obtuvo, para una misma potencia de rf media (p.e. 25 W en modo continuo y 50 W en modo pulsado al *duty cycle* de 50 %) y sin detector de discriminación temporal, una mejoría superior al 25 % cuando se empleó la rf-GD-OES en el modo de operación pulsado. Es de reseñar que dichos resultados han sido conseguido, además, con unas velocidades de arrancado más bajas lo que abre la puerta al análisis de muestras delicadas. En cuanto al factor de resolución en profundidad se pudo observar, para las células TFSC basadas en a-Si:H, como el aumento de la potencia rf enviada en modo pulsado proporcionaba mejores RPR, lo cual se tradujo por una mejor definición de los perfiles de los elementos. Finalmente, el modo pulsado permitió disminuir el parámetro de auto-absorción para las líneas de emisión resonantes. Se obtuvieron rectas de calibración lineales y, por consecuencia, cuantificaciones más exactas. En comparación, para algunas líneas de emisión, unos ajustes polinomiales han sido más apropiados en modo continuo, lo que muestra el gran potencial del modo pulsado.

- El análisis de muestras de a-Si:H demostró como la rf-GD-OES (al contrario de técnicas de análisis tradicional de TFSC) permite discriminar pequeñas variaciones de concentraciones en dopantes así como mostrar la distribución de los elementos dentro de las capas de a-Si:H. Además, se pudo establecer una relación

directa de los resultados obtenidos por rf-GD-OES con las variaciones de conductividad eléctrica observadas, mostrando que elemento dopante tenía mayor peso en dichos cambios. Por tanto, se demostró que la rf-GD-OES podía servir de técnica complementaria para los estudios de mejora de TFSC basadas en a-Si:H.

- Una primera cuantificación de diferentes recubrimientos metálicos ha sido propuesta, por rf-GD-OES en modo pulsado, a través de un modelo de calibración multi-matriz sencillo y considerando condiciones de arrancado de 600 Pa, 50 W, 1000 Hz y *duty cycle* del 50 %. Dicho método se validó de manera exitosa tras la cuantificación de un acero galvanizado y un *galvanneal* empleados en un estudio previo intercomparativo. Se comprobó como, además de obtener valores correctos de composición y de espesor, las desviaciones estándar eran muchos menores (respecto al modo continuo), lo que permite obtener resultados más precisos que los tradicionalmente determinados a partir de descargas luminiscentes generadas por fuentes continuas. Finalmente, se comprobó la viabilidad del método de cuantificación analizando muestras compuestas por recubrimientos metálicos de espesores nanométricos puros y aleados, obteniendo, de nuevo, resultados satisfactorios.

- Las capas de a-Si:H contienen aproximadamente un 10 % atómico de H, el cual puede perjudicar la cuantificación de TFSC basadas en a-Si:H mediante rf-GDs. Se demostró que, mediante uso de rf-GD-TOFMS en modo pulsado, la presencia de H endógeno (atómico) no tiene prácticamente influencia, en la región del *after-peak*, sobre los perfiles de pulso de los iones del gas de descarga, de los iones de los elementos así como de las interferencias poliatómicas. Por el contrario, la introducción de H exógeno (molecular) en la descarga provoca, para todos los iones, un desplazamiento notable de los máximos de los perfiles de pulso en la región del *after-peak* hacia el final de la potencia aplicada. Una adecuada selección de los segmentos en la región del *after-peak* será entonces primordial para obtener señales de espectros de masas más intensos y libres de interferencias poliatómicas. Por otro lado, se determinó que el H exógeno hace disminuir la señal del B, incrementa ligeramente la del P y con mayor fuerza la del Si.



- Mediante uso de la rf-GD-OES en modo pulsado se demostró, confirmando las tendencias de la rf-GD-TOFMS en modo pulsado que el H exógeno incrementa las intensidades de emisión del Si y del P mientras que hace disminuir la del B para todas las frecuencias de pulso consideradas. En cuanto al parámetro de *duty cycle* se pudo observar que, a frecuencia de pulso baja (1 KHz), las intensidades de emisión incrementan linealmente. Sin embargo, a frecuencia de pulso alta (10 kHz), no se observó incremento de intensidad cuando el gas de descarga es Ar y apareció una estabilización de la intensidad para un *duty cycle* superior a 37,5% cuando el gas de descarga es 0,2% H<sub>2</sub>-Ar. Parece entonces que la combinación de altas frecuencias de pulso y altos *duty cycle* sea contraproducente para realizar análisis. Por otro lado, se ha demostrado como el H endógeno no tenía influencia sobre las velocidades de arrancado, siendo estas similares entre las capas de a-Si:H y la oblea de Si. Sin embargo, parecer ser que el H endógeno tenga una ligera influencia sobre la intensidad de emisión del Si, siendo esta la misma entre la capa de a-Si:H y la oblea de Si.

- Finalmente, se ha desarrollado un método de calibración multi-matriz para la cuantificación de uniones dopadas de a-Si:H así como de TFSC basadas en a-Si:H. La recta de calibración del H ha sido elaborada a partir de patrones “propios” de a-Si:H debido a la escasez de patrones certificados con H. Las rectas de calibración del B y P han combinado patrones certificados y “propios” (a-Si:H dopadas). Es de reseñar que en dichas rectas el cuadrado del coeficiente de correlación es superior a 0,99 por lo que se puede confirmar que el H endógeno de las capas de a-Si:H tiene una menor influencia sobre el proceso de arrancado por rf-GDs en modo pulsado. En cuanto a los procesos de cuantificación en profundidad, las capas individuales de a-Si:H dopadas tipo p y tipo n han sido perfectamente resueltas tanto para las concentraciones como para los espesores. Sin embargo, dichos resultados no han sido tan perfectos para una TFSC basada en a-Si:H, observándose señales de elementos más anchos y con menor concentración. Dicho fenómeno se reduce drásticamente si se elimina la capa de 950 nm de AZO externa lo cual, y a pesar de haber obtenido cráteres con forma plana, podría achacarse a una falta de optimización en las condiciones de arrancado.