



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Infiltración de silicio poroso con nuevos materiales para su  
uso en celdas solares de tercera generación**

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Maestra en Ciencia e Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A:

**PAMELA ELIZABETH JIMÉNEZ CRUZ**

**TUTOR PRINCIPAL**

Dr. Guillermo Santana Rodríguez  
Instituto de Investigaciones en Materiales

**COMITÉ TUTOR**

Dra. Ma. Beatriz de la Mora Mojica  
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Dra. Angélica Estrella Ramos Peña  
Instituto de Investigaciones en Materiales



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

PROFESORES

**PRESIDENTE:** Dra. María Pilar Ortega Bernal (FQ)

**PRIMER VOCAL:** Dr. Guillermo Santana Rodríguez (IIM)

**SECRETARIO:** Dra. Monserrat Bizarro Sordo (IIM)

**SEGUNDO VOCAL:** Dr. Juan Carlos Cheang Wong (IF)

**TERCER VOCAL:** Dra. Rosalba Castañeda Guzmán (ICAT)

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Investigaciones en Materiales  
Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad  
Laboratorio de Materiales AVanzados para Energías Renovables (MAVER)  
Ciudad Universitaria  
Universidad Nacional Autónoma de México

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

**SUSTENTANTE:**

Pamela Elizabeth Jiménez Cruz

---

## DEDICATORIA

---

---

**Dedico este trabajo de investigación a todos y todas las trabajadoras de la educación, a todos y todas las estudiantes, quiénes han luchado y continúan luchando porque la educación en mi país continúe siendo pública, científica y popular.**

---

## AGRADECIMIENTOS

---

---

*Este proyecto de tesis se desarrollo gracias al apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, DGAPA UNAM PAPIIT: IN107017 y a la beca otorgada por CONACyT: CVU 779000.*

### **Agradecimientos especiales**

Quiero comenzar agradeciendo al pueblo trabajador de México porque gracias a éste me fue posible realizar mis estudios de posgrado a nivel maestría de forma pública, percibiendo una beca que me permitió mantenerme y dedicarme tiempo completo al presente trabajo.

Agradezco también a mi padre Ismael Jiménez y a mi madre Elizabeth Cruz por su apoyo moral y económico. Ustedes fueron quienes desde un inicio me guiaron por el camino del conocimiento que a estas alturas de mi vida sigo encontrando tan necesario como placentero. Les amo mucho.

Agradezco a mis hermanos Uli y Anton por su tierna y cálida compañía. Uli gracias por tu bella contribución a mi trabajo, Anton gracias por tu inefable amor. Les amo.

Agradezco también a mi compañero, amigo, amante (bajo su acepción más general que refiere a aquella persona con la que compartes amor) y colega Esteban por su total apoyo, comprensión, amor y cuidados. A tu lado comenzó esta aventura y aunque ahora que concluye estamos descubriéndonos bajo nuevas formas de relacionarnos, quiero que sepas que no dejas de ser importante en mi vida. Te amo Steve.

Agradezco a la familia Jiménez por sembrar constantemente en mí, inquietudes de transformarme y transformar el mundo; gracias a ustedes se mantiene viva y firme la esperanza de que con nuestra lucha personal y colectiva el mundo podrá ser mejor, más justo, menos violento. He aprendido junto a ustedes a vivir alegre y sanamente, siempre viendo por el bienestar de todos y todas quienes me rodean. Sepan que estoy aquí por y para ustedes. Les amo.

Agradezco a la familia Cruz, en particular a mi abuelita Rafaela, a mi madrina Lourdes, a mi prima Lulú y su hermosa familia por todos los cuidados y amor que me han brindado. Sepan que el amor es recíproco.

Agradezco también a la familia Olvera Magaña porque me cobijaron y me hicieron sentir parte de su familia durante todo este tiempo.

Agradezco al Dr. Santana por abrirme las puertas de su laboratorio y por confiarme el trabajo que se cristaliza en esta tesis guiada por él. De igual manera, agradezco al Dr. Ateet Dutt por la retroalimentación sobre mi trabajo en los seminarios del grupo de investigación.

Agradezco también a la Dra. Bety porque con singular alegría y paciencia me supo guiar por las sendas intrincadas de la investigación. Asimismo agradezco a

los integrantes del seminario que hemos conformado con usted, sepa que es un espacio donde aprendo felizmente. De igual forma, agradezco a la Dra. Estrella por sus contribuciones al presente trabajo.

Agradezco por igual a mis sinodales por sus importantes contribuciones hechas al trabajo y porque se dieron tiempo para revisar a detalle mi tesis. Gracias Dr. Cheang, Dra. Bizarro, Dra. Ortega y Dra. Castañeda.

Agradezco también a los y las investigadoras que conformaron el comité académico 2017-2018 con quienes compartí en las plenarios tanto calurosas discusiones como gratas noticias. Asimismo, agradezco a las secretarias porque su trabajo es fundamental para que se dé un buen desarrollo de las actividades del posgrado.

Asimismo agradezco a los técnicos académicos Josué E. Romero (IIM), Samuel Tehuacanero por las imágenes obtenidas en microscopía electrónica, a la técnica académica Selene Islas por su apoyo en el LUCE (ICAT) y al técnico académico Carlos Ramos del IIM.

Quiero resaltar que todo lo trabajado y reportado en esta tesis no se hubiera podido realizar si mis compañeros de laboratorio no hubieran tenido a bien en compartir conmigo parte de sus conocimientos sobre los equipos, técnicas de análisis, etc. Por lo anterior y por amenizar mi estancia en el laboratorio, muchas gracias Jenny, Javit (Javito), Amauri, Karina, Aldo, Andrés (Braulio), Memo, Asael, Juan David, Paco, Elis, Alan, Héctor y de manera especial quiero agradecer por su atenta, cálida e incansable compañía a mi equipo ganador conformado por Miguel (Mike) y Pedro (Pedrinski). A pesar de que el tiempo compartido con cada uno de ustedes no fue el mismo, sepan que les quiero a todos y todas y que en la medida de mis posibilidades procuraré nuestro vínculo para que perdure porque ustedes son de esas personas que uno es afortunado cuando se les mantiene cerca.

No sería justa sino agradezco también a aquellas personas que compartieron tan cercanamente conmigo y en diversos momentos, la preocupación, a veces frustración, pero también la alegría y orgullo de haber cursado la maestría en el Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales (PCeIM). Muchas gracias Alberto (Beto Betun), Miguel, David, Sergio, Ricardo, Cyndi, Juan Pablo, Benito, Topacio, Rosi Ani, Raúl por su compañerismo en las aulas, es allí también donde se puede conocer la solidaridad y fraternidad. Especialmente agradezco a mis dos queridos amigos Marco y Manuel, su apoyo y confianza en mí fueron y

continúan siendo de suma importancia. Les quiero y extraño mucho. Espero que aunque el camino que cada uno tome sea diferente, sigamos manteniendo el contacto y amistad.

Agradezco también a Gaby, Óscar, David y Lili porque principalmente con ellos compartí trabajo político desde la academia. No obstante, también agradezco a todos y todas las estudiantes del PCeIM que respondieron en algún momento al llamado de organización estudiantil que se realizó desde la figura de representación estudiantil ante el comité académico. Espero que las experiencias compartidas sirvan para que de aquí en adelante sepamos que organizados y unidos somos una gran fuerza que puede transformar y mejorar nuestras condiciones de estudiantes becarios.

En mi paso por este posgrado conocí a personas que como diría el cantante Silvio Rodríguez son imprescindibles porque con amor y constancia muestran ejemplarmente el camino que debe seguirse en la organización estudiantil.

Aprendí y espero seguir aprendiendo de ustedes camaradas. Es por ello que les agradezco Eduardo, Tere, Ernesto, Laura, Eli, Gabriel.

Continúo con el agradecimiento hacia mis compañeros y compañeras de la OPC-Cleta, siguen siendo para mí fuente de inspiración, gracias Mary, Violeta, Meche, Luz, Luis, Sira, José Alfredo, Lidka, Metztli y Martín. También me permito agradecer en este mismo punto a Vate (mi negra querida), a Arturo, Omar y Octavio quienes en todo momento han sido maestros para mí.

Finalmente y no por ello menos importante, agradezco a mis cómplices actuales, a mis amadas amigas Erika, Metztli y Ana con quienes me he reencontrado en este punto de la vida y a quienes no pienso volver a soltar nunca más. Su presencia en mi vida me resulta fresca y dulce. Las amo bellas mujeres.



---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

<b>1. Resumen</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b> . . . . .	<b>2</b>
2.1. Necesidades energéticas en la modernidad . . . . .	2
2.2. Tecnología fotovoltaica . . . . .	3
<b>3. Objetivos e hipótesis</b> . . . . .	<b>5</b>
3.1. Objetivos . . . . .	5
3.1.1. <b>General</b> . . . . .	5
3.1.2. <b>Particulares</b> . . . . .	5
3.2. Hipótesis . . . . .	6
<b>4. Marco teórico</b> . . . . .	<b>7</b>
4.1. Semiconductores. . . . .	7
4.1.1. Dopaje en los semiconductores. . . . .	9
4.2. Dispositivos fotovoltaicos . . . . .	11
4.2.1. Unión p-n . . . . .	11
4.2.2. Efecto fotovoltaico . . . . .	14
4.3. Silicio como base de la tecnología de sistemas fotovoltaicos. . . . .	15
4.3.1. Estructura cristalina del silicio. . . . .	18
4.3.2. Propiedades electrónicas. . . . .	18
4.4. Silicio poroso . . . . .	20
4.4.1. Métodos de síntesis de Si-P . . . . .	21
4.4.2. Importancia del proceso de secado en la obtención de Si-P . . . . .	23
4.5. Propiedades del silicio poroso . . . . .	24
4.5.1. Caracterización del Si-P mediante fotoluminiscencia (PL) . . . . .	25
4.6. El Si-P en estructuras fotovoltaicas . . . . .	30

<b>5. Antecedentes</b> . . . . .	<b>32</b>
5.1. Antecedentes . . . . .	32
5.1.1. Celdas solares de tercera generación . . . . .	32
5.1.2. Si-P como capa anti-reflejante (ARC) . . . . .	34
5.1.3. Si-P como emisor en un dispositivo fotovoltaico . . . . .	40
<b>6. Procedimiento experimental</b> . . . . .	<b>44</b>
6.1. Equipos, técnicas de caracterización y materiales empleados. . . . .	44
6.1.1. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) . . . . .	44
6.1.2. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR) . . . . .	44
6.1.3. Caracterización mediante fotoluminiscencia . . . . .	45
6.1.4. Reactivos ocupados en la síntesis de Si-P . . . . .	45
6.2. Síntesis de silicio poroso . . . . .	46
6.2.1. Evaporación de aluminio (aluminizado) sobre silicio cristalino dopado tipo-p . . . . .	46
6.2.2. Tratamiento térmico de los sustratos previamente aluminizados . . . . .	48
6.2.3. Proceso de anodizado . . . . .	49
6.3. Impurificación con fosfina ( $PH_3$ ) del Si-P mediante PECVD . . . . .	51
6.4. Impurificación con ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) del Si-P mediante difusión. . . . .	52
6.5. Depósito de una capa delgada de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) mediante sputtering . . . . .	53
<b>7. Resultados y discusión</b> . . . . .	<b>55</b>
7.1. Síntesis de silicio poroso. . . . .	55
7.1.1. Caracterización de la geometría y morfología del silicio poroso obtenido. . . . .	56
7.1.2. Composición química del silicio poroso. . . . .	63
7.1.3. Fotoluminiscencia del silicio poroso obtenido. . . . .	66
7.2. Impurificación del silicio poroso sintetizado mediante PECVD . . . . .	71
7.2.1. Fotoluminiscencia del Si-P impurificado mediante PECVD . . . . .	72
7.2.2. Morfología del Si-P impurificado mediante PECVD. . . . .	79
7.2.3. Composición química del Si-P impurificado . . . . .	82

7.2.4.	Voltaje a circuito abierto de Si-P sintetizado e impurificado mediante PECVD. . . . .	91
7.3.	Impurificación del silicio poroso sintetizado mediante difusión térmica de ácido ortofosfórico. . . . .	94
7.3.1.	Fotoluminiscencia de Si-P impurificado mediante difusión térmica de $H_3PO_4$ . . . . .	97
7.3.2.	Voltaje a circuito abierto de las muestras impurificadas mediante difusión térmica . . . . .	103
7.3.3.	Correlación entre las densidades de corriente eléctrica empleadas en la síntesis y la longitud máxima obtenida en los espectros PL de las muestras de Si-P sintetizadas e impurificadas mediante difusión térmica. . . . .	105
<b>8.</b>	<b>Conclusiones . . . . .</b>	<b>107</b>
	<b>Referencias bibliográficas . . . . .</b>	<b>109</b>
	<b>Lista de Símbolos . . . . .</b>	<b>114</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

2.1. Instalación acumulativa de sistemas fotovoltaicos a nivel mundial en 2015 . . . . .	3
4.1. Unión p-n y el símbolo que representa un diodo . . . . .	12
4.2. Comportamiento no lineal I-V que presenta un diodo . . . . .	13
4.3. Zona de carga espacial . . . . .	14
4.4. Diagrama de bandas de energía de la unión p-n . . . . .	14
4.5. Cortes del Si-c que denotan su orientación cristalográfica y el tipo de dopaje . . . . .	17
4.6. Estructura cristalina tipo diamante . . . . .	18
4.7. Estructura de bandas típica de un semiconductor de ancho de banda prohibida indirecta con estructura cristalina tipo diamante . . . . .	19
4.8. Silicio poroso sintetizado a baja densidad de corriente eléctrica .	20
4.9. Celda de teflón donde se sintetiza Si-P . . . . .	21
4.10. Imágenes SEM vista frontal y transversal de Si-P con diferente diámetro de poro. . . . .	25
4.11. Espectros de PL del Si-P al ser iluminados con una lámpara de tungsteno después de la anodización . . . . .	29
5.1. Mecanismos que propician la pérdida de potencia en una celda solar	33
5.2. Imagen obtenida en AFM de la celda solar (a) sin Si-P, (b) con Si-P y (c) imagen SEM frontal del Si-P . . . . .	35
5.3. A) Curva J-V característica tras iluminar con una fuente AM 1.5 antes y después de la formación de Si-P de la celda solar; B) Curva I-V en oscuridad antes y después de la formación de Si-P de la celda solar. . . . .	36

5.4.	Ilustración esquemática de las celdas solares con capas de Si-P formadas sobre (a) sustratos cristalinos tipo-n y orientaciones cristalográficas (100) y (111); sobre (b) sustratos cristalinos tipo-p y orientaciones cristalográficas (100) y (111). . . . .	38
5.5.	Mediciones I-V de las celdas solares basadas en el empleo de capas de Si-P formadas sobre sustratos tipo-n (100) y (111) y sustratos tipo-p (100) y (111) comparadas con una celda solar fabricada sin la capa de Si-P. . . . .	39
5.6.	Curvas I-V de las celdas solares basadas en el empleo de capas de Si-P formadas sobre sustratos tipo-n (100) y (111) y sustratos tipo-p (100) y (111) comparadas con una celda solar fabricada sin la capa de Si-P. . . . .	40
5.7.	Esquema del Si-P emisor de la celda solar de Si-c . . . . .	42
5.8.	a)Curvas I-V de las celdas solares; b) Curvas de eficiencia cuántica de las celdas solares . . . . .	42
6.1.	Celda de teflón empleada para la síntesis de silicio poroso . . . . .	47
7.1.	Imágenes de silicio poroso sintetizado bajo tres diferentes densidades de corriente eléctrica . . . . .	56
7.2.	Imagen frontal SEM de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=12 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	58
7.3.	Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=12 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	58
7.4.	Imagen frontal SEM de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=30 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	59
7.5.	Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=30 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	59
7.6.	Imagen frontal SEM de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=50 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	60
7.7.	Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=50 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	60
7.8.	Imagen SEM de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=12 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	62
7.9.	Imagen SEM de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=30 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	62

7.10. Imagen SEM de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica $J=50 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	63
7.11. Mecanismo propuesto por [Blackwood and Zhang, 2003], para la síntesis de silicio poroso . . . . .	64
7.12. Espectro de infrarrojo de silicio poroso sintetizado bajo tres diferentes densidades de corriente eléctrica . . . . .	65
7.13. Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a $J=12 \text{ mA/cm}^2$	67
7.14. Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a $J=30 \text{ mA/cm}^2$	67
7.15. Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a $J=50 \text{ mA/cm}^2$	68
7.16. Espectros de fotoluminiscencia normalizados de Si-P sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica . . . . .	69
7.17. Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica . . . . .	71
7.18. Esquema del silicio poroso impurificado . . . . .	72
7.19. Si-P impurificado sin tratamiento de plasma (m1) . . . . .	73
7.20. Si-P impurificado con tratamiento de plasma (m3) . . . . .	73
7.21. Espectro de PL normalizado de Si-P impurificado con tratamiento de plasma (m3) . . . . .	75
7.22. Si-P sintetizado a $J=12 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD	76
7.23. Si-P sintetizado a $J=30 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD	76
7.24. Si-P sintetizado a $J=50 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD	77
7.25. muestras de Si-P sintetizadas a $J=50 \text{ mA/cm}^2$ e impurificadas mediante PECVD . . . . .	78
7.26. Imagen SEM (x100,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a $J=12 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD . .	80
7.27. Imagen SEM (x100,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a $J=30 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD . .	80
7.28. Imagen SEM (x60,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a $J=50 \text{ mA/cm}^2$ e impurificado mediante PECVD . .	81
7.29. Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=12 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	83
7.30. Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=30 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	84
7.31. Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=50 \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	84

7.32. Espectros de IR acotados entre 2500-2000 $cm^{-1}$ de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=12 mA/cm^2$ . . . .	85
7.33. Espectros de IR acotados entre 2500-2000 $cm^{-1}$ de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=30 mA/cm^2$ . . . .	86
7.34. Espectros de IR acotados entre 2500-2000 $cm^{-1}$ de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a $J=50 mA/cm^2$ . . . .	86
7.35. EDS de Si-P (mb1) sintetizado a $J=12 mA/cm^2$ . . . . .	88
7.36. EDS de Si-P (mb1) sintetizado a $J=12 mA/cm^2$ e impurificado mediante PECVD. . . . .	89
7.37. EDS de Si-P (mm1) sintetizado a $J=30 mA/cm^2$ . . . . .	89
7.38. EDS de Si-P (mm1) sintetizado a $J=30 mA/cm^2$ e impurificado mediante PECVD. . . . .	90
7.39. EDS de Si-P (ma1) sintetizado a $J=50 mA/cm^2$ . . . . .	90
7.40. EDS de Si-P (ma1) sintetizado a $J=50 mA/cm^2$ e impurificado mediante PECVD. . . . .	91
7.41. Esquema de Si-P impurificado mediante PECVD con capa AZO . . .	93
7.42. Esquema de Si-P impurificado mediante difusión térmica con capa de nitruro de silicio y con capa AZO . . . . .	95
7.43. Imágenes obtenidas con microscopio óptico de muestras impurificadas mediante difusión térmica de $H_3PO_4$ . . . . .	96
7.44. Espectro PL de Si-P (mb3) sintetizado a $J=12 mA/cm^2$ e impurificado mediante difusión térmica. . . . .	99
7.45. Espectro PL de Si-P (mb4) sintetizado a $J=12 mA/cm^2$ e impurificado mediante difusión térmica. . . . .	100
7.46. Espectro PL de Si-P (mm4, mm5) sintetizado a $J=30 mA/cm^2$ e impurificado mediante difusión térmica. . . . .	101
7.47. Espectro PL de Si-P (ma4, ma5) sintetizado a $J=50 mA/cm^2$ e impurificado mediante difusión térmica. . . . .	102
7.48. Correlación de longitudes máximas de emisión obtenidas en los espectros PL del Si-P impurificado mediante difusión térmica con la densidad de corriente eléctrica empleada para su síntesis . . . . .	106

---

## TABLAS

---

---

4.1. Clasificación de los materiales según su conductividad a T ambiente.	7
4.2. Clasificación de los materiales según su $E_g$ .	8
4.3. Diferencias entre los dos tipos de dopaje	9
4.4. Métodos empleados para la obtención de Si-c	17
4.5. Parámetros que varían en la síntesis de Si-P	23
4.6. Efecto de los parámetros de anodización en la síntesis de Si-P	23
4.7. Clasificación del silicio poroso según el tamaño del diámetro de poro	25
6.1. Condiciones empleadas de intensidad de corriente eléctrica y tiempo de ataque durante el anodizado	50
6.2. Condiciones empleadas en el tratamiento de plasma y la impurificación.	52
7.1. Etiquetado de las muestras	55
7.2. Espesores de la capa de Si-P sintetizado bajo diferentes densidades de corriente eléctrica	61
7.3. Espectros de infrarrojo de silicio poroso sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica	66
7.4. Longitudes máximas de emisión de espectros PL del Si-P impurificado	78
7.5. Voltaje ( $V_{oc}$ ) a circuito abierto del Si-P impurificado mediante PECVD.	92
7.6. Longitud de onda máxima de emisión ( $\lambda_{max}$ ) de muestras de Si-P sintetizadas con $J=30 \text{ mA/cm}^2$ e impurificadas mediante difusión térmica.	101
7.7. Longitud de onda máxima de emisión ( $\lambda_{max}$ ) de muestras de Si-P sintetizadas con $J=50 \text{ mA/cm}^2$ e impurificadas mediante difusión térmica.	102
7.8. Voltaje ( $V_{oc}$ ) a circuito abierto del Si-P impurificado mediante difusión térmica del ácido ortofosfórico.	104



## RESUMEN

---

---

Se sintetizó silicio poroso mediante el ataque electroquímico a obleas de Si-c dopadas con boro, tipo-p, variando la densidad de corriente empleada (J): 12, 30 y  $50 \text{ mA/cm}^2$  y usando como electrolito ácido fluorhídrico disuelto en etanol a fin de obtener con este material una unión P-N que pueda ser empleada en dispositivos fotovoltaicos. Una vez sintetizado el silicio poroso se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), fotoluminiscencia (PL) y espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (IR).

Se ocuparon tres condiciones diferentes de J a fin de variar el diámetro promedio de poro obtenido y determinar qué condición es la idónea para impurificar tipo-n dicho material y lograr la unión p-n.

Una vez sintetizado el silicio poroso, se impurificó tipo-n empleando dos técnicas diferentes: depósito químico en fase vapor asistido por plasma y, difusión térmica de ácido ortofosfórico. Una vez impurificadas las muestras, se caracterizaron mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), PL, IR, y SEM.

De las series de Si-P que se sintetizaron, a dos de ellas se les depositó una capa de nitruro de silicio con la finalidad de medir su voltaje a circuito abierto; los valores obtenidos demuestran que es viable obtener una unión p-n de Si-c y silicio poroso impurificado por los métodos propuestos, con potenciales aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

---

## INTRODUCCIÓN

---

### 2.1. Necesidades energéticas en la modernidad

El incremento desmesurado de la población a nivel mundial y el tipo de vida moderna (consumista) que ésta tiene, exige por un lado una mayor explotación de los recursos naturales para cubrir tanto sus demandas energéticas como la satisfacción de sus necesidades básicas (alimento, vestido, vivienda, ocio) y, por el otro exige que la tendencia de implementar a nivel mundial el uso de energías renovables vaya en aumento, toda vez que las problemáticas sociales-ecológicas-económicas-políticas debido a lo primero continúan agravándose.

Por lo tanto, la ciencia, desde las diversas ramas con las que cuenta, desde hace unas décadas atrás ha comenzado con el desarrollo de tecnología para la implementación de fuentes de energía renovables. En específico, el interés por la captación de la energía solar mediante paneles solares que produzcan electricidad es considerado como uno de los mercados más prometedores en el campo de las energías renovables.

Se reporta que durante el periodo comprendido entre el 2000 y 2015, la tasa de crecimiento de las instalaciones fotovoltaicas a nivel mundial fue del 41 %. Al respecto de dicho crecimiento se observa en la figura 2.1 que Europa contribuyó en el año 2015 con un 40 % de instalaciones, no obstante China se erige como el país con mayor capacidad de sistemas fotovoltaicos instalados, siguiéndole Alemania [Sampaio and González, 2017].

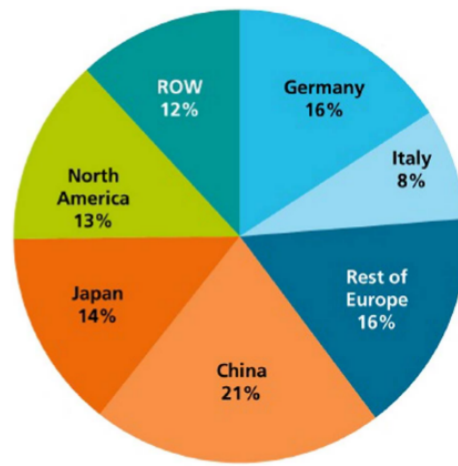


Figura 2.1: Instalación acumulativa de sistemas fotovoltaicos a nivel mundial en 2015 [Sampaio and González, 2017]

## 2.2. Tecnología fotovoltaica

La conversión de la radiación solar en energía eléctrica es posible gracias al efecto fotovoltaico, el cual se presenta en los semiconductores. El semiconductor más comúnmente usado es el silicio.

Si se comparan las fuentes convencionales de energía, por ejemplo los combustibles fósiles, con la tecnología fotovoltaica podemos encontrar que ésta última presenta ventajas como que su empleo no contribuye al cambio climático, contaminación del aire, lluvia ácida, etc.

La tecnología de celdas fotovoltaicas está clasificada en tres generaciones [Sampaio and González, 2017]:

- 1) Primera generación: emplea la tecnología del Si-c (silicio cristalino) en sus dos formas, monocristalino y policristalino.
- 2) Segunda generación: está basada en la tecnología de películas delgadas y se pueden incluir los materiales como el silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y selenuro de indio cobre (CIS).
- 3) Tercera generación: incluye la tecnología de emplear sistemas fotovoltaicos

orgánicos y las celdas denominadas tandem. Las celdas solares que pertenecen a la segunda y tercera generación requieren de menos material semiconductor para producirse, lo que tiene como consecuencia una disminución en los costos y aunque en la actualidad presentan todavía eficiencias menores que las celdas solares de primera generación, con la ciencia e ingeniería de los materiales que se emplean para la fabricación de estos dispositivos fotovoltaicos se esperan resultados más prometedores. En la literatura se ha reportado que la disminución en el espesor de las películas delgadas que se emplean para la fabricación de celdas solares tiene como consecuencia una mejora en la pasivación de la superficie y en la absorción de luz solar. Recientes estudios indican que para lograr lo anterior se puede texturizar la superficie, disminuyendo así las pérdidas debido a la reflexión óptica. En este sentido, un material prometedor para la industria fotovoltaica que cumple con lo anterior es el silicio poroso [Trabelsi and Zouari, 2014]. Es por ello que en el presente trabajo de investigación se estudia dicho material con la finalidad de conocer cuáles son las condiciones óptimas de síntesis que permitan obtener un tamaño de poro idóneo para que al ser impurificado se logre una unión p-n efectiva y, que éste pueda ocuparse posteriormente en el diseño de un dispositivo fotovoltaico de tercera generación.

---

## OBJETIVOS E HIPÓTESIS

---

### 3.1. Objetivos

#### 3.1.1. General

Realizar el estudio de la modificación de superficie y el cambio en las propiedades optoelectrónicas de muestras de silicio poroso infiltrado con silicio amorfo y/o polimorfo dopado con fósforo mediante la técnica de PECVD para su potencial uso en uniones p-n, determinando si éstas estructuras presentan efecto fotovoltaico.

#### 3.1.2. Particulares

Sintetizar silicio poroso sobre sustratos tipo-p mediante un ataque electroquímico empleando como electrolito ácido fluorhídrico (HF) y, mediante la variación de los parámetros: tiempo de ataque y densidad de corriente eléctrica, encontrar las condiciones óptimas del diámetro de poro que faciliten la formación de una unión p-n.

Caracterizar el silicio poroso sintetizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), fotoluminiscencia y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Dopar el silicio poroso sintetizado empleando dos técnicas diferentes: (1) mediante depósito químico asistido por plasma en fase vapor (PECVD) empleando como gas precursor el diclorosilano así como fosfina, hidrógeno y argón; (2) mediante la difusión térmica de ácido ortofosfórico.

Caracterización del silicio poroso infiltrado mediante fotoluminiscencia, espectroscopía FT-IR, SEM y espectrometría de dispersión de rayos X. Determinar si el silicio poroso infiltrado presenta efecto fotovoltaico mediante la medición del voltaje a circuito abierto.

### **3.2. Hipótesis**

El silicio poroso debido a su gran área superficial texturizada aumenta la absorción de la luz solar cerca de la unión p-n y, con ello se promueve que la probabilidad de colección de fotones en un dispositivo fotovoltaico se aproxime a uno; lo que impacta a su vez en un aumento de la corriente eléctrica generada a partir de los pares electrón-hueco formados en la unión.

## MARCO TEÓRICO

### 4.1. Semiconductores.

Los semiconductores son materiales que se distinguen de los metales por la conductividad eléctrica que presentan cuando la temperatura se modifica.

Mientras un metal a bajas temperaturas conserva su conductividad, el semiconductor a muy bajas temperaturas puede transformarse en un aislante.

En la tabla 4.1 se observa la clasificación de los materiales que hace Grahn [T. Grahn, 2001] según las conductividades típicas de éstos a temperatura (T) ambiente.

Tipo de sólido	$\sigma = \frac{l}{RA} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Ejemplos:
Superconductor	$> 10^{10}$	$YBa_2Cu_3O_7$
Metal	$10^5\text{-}10^{10}$	Au, Cu, Ag
Semimetal	$10^2\text{-}10^5$	grafito (C), HgTe
Semiconductor	$10^{-9}\text{-}10^2$	Si, Ge, GaAs
Aislante	$< 10^{-9}$	cuarzo ( $SiO_2$ )

Tabla 4.1: Clasificación de los materiales según su conductividad a T ambiente.

Donde:

$\sigma$ : conductividad eléctrica,  $l$ : longitud del conductor,  $R$ : resistencia y  $A$ : área de la sección transversal.

El comportamiento de los materiales señalado arriba está relacionado directamente con la existencia de una banda energética prohibida para los

electrones, que se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción. La última banda del estado basal del átomo que se encuentra llena de electrones, se llama banda de valencia y, la siguiente banda de energía permitida que se encuentra por encima de ésta se conoce como banda de conducción. El ancho de la banda prohibida se denomina  $E_g$  y se determina generalmente en electronvolts. En la tabla 4.2 observamos la clasificación de los materiales según el  $E_g$  que posean.

Tipo de sólido	$E_g$ (eV)
Metal	no posee
Semiconductor	$0 < E_g < 4$
Aislante	$E_g \geq 4$

Tabla 4.2: Clasificación de los materiales según su  $E_g$ .

De forma resumida, un semiconductor es un sólido con un ancho de banda prohibida finito menor a 4 eV que resulta en un material con una conductividad moderada. Mediante el dopaje moderado de estos materiales podemos modificar la conductividad y densidad de portadores de carga en varios órdenes de magnitud.

Debido a la existencia del ancho de banda prohibida, los semiconductores son transparentes para energías menores al  $E_g$ ; esto es en el intervalo del infrarrojo lejano al cercano dependiendo del valor de  $E_g$ . Sin embargo, absorben fuertemente la luz con energías iguales o mayores al  $E_g$ ; es decir, en el intervalo del espectro visible y cercano al infrarrojo. Contrastando nuevamente los semiconductores con los metales, observamos que éstos últimos son opacos desde el infrarrojo lejano al intervalo del espectro visible.



#### 4.1.1. Dopaje en los semiconductores.

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores pueden doparse para modificar sus propiedades eléctricas. El dopaje consiste en introducir átomos donadores o aceptores de electrones en la red cristalina del semiconductor. El tipo de átomo que se introduzca dará lugar a un dopaje tipo-p o tipo-n. En la tabla 4.3 se describen las características de los dos tipos de dopaje.

Tipo de átomo dopante	Donador ( $N_d$ )	Aceptor ( $N_a$ )
Tipo de semiconductor	Tipo-n	Tipo-p
Portadores de carga mayoritarios	electrones (banda de conducción)	huecos (banda de valencia)
Portadores de carga minoritarios	huecos	electrones
Átomos dopantes sobre Si y Ge	P, As, Sb (elementos grupo V)	B, Al, Ga (elementos del grupo III)

Tabla 4.3: Diferencias entre los dos tipos de dopaje

Como se observa en la tabla, los átomos donadores pertenecen al grupo V de la tabla periódica; es decir, poseen cinco electrones en su capa de valencia, de los cuales sólo cuatro serán ocupados para formar enlaces con el Si o Ge.

El electrón adicional enlazado al donador, puede ser liberado mediante el suministro de una cantidad pequeña de energía: 10-50 meV; de tal forma que a temperatura ambiente (donde  $kT \sim 25$  meV) es libre de viajar sobre el cristal contribuyendo a un incremento en la conductividad.

En el caso de los átomos aceptores, dado que sólo poseen tres electrones y el silicio siempre forma cuatro enlaces, existirá un hueco en la red cristalina debido a la falta de un electrón para formar el enlace, dicho hueco puede viajar en la red cristalina.

Hay diferentes formas para lograr el dopaje; sin embargo, la difusión a altas

temperaturas es uno de los métodos mayormente empleados debido a su efectividad. Este método consiste en colocar sobre la superficie del semiconductor, el material (sea en estado gaseoso, sólido o líquido) que proveerá los átomos que se introducirán de forma sustitucional en la red cristalina, dopándola. La facilidad con que un átomo dopante difunde sobre la red cristalina puede ser descrita a diferentes temperaturas mediante un coeficiente de difusión dependiente de la temperatura. Este parámetro puede aproximarse mediante la relación de Arrhenius (ver ecuación 4.1).

$$D = D_0 \exp(-\Delta W/kT) \quad (4.1)$$

Donde:

D: coeficiente de difusión ( $cm^2/s$ ).

$D_0$ : constante de difusión específica de cada sistema ( $cm^2/s$ ).

$\Delta W$ : barrera energética que el átomo debe sobrepasar para difundirse (J).

k: constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ).

T: temperatura absoluta (K).

Las temperaturas requeridas para lograr la difusión son altas, típicamente entre 850 y 1150 °C y, la profundidad con que difundan los átomos dopantes dependerá de dicha T y del tiempo de duración del proceso.

Otro método para introducir átomos dopantes a la red cristalina es mediante la implantación iónica. Con esta técnica se modifica la superficie de un material sólido implantando en éste iones de otro material.

La implantación iónica requiere de una fuente de iones, un acelerador de iones (donde éstos son acelerados electrostáticamente) y un blanco donde los iones choquen [Wei et al., 2009].

Un haz de iones de energía entre 50-500 keV se dispara sobre la muestra y los átomos quedan implantados en la región cercana a la superficie. Los iones usados

en la implantación introducen cambios químicos y estructurales en el blanco  
(Idem).

Las propiedades de transporte de los semiconductores permiten el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos mejorados. En la actualidad, una de las aplicaciones tecnológicas que ha tomado relevancia en las últimas décadas debido al cambio climático, refiere al empleo de los materiales semiconductores para su uso en celdas solares.

## 4.2. Dispositivos fotovoltaicos

La creciente demanda de energía eléctrica así como el aumento de contaminación debido al uso desmedido de combustibles fósiles (cambio climático), han llevado a concentrar esfuerzos científicos y tecnológicos en el desarrollo de sistemas que empleen la energía solar como una fuente principal, ya que es abundante y menos contaminante.

La energía solar puede ser ocupada a través de dos rutas diferentes, las rutas térmicas solares y las rutas fotovoltaicas. Ésta puede ser convertida en energía térmica con ayuda de dispositivos que colectan la radiación solar y que se usa para calentar agua, por ejemplo; o bien, existen dispositivos fotovoltaicos que la transforman en energía eléctrica. En este trabajo nos referiremos a los últimos dispositivos.

### 4.2.1. Unión p-n

Una unión p-n se forma cuando un semiconductor tipo-p se pone en contacto con un semiconductor tipo-n. Si los semiconductores son del mismo material se llama homounión, pero si los semiconductores son materiales diferentes se conoce como heterounión.

Entre las aplicaciones de las uniones p-n, se encuentran las que poseen una unión sencilla como los diodos (que pueden emitir luz, véase figura 4.1) y las que

poseen más de una unión, por ejemplo los transistores (que se emplean para amplificar una señal eléctrica).

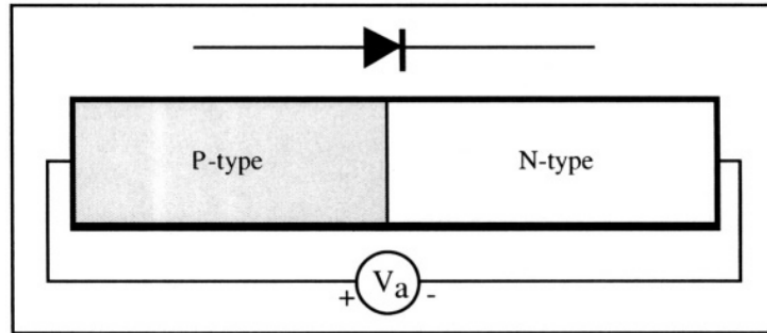


Figura 4.1: Unión p-n y el símbolo que representa un diodo, [Colinge, 2002].

Un diodo es considerado como un rectificador porque permite el flujo de corriente eléctrica cuando se polariza de manera directa (aplicando un potencial,  $V_a$ ); esto ocurre cuando se conecta la terminal positiva al semiconductor tipo-p (polarización directa). Sin embargo, cuando se conecta la terminal positiva al semiconductor tipo-n, se dice que se polariza de manera inversa y la corriente eléctrica no fluye.

Una característica principal de los diodos es el comportamiento no lineal del voltaje-intensidad de corriente eléctrica ( $I$ ) que presentan (véase figura 4.2).

Cuando el voltaje aplicado es mayor que cero, se observa un aumento en la intensidad de corriente eléctrica (desde cero) que obedece la siguiente ecuación:

$$I = I_s[\exp(qV_a/kT) - 1] \quad (4.2)$$

Donde:

$I_s$ : corriente de saturación, constante

k: constante de Boltzman

T: temperatura

$V_a$ : voltaje aplicado

q: carga

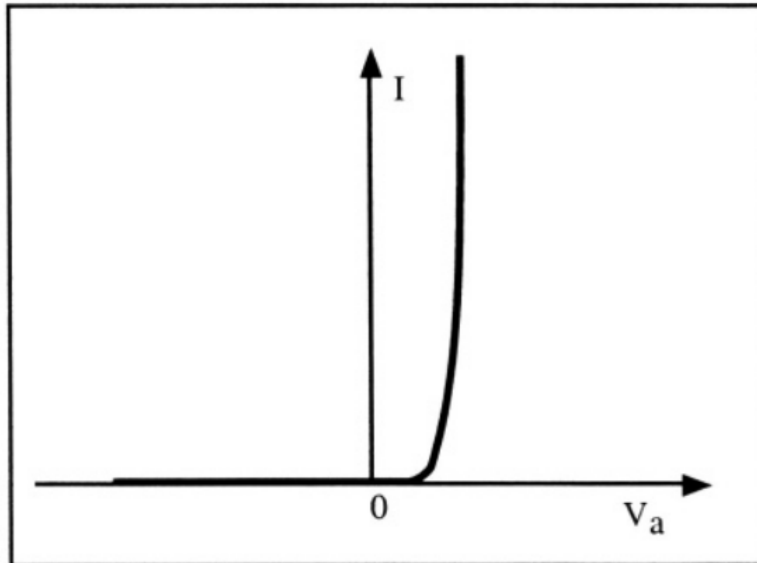


Figura 4.2: Comportamiento no lineal I-V que presenta un diodo

Cuando la unión p-n se encuentra en equilibrio termodinámico; es decir, no se le ha aplicado un voltaje externo, empieza a existir una difusión de los portadores mayoritarios del semiconductor tipo-n (electrones,  $N_d$ ) al semiconductor tipo-p y simultáneamente la difusión de portadores mayoritarios del semiconductor tipo-p (huecos,  $N_a$ ) al semiconductor tipo-n. Como resultado de dicho desplazamiento, comienzan a existir átomos ionizados con carga positiva fijos en la red cristalina del semiconductor tipo-n y átomos ionizados con carga negativa fijos en la red cristalina del semiconductor tipo-p; es decir, se ha producido una diferencia de potencial interna ( $V_{bi}$ ) y la zona en la que se encuentran estos átomos se conoce como zona de carga espacial (véase figura 4.3) [ele, 2012].

Dicha diferencia de potencial equivale a:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (4.3)$$

Donde:

$n_i$ : concentración de portadores intrínseca.

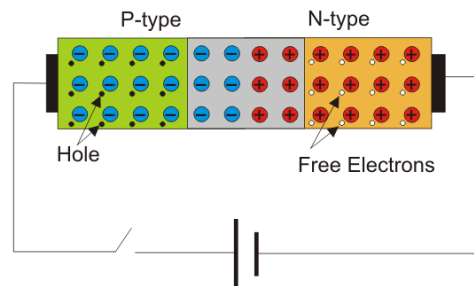


Figura 4.3: Zona de carga especial [véase <https://electrical4u.com/pn-junction/>]

En el diagrama de bandas de la unión p-n (véase figura 4.4) se observa que existe una barrera energética para que los electrones pasen a la capa de conducción; cuando el diodo se polariza de forma directa, dicha barrera disminuye y ocurre lo contrario cuando se polariza de forma inversa.

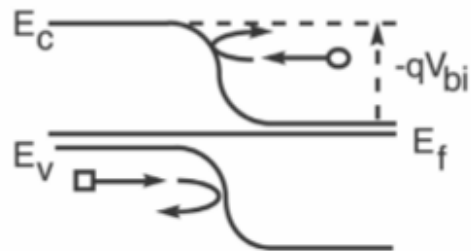


Figura 4.4: Diagrama de bandas de energía de la unión p-n

#### 4.2.2. Efecto fotovoltaico

La diferencia de temperatura entre la superficie del sol ( $T=5800\text{ K}$ ) y la superficie de la tierra ( $T=300\text{ K}$ ) es la fuerza conductora de cualquier tecnología

de conversión de la energía solar. Las celdas y módulos solares convierten la radiación solar en electricidad mediante el efecto fotoeléctrico interno [Colinge, 2002].

Por lo tanto, cualquier celda solar necesita de un material absorbedor que no sólo sea capaz de absorber eficientemente la luz incidente sino que además pueda producir los portadores móviles de carga (electrones y huecos) que serán separados hacia las terminales del dispositivo sin pérdida significativa de energía. La eficiencia máxima de conversión de energía de una celda solar que consiste de un único material semiconductor absorbedor con un ancho de banda prohibida  $E_g$  se describe mediante el límite Shockley-Queisser. De manera general, dicho límite se basa en las siguientes consideraciones (Idem):

- i) la probabilidad para la absorción de luz solar mediante la generación de un único par electron-hueco en el material absorbedor fotovoltaico es la unidad para todos los fotones con energías mayores o iguales que el ancho de banda prohibida y cero para aquellos que tienen una menor energía que  $E_g$ ;
- ii) todos los portadores de carga fotogenerados termalizan en los bordes de las bandas;
- iii) la probabilidad de colección para todos los pares electrón-hueco fotogenerados bajo corto circuito es la unidad;
- iv) el único mecanismo de pérdida en exceso de los fotones no absorbidos en (i) y pérdidas por termalización en (ii) son la emisión espontánea de fotones mediante la recombinación radiativa de pares electrón-hueco.

### **4.3. Silicio como base de la tecnología de sistemas fotovoltaicos.**

La tecnología de sistemas fotovoltaicos empleando como base al silicio cristalino (Si-c), ha dominado desde hace tiempo el mercado por ser uno de los materiales más eficientes en comparación con otros; sin embargo, es costosa debido al

proceso que se requiere para obtener Si-c.

La producción de Si-c comprende tres etapas: la purificación química del silicio, el crecimiento del cristal y la presentación en forma de oblea. El material del cual se parte y que se halla en la naturaleza de forma abundante es el cuarzo,  $SiO_2$ .

Lo primero que se realiza es reducir el cuarzo por carbono en un horno a fin de obtener silicio metalúrgico impuro. Para purificarlo, se parte del triclorosilano ( $SiHCl_3$ ) y se realiza mediante destilación. Al final, se descompone dicha sustancia para obtener silicio puro no cristalino.

Existen dos métodos diferentes para cristalizar el silicio: el Czochralski y el de zona flotante (véase tabla 4.4). Ambos comparten el mismo principio: primero se produce la fusión del silicio para continuar con una solidificación, la cual comenzará en un punto de contacto con la muestra monocristalina (denominada semilla) que propagará a lo largo del sólido la estructura cristalina.

Mediante el método de zona flotante es posible obtener Si-c más puro dado que el silicio no se encuentra en contacto con el crisol; sin embargo, mediante el método Czochralski se pueden obtener lingotes con mayor diámetro.

En ambas técnicas es posible introducir átomos dopantes en el silicio monocristalino a fin de obtener Si-c dopado tipo-p o tipo-n; sin embargo, la concentración de éstos será variable a lo largo de los lingotes mostrando una dispersión en la conductividad del material, la cual es especificada por el fabricante.

Finalmente, el lingote de Si-c es sometido a mecanismos de corte y pulido para obtener la presentación última que son obleas de Si-c pulido. La mayoría de los dispositivos que emplean Si-c requieren que la superficie tenga un pulido óptico.

Las obleas presentan pequeños cortes laterales (flats en inglés) que indican la orientación cristalina de los planos y el tipo de dopaje. En la figura 4.5 se observan dichos cortes [Prat Viñas, 2006].



<b>Método</b>	Czochralski	Zona flotante
<b>estado físico del silicio</b>	líquido	sólido
<b>posición de la semilla</b>	suspendido en la superficie	en un extremo del lingote no cristalino
<b>mecanismo de crecimiento del monocristal</b>	se desplaza lentamente la semilla hacia arriba del crisol, mientras se rota el sistema a fin de arrastrar el Si fundido que se enfriará y solidificará	se produce la fusión local del lingote mediante una bobina de inducción envolvente, comenzando por el extremo en contacto con la semilla. Cuando se retira la bobina, el material solidificará alrededor de la semilla germin adoptando su estructura cristalina

Tabla 4.4: Métodos empleados para la obtención de Si-c

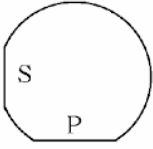
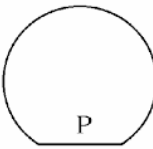
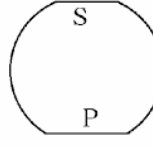
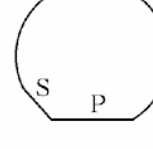
	Orientación 100	Orientación 111
Silicio P		
Silicio N		

Figura 4.5: Cortes del Si-c que denotan su orientación cristalográfica y el tipo de dopaje [Prat Viñas, 2006].

### 4.3.1. Estructura cristalina del silicio.

El silicio (Si) es un semiconductor elemental del grupo IV que posee una estructura cristalina del tipo diamante (ver figura 4.6). Presenta una hibridación  $sp^3$ , de forma que los enlaces presentes en la estructura cristalina se encuentran dispuestos en un tetraedro; por lo que cada átomo de Si se encuentra rodeado por cuatro vecinos cercanos localizados en las esquinas del tetraedro.

La configuración de átomos vecinos mencionada arriba, no puede ser representada por ninguna de las redes básicas cúbicas; sin embargo, puede representarse por dos redes cúbicas centradas en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) en donde los átomos ocupan las posiciones:  $(0,0,0)$ ,  $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  y los átomos centrados en las caras  $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$ ,  $\frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$ ,  $\frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$ ; donde  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  son los vectores ortogonales unitarios y  $a$  es la constante de red cristalina. La constante de red del Si tiene un valor de  $a=5.431\text{Å}$  [T. Grahn, 2001].

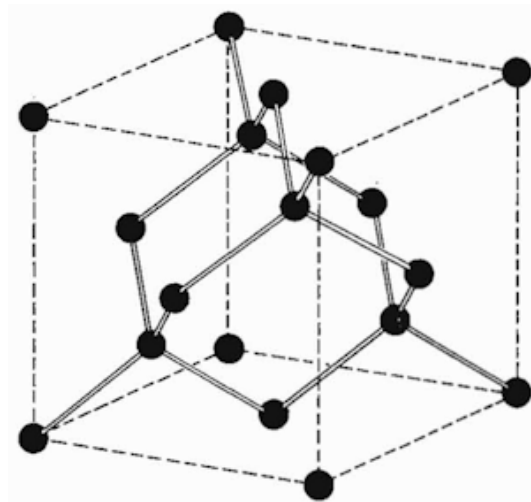


Figura 4.6: Estructura cristalina del silicio tipo diamante.

### 4.3.2. Propiedades electrónicas.

El Si-c, al igual que los semiconductores del grupo IV, posee un ancho de banda prohibida indirecta ( $E_g$ ); es decir, la energía máxima de la banda de valencia y la

energía mínima de la banda de conducción se encuentran en vectores de onda diferentes ( $k$ ) (véase figura 4.7) [Fraser, 1983]. En general, el máximo de energía de la banda de valencia se localiza siempre en el centro de la zona de Brillouin ( $k=0$ ); lo que implica que para el caso de los semiconductores que poseen un  $E_g$  indirecto, el mínimo de energía de la banda de conducción se encuentra en un sitio  $k \neq 0$ . En el silicio, el mínimo de la banda de conducción ocurre cerca del punto-X, aproximadamente en  $\frac{1.6\pi}{a}$ . El  $E_g$  del silicio es de 1.12 eV a 300 K.

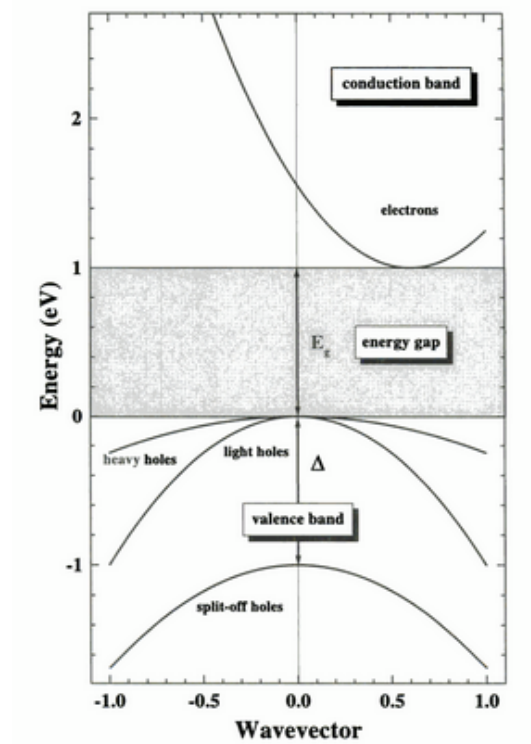


Figura 4.7: Estructura de bandas típica de un semiconductor de ancho de banda prohibida indirecta con estructura cristalina tipo diamante [Fraser, 1983].

#### 4.4. Silicio poroso

El silicio poroso puede describirse como una red interconectada de huecos de aire (poros) insertos en una matriz de silicio (véase figura 4.8). El área superficial interna por unidad de volumen de dicho material puede ser tan grande como del orden de  $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  [Gaburro and Pavesi, 2016].

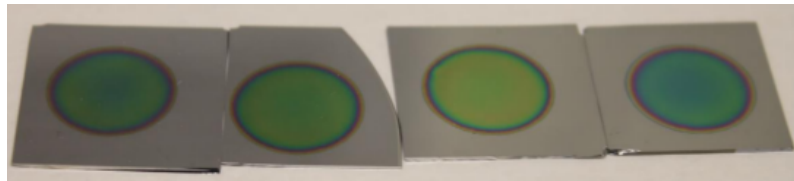


Figura 4.8: Silicio poroso sintetizado a baja de densidad de corriente eléctrica

El Si-P fue sintetizado por primera vez a finales de los años cincuenta por Uhlir en los laboratorios Bell en los Estados Unidos de América. Durante sus estudios de electropulido del silicio en disoluciones de ácido fluorhídrico (HF) observaron que se desarrollaba en las superficies un depósito negro mate, café o rojo. Durante una década se supuso que dicho depósito era un subóxido de silicio. Fueron Watanabe y sus colaboradores quienes reportaron por primera vez la naturaleza porosa y la facilidad con que dicho material podía convertirse en películas delgadas de óxido de silicio (Idem).

El silicio poroso es un material que presenta propiedades foto y electro-luminiscentes mejoradas con respecto al silicio cristalino y es por ello que en la década de los noventa su estudio comenzó a tener un gran auge. Se propone que esta mejoría se debe a efectos de confinamiento cuántico provenientes de la estructura altamente porosa [Cullis, 1997]. Otras de las ventajas más importantes de usar Si-P en las celdas solares son que debido a su superficie texturizada la luz puede atraparse mejor y reducir las pérdidas por reflectancia, asimismo existe un ajuste en el ancho de banda

prohibida que deriva en una absorción óptima de la luz.

De forma que las capas delgadas de Si-P pueden tener una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica que el Si-c permitiendo así desarrollar celdas solares más flexibles y con menor costo [Dubey, 2013].

#### 4.4.1. Métodos de síntesis de Si-P

Existen varios métodos por los cuales el Si-P se sintetiza: ataque electroquímico (anodización), ataque químico, ataque químico en fase vapor, ataque inducido por láser, ataque asistido por un metal, ataque por iones (plasma) [Shiraz et al., 2018].

En el presente trabajo se sintetizó Si-P mediante el ataque electroquímico. La celda en la cual se realiza el ataque electroquímico está hecha de teflón y tiene una apertura en la parte inferior que es sellada con la muestra del silicio cristalino. Como se puede observar en la figura 4.9, la celda electroquímica es un sistema de dos electrodos que son: el sustrato de silicio cristalino, que actúa como ánodo y la malla de platino, que actúa como cátodo.

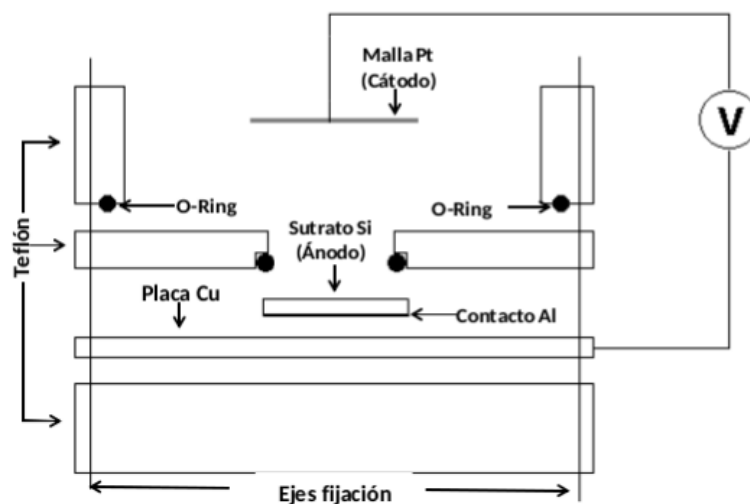


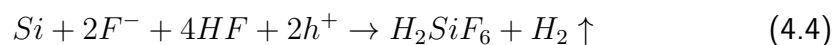
Figura 4.9: Celda de teflón donde se sintetiza Si-P [Pérez Peña, 2017].

Una corriente que se hace fluir a través de la superficie del sustrato en el electrolito conduce a la disolución electroquímica del silicio. La reacción electroquímica entre el silicio y las especies en el electrolito requieren huecos como portadores de carga. Por tanto, uno de los parámetros que afectan la anodización es el tipo de dopaje, así como su concentración.

De forma que es más sencillo producir Si-P sobre Si-c tipo-p (portadores mayoritarios: huecos; portadores minoritarios: electrones) que sobre Si-c tipo-n (portadores mayoritarios: electrones; portadores minoritarios: huecos). Las obleas de silicio cristalino dopadas tipo-n requieren asistencia de luz, sea que se iluminen por la parte frontal o trasera con luz blanca de alta intensidad.

Para el caso de obleas ligeramente dopadas, se requiere generalmente un contacto óhmico en la parte trasera de éstas. En el caso de obleas dopadas tipo-p se emplea aluminio (Al), mientras que para obleas dopadas tipo-n se emplea una aleación de oro-antimonio (Au-Sb) [Leigh, 2013].

La ecuación química general de la reacción electroquímica es:



Como se puede observar en la ecuación 4.4, el silicio se oxida pasando de Si(0) a Si(4+) mientras que el hidrógeno se reduce, cambiando su estado de oxidación de H(+1) a H<sub>2</sub>(0). Los productos son el hidrógeno gaseoso y el compuesto de coordinación de silicio que es el que se disuelve en el electrolito. De manera general, los parámetros que pueden ser modificados en el proceso de síntesis de silicio poroso y los cambios que éstos producen son:

Parámetro	Intervalo típico	Unidades
Concentración de HF	2-40	% en peso
Densidad de corriente eléctrica	0.5-150	$mA/cm^2$
Tiempo de anodización	5-1800	s
Temperatura	250-300	K
Resistividad de oblea (tipo-p)	0.001-100	$\Omega cm$
Resistividad de oblea (tipo-n)	0.001-100	$\Omega cm$

Tabla 4.5: Parámetros que varían en la síntesis de Si-P

Un incremento de:	Porosidad	Velocidad de ataque
Concentración de HF	decrece	decrece
Densidad de corriente eléctrica	incrementa	incrementa
Tiempo de anodización	incrementa	constante
Temperatura	-	-
Resistividad de oblea (tipo-p)	decrece	incrementa
Resistividad de oblea (tipo-n)	incrementa	incrementa

Tabla 4.6: Efecto de los parámetros de anodización en la síntesis de Si-P

#### 4.4.2. Importancia del proceso de secado en la obtención de Si-P

Las estructuras altamente porosas (mayores a 70 %) requeridas para aplicaciones optoelectrónicas, a menudo no poseen la fuerza mecánica necesaria para permanecer sin degradación durante la evaporación del disolvente.

Se ha establecido que el agrietamiento de dichas estructuras es causado por el estrés lateral durante el proceso de evaporación y, el incremento de grietas puede deberse al aumento de estrés capilar con la porosidad.

Durante el proceso de secado, cuando el líquido se evapora a partir de la red altamente porosa, la tensión superficial tiende a vencer esta red.

A medida que el aire reemplaza el líquido dentro de cada poro, la tensión superficial en la interfaz aire-líquido jala fuertemente los lados de los poros hacia sí y es por ello que la red porosa se contrae. A medida que el secado continúa, la red sigue colapsando y con ello la porosidad decrece.

De forma que para reducir o eliminar el estrés capilar se han implementado diversos métodos que van desde el secado con pentano, el secado supercrítico, secar en frío hasta ocupar intervalos bajos de evaporación. El método de secado con pentano es el más sencillo de implementar, se emplea dicho disolvente debido a que presenta una tensión superficial baja y no interactúa químicamente con el Si-P. De forma que al emplear este disolvente reducimos en gran medida la tensión capilar.

Otra de las técnicas mencionadas es el secado en frío que consiste en impregnar con agua o alcohol isopropílico las muestras, seguido de una congelación ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) y sublimación en vacío.

Otro método que ha demostrado ser muy eficiente es el de secado supercrítico; éste se basa en que cuando se eleva la presión lo suficiente, la interfaz entre el líquido y la fase gaseosa se vuelve inestable. De forma que cuando la presión es mayor que la crítica, dicha interfaz desaparece y comienza a existir una mezcla de dos fases como un líquido supercrítico. En el estado supercrítico no existe la interfaz y por lo tanto se suprimen los esfuerzos capilares. El método se lleva a cabo en un autoclave a presiones y temperaturas elevadas.

En el presente trabajo de investigación se implementó el método de secado con pentano.

#### **4.5. Propiedades del silicio poroso**

Dependiendo del tamaño de poro, la IUPAC clasifica el silicio poroso conforme la siguiente tabla [Hasan et al., 2017]:

En la figura 4.10 se pueden observar imágenes SEM frontales y de sección



<b>Diámetro de poro (nm)</b>	<b>Tipo de material</b>
$\leq 2$	Microporoso
2-50	Mesoporoso
$> 50$	Macroporoso

Tabla 4.7: Clasificación del silicio poroso según el tamaño del diámetro de poro

transversal de Si-P macro y mesoporoso.

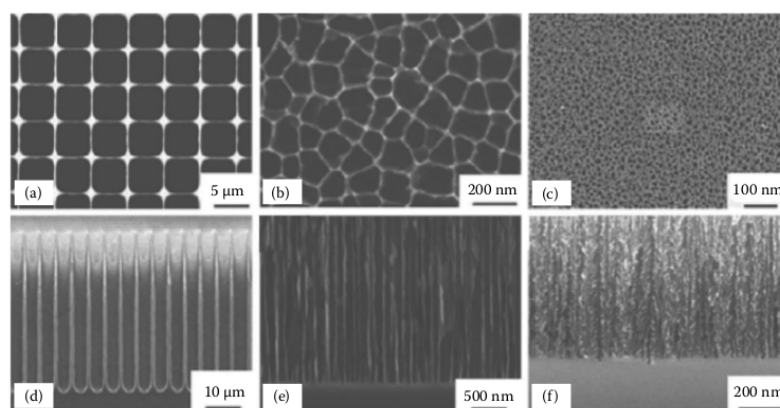


Figura 4.10: Vista frontal (a,b,c) y sección transversal (d,e,f) de Si-P con diferentes diámetros de poro: macroporos de  $5 \mu\text{m}$  (a,d); macroporos de 120 nm (b,e); mesoporos de 20 nm (c,f) [Korotcenkov, 2016]

#### 4.5.1. Caracterización del Si-P mediante fotoluminiscencia (PL)

El fenómeno general que abarca a la fotoluminiscencia es la luminiscencia y, ésta ocurre cuando tras la absorción de energía a determinada longitud de onda (excitación) existe la emisión de un fotón; dicho fenómeno puede presentarse en sustancias inorgánicas tales como polvos microcristalinos o películas delgadas hasta en moléculas pequeñas orgánicas.

Dependiendo del tipo de energía que se ocupe para excitar el material, se clasificarán los procesos: cuando la excitación se realiza mediante electrones muy energéticos el proceso se llama catodoluminiscencia; si la excitación es mediante

un fotón obtenemos la fotoluminiscencia; cuando se excita al material mediante un voltaje eléctrico se denomina electroluminiscencia; la quimiluminiscencia es aquella en donde la energía para la excitación proviene de una reacción química.

Los mecanismos básicos de la luminiscencia consisten en: (1) el centro luminiscente que se encuentra en una red anfitriona absorbe la energía incidente sobre éste y, (2) dicha absorción provoca que el centro pase de un estado basal a uno excitado. (3) El regreso nuevamente al estado de mínima energía se lleva a cabo mediante la emisión de radiación.

Existen diferentes formas para que un centro luminiscente en un estado excitado vuelva a su estado basal. Cuando dicho retorno se da acompañado de una emisión se dice que el proceso es radiativo. La eficiencia cuántica de luminiscencia se define como el número de fotones emitidos dividido por el número de fotones absorbidos.

Los procesos que compiten con la luminiscencia son la transferencia radiativa a otro ión y transferencias no radiativas como la relajación multifotónica y la transferencia entre iones diferentes o de igual naturaleza. La última transferencia se denomina relajación cruzada.

La energía absorbida por el material luminiscente que no se emite en forma de radiación es disipada en forma de calor a la red cristalina.

El silicio cristalino en bulto emite en el infrarrojo y con muy poca eficiencia debido al ancho de banda prohibida indirecta que posee; sin embargo, Canham reporta por primera vez en 1990 la luminiscencia que presenta el silicio poroso, emitiendo en el intervalo del espectro visible, causando así grandes expectativas en el mundo de la fotónica del silicio.

Se ha encontrado que la fotoluminiscencia del Si-P se debe a cristales de silicio más pequeños que el radio del exciton de Bohr para el silicio ( $\sim 4.5$  nm) que presentan confinamiento cuántico (ampliación del  $E_{gap}$ ). No obstante y dado que el Si-P presenta gran área superficial, es difícil despreciar que los estados

superficiales desempeñen una papel importante en la estabilidad y eficiencia de la emisión. Tan es así, que la disminución o desaparición de la luminiscencia de Si-P puede deberse a ciertas especies interactuando en la superficie de dicho material.

Se ha reportado que el Si-P puede presentar luminiscencia desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta cercano debido a diferentes bandas de emisión con origen y propiedades diferentes. Por lo anterior, dicho material puede ser empleado en optoelectrónica, detección e imagen.

Antes de profundizar en la explicación del origen de la PL del Si-P, es importante hacer notar que es un material difícil de comprender debido a que es heterogéneo y con una superficie muy reactiva; las características de este material se ven afectadas por diversos factores que van desde la forma en como se produce el Si-P, la técnica de secado empleada y la forma de almacenarlo que influyen en el tipo de material que se está estudiando.

Por ejemplo, se sabe que tan pronto el Si-P entra en contacto con la atmósfera, se oxida; asimismo, es un hecho que moléculas orgánicas presentes en el ambiente se adhieran a su superficie, modificando de esta forma el Si-P original.

De igual manera, el estrés que puede sufrir el material, puede por un lado fomentar la formación de silicio amorfo y por el otro, provocar un colapso total o parcial de los poros, modificando así el Si-P original.

Existen otros factores que deben considerarse también para el análisis como lo es el tipo de sustrato del cual se parte para la obtención de Si-P. Por todo lo anterior, es necesario ser cautelosos ante la interpretación de los resultados de PL que obtengamos dado que hay muchos factores involucrados que modifican el Si-P.

[Korotcenkov, 2016] en su libro sintetiza seis modelos propuestos que a lo largo de dos décadas han dado una explicación a la PL del Si-P, estos son:

- 1) Silicio amorfo hidrogenado (Si-a): mediante la técnica dinámica PL resuelta en el tiempo se ha observado que el desorden es clave para que se dé la

luminiscencia en el Si-P, dado que se ha demostrado que en el Si-P existe (en ocasiones) una fase de Si-a, se estableció que debía estar presente dicha fase para que apareciera la PL del Si-P. Sin embargo, existen pruebas experimentales que descartan este mecanismo ya que se ha probado que existe PL en el Si-P sin presentar dicha fase, por otro lado el comportamiento térmico del Si-a y Si-P es opuesto; cuando ambos materiales se oxidan a temperaturas tan altas que puede el Si-a convertirse en silicio cristalino continúa apareciendo la PL.

2) Hidruro de silicio ( $SiH_x$ ): se sabe que en la superficie del Si-P existen enlaces de hidruro de silicio y, que cuando se desorbe térmicamente el hidrógeno se apaga la PL, pero que se recupera tan pronto la muestra se introduce en HF. Lo anterior, dió pie a que se pensara que los enlaces terminales de hidruro de silicio fueran causantes de la luminiscencia; sin embargo, no se encontró relación entre la intensidad de PL y la cubierta de hidrógeno.

3) Moléculas de siloxano: el siloxano es un polímero constituido por Si/H/O que presenta una banda de emisión en el rojo naranja como el Si-P, por tanto se pensaba que el siloxano podía estarse formando en el Si-P y estar dando lugar a la PL. Sin embargo, cuando se calienta el siloxano a una temperatura entre 200-400 ° C se descompone y aún así el material sigue presentando PL.

4) Defectos: en este modelo se propone que la PL se debe a portadores localizados en centros extrínsecos que pudieran estar en el Si-c, en el óxido de silicio que cubre la superficie o bien en la interfase Si/SiO<sub>2</sub>. Actualmente, los centros de óxido que emiten en el azul contribuyen de manera significativa a la banda de emisión azul que aparece en el Si-P oxidado. Prokes en 1996 sustenta este modelo, en el cual establece que la emisión del Si-P oxidado proviene a partir de defectos en el óxido, particularmente de centros de oxígeno que no están enlazados y presentan un hueco; sin embargo, los niveles de energía de dichos defectos deberían ser en gran medida insensibles al tamaño del cristal. A pesar de que es un hecho que dichos centros de oxígeno aparecen en el Si-P oxidado, el

modelo no es capaz de explicar la fotoluminiscencia de rojo a azul en Si-P libre de oxígeno ni el gran desplazamiento continuo en PL hacia el azul a partir del IR cercano a naranja o azul cuando las muestras son lixiviadas en HF; es decir, cuando la capa de Si-P es desprendida del sustrato de Si-c (véase figura 4.11).

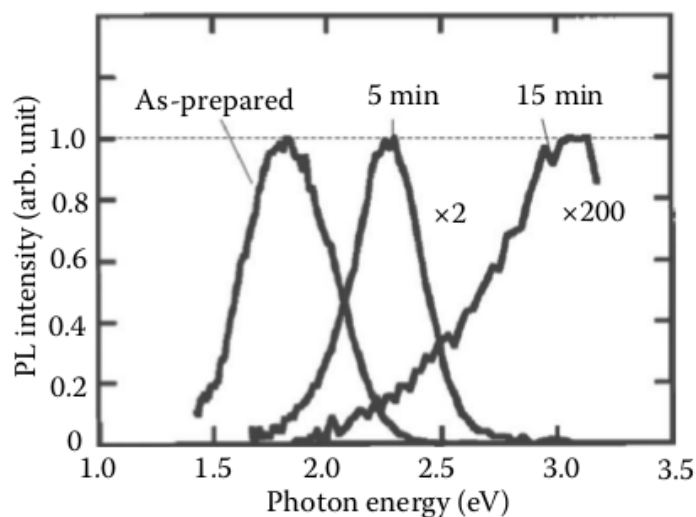


Figura 4.11: Espectros de PL del Si-P al ser iluminados con una lámpara de tungsteno después de la anodización [Korotcenkov, 2016].

5) Estados superficiales: debido a la gran área superficial del Si-P se ha propuesto que estados superficiales profundos que localizan fuertemente portadores sean responsables de la PL; es decir, se plantea un modelo en el cual la absorción se da en estructuras confinadas cuánticas y que luego relajan a estados superficiales; sin embargo, mediante análisis espectroscópicos se ha demostrado la extendida naturaleza de los estados luminiscentes, por tal motivo es improbable que dichos estados superficiales estén involucrados en la PL del Si-P como sí podrían estar estados de defecto superficiales que no localizan fuertemente a los portadores.

6) Confinamiento cuántico: el modelo para la emisión de PL que ha sido ampliamente aceptado involucra confinamiento cuántico en la nanoestructura de silicio; sin embargo, estados de defecto superficiales (en particular el estado

superficial Si=O) son también necesarios para el entendimiento de la luminiscencia del Si-P. La banda de emisión en PL derivada de este mecanismo fue denominada como banda "S".

La banda S ha recibido la mayor atención debido a que puede ser excitada de manera eficiente, lo que la lleva a ser la banda con mayor aplicación tecnológica.

Se localiza en el intervalo del visible desde el rojo hasta el azul. La banda de emisión de fotoluminiscencia azul-verde denominada banda "F" se debe a un decaimiento rápido, en escala de nanosegundos y se observa únicamente en estructuras oxidadas.

Existe otra banda de emisión denominada banda IR que va desde 1100 a 1500 nm y, su origen puede encontrarse en los enlaces sueltos. Hay otra banda de emisión denominada banda UV y ésta se debe también al material oxidado.

#### 4.6. El Si-P en estructuras fotovoltaicas

Los reportes de investigación concernientes a la aplicación de capas de Si-P para dispositivos fotovoltaicos comenzaron a aparecer en 1982. Algunas ventajas potenciales de emplear Si-P en estos dispositivos son [Korotcenkov, 2016]:

- 1) Debido a su morfología altamente texturada, puede usarse como una capa anti-reflejante y la técnica de texturar para minimizar las pérdidas ópticas en celdas solares monocristalinas o policristalinas.
- 2) El  $E_g$  del silicio nanoporoso puede fácilmente ajustarse en el intervalo de 1.1-2.0 eV mediante la variación de la porosidad. Por lo tanto, puede alcanzarse un ancho de banda prohibida para una fotoconversión eficiente.
- 3) El amplio ancho de banda prohibida del Si-P puede ser ocupado como un material para la capa superior en una heterounión.
- 4) La luminiscencia del Si-P puede emplearse para convertir luz ultravioleta y azul en una emisión con una mayor longitud de onda que tiene una mejor eficiencia cuántica en la celda solar.

- 5) Las capas de Si-P pueden actuar como centros donadores efectivos para los átomos de impurezas que mejoren el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios en el silicio en bulto.
- 6) El Si-P puede jugar el rol de capa pasivante para los lados frontales y reversos de una celda solar.
- 7) Para mejorar la absorción de luz con grandes longitudes de onda en las celdas solares de silicio, las capas multiporosas como un reflector Bragg puede formarse en la parte trasera de las celdas.
- 8) Todas las celdas tandem de Si pueden formarse usando alambres y puntos cuánticos de silicio.

## ANTECEDENTES

---

---

### 5.1. Antecedentes

#### 5.1.1. Celdas solares de tercera generación

El concepto de tercera generación en dispositivos fotovoltaicos refiere al desarrollo de materiales con varias capas delgadas, no tóxicas, que ayuden a mejorar significativamente la eficiencia de éstos, eludiendo el límite Shockley-Queisser que se tiene para materiales de una sola brecha prohibida. Lo anterior, requiere de dispositivos que posean un umbral de energía múltiple como las celdas solares tandem o multicolor.

Los dos mecanismos más importantes a partir de los cuales se reduce la potencia de una celda solar son: (1) la imposibilidad de absorber fotones con energías menores a las del  $E_g$  y (2) la termalización debido a un fotón que posee una energía mayor que la del  $E_g$  (véase figura 5.1).

Las estrategias que se han propuesto para abordar dichos mecanismos de pérdida son: incrementar el número de las brechas de banda prohibida (celdas tandem), la captura de los portadores de carga generados antes de que ocurra la termalización (“hot carrier cells”), la generación de múltiples pares de portadores por fotón de alta energía o un par de portadores con múltiples fotones de baja energía (procesos “up and down conversion”).



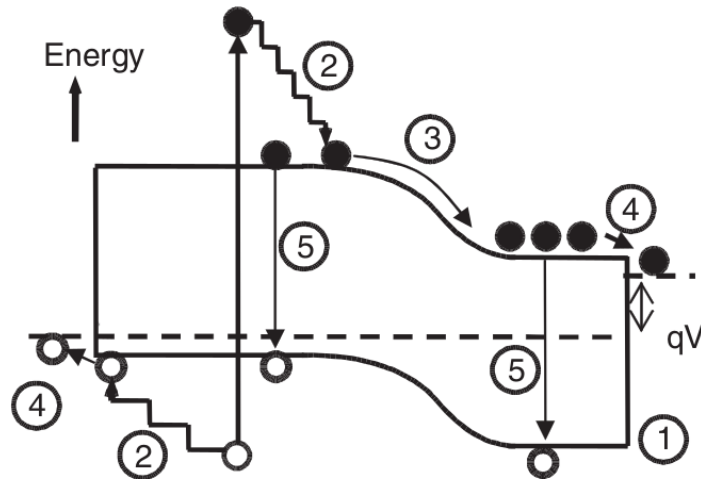


Figura 5.1: Mecanismos que propician la pérdida de potencia en una celda solar: (1) no absorción de fotones con energía menores al  $E_g$ ; (2) pérdida por termalización; (3)-(4) pérdidas en el voltaje por los contactos y la unión; (5) pérdidas por recombinación [Conibeer et al., 2006].

Las celdas tandem son los dispositivos que implementan en su diseño y tecnología la primera estrategia mencionada y superan con creces el límite Shockley-Queisser [Conibeer et al., 2006]; son celdas individuales apiladas con diferentes anchos de banda prohibida en las cuales cada una absorbe un rango de longitudes de onda proveniente de la radiación solar.

El principal desafío de un material nanoestructurado presente en las celdas solares tandem, es el de alcanzar una movilidad de portadores suficiente para mostrar una buena conductividad. Lo anterior requiere de la formación de una red cristalina con traslape en las funciones de onda de los pozos ó puntos cuánticos y; para ello se necesita cercanía entre éstos o de una barrera con baja altura. A su vez, requiere de una unión para la separación de portadores. Esta puede ser una unión p-n o p-i-n crecida o difundida.

En el caso de los procesos up y down conversion, se han diseñado dispositivos que tienen nanoestructuras de silicio en forma de Si-P; el cual ha sido empleado

para producir el efecto downshifting; esto es, un fotón incidente con una longitud de onda corta (UV-violetas) es transformado a una longitud de onda más larga con la pérdida del exceso de energía de manera no radiativa.

### 5.1.2. Si-P como capa anti-reflejante (ARC)

La cantidad de luz que es reflejada a partir de la superficie de una celda solar es el principal impedimento para un buen rendimiento de ésta. Las capas anti-reflejantes se emplean para reducir la reflexión y por tanto, incrementar la eficiencia de la conversión, extender el tiempo de vida y mejorar las propiedades electrofísicas de los convertidores fotovoltaicos [Ramizy et al., 2011].

El efecto de dichas capas reside sobre una interferencia destructiva de las ondas reflejadas en la parte superior e inferior de ésta, lo cual resulta en una reflectancia baja a cierta longitud de onda. Este efecto baja la reflectancia en un dominio de longitud de onda centrado en una  $\lambda_{min}$ , que para aplicaciones fotovoltaicas debe recaer entre 650 y 700 nm, donde el contenido de energía del espectro solar alcanza su punto máximo. Un óptimo efecto de las ARC se alcanzará bajo dos condiciones:

- La primera condición es que las amplitudes de las longitudes de onda reflejadas deben ser iguales para cancelarse completamente entre éstas.
- La segunda condición impone que el espesor óptico de la capa ARC debe ser igual a un cuarto de la longitud de onda ( $\lambda_{min}$ ) a la cual se produce la reflectancia cero [Strehlke et al., 2000].

En el año 2012 [Mohamed et al., 2012] publican sus estudios sobre como mejorar la fotoconversión de una celda solar que tiene una capa reflejante de Si-P comparándola con una que no la tiene. Para fabricar las celdas solares, parten de Si-c tipo-p y lo dopan tipo-n mediante la difusión de fósforo, empleando como fuente de dicho elemento, el cloruro de fosforilo ( $POCl_3$ ) y una temperatura de difusión de 925 °C durante treinta minutos.

Una vez que formaron la unión p-n, mediante el ataque químico en fase vapor producen una capa de Si-P sobre el sustrato que contiene dicha unión; exponiendo durante ocho minutos la parte frontal de dicho sustrato, a los vapores de una mezcla de ácido nítrico con ácido fluorhídrico en una proporción de 1:7.

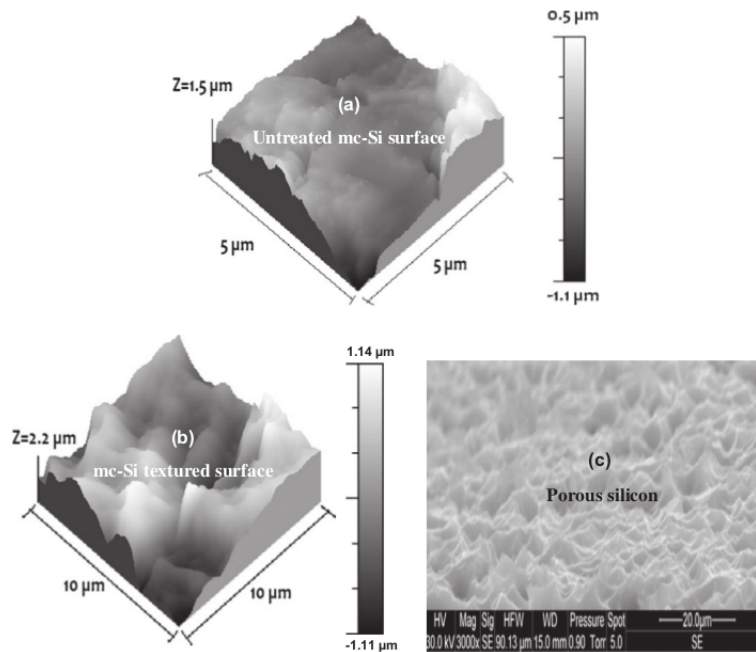


Figura 5.2: Imagen obtenida en AFM de la celda solar (a) sin Si-P, (b) con Si-P y (c) imagen SEM frontal del Si-P [Mohamed et al., 2012].

Como se observa en las imágenes AFM y SEM (figura 5.2), tras producir la capa de Si-P aparece una estructura mesoporosa tipo esponja y con ésta la rugosidad de la superficie de la celda solar aumenta siendo ésta una estructura adecuada para atrapar la luz.

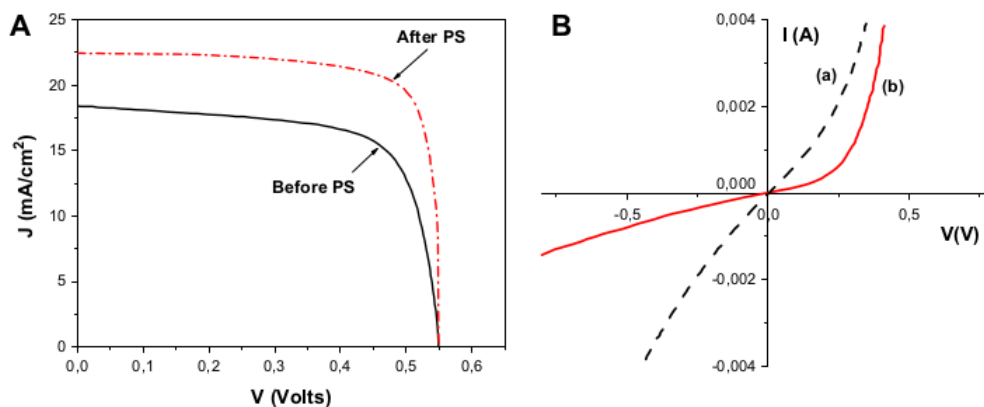


Figura 5.3: A) Curva J-V característica tras iluminar con una fuente AM 1.5 antes y después de la formación de Si-P de la celda solar; B) Curva I-V en oscuridad antes y después de la formación de Si-P de la celda solar.

Como se puede observar en la figura 5.3 después de que se formó el silicio poroso en la celda solar, la densidad de corriente corto circuito aumentó de 18.4 a 24.4  $mA/cm^2$ . Esta mejora se debió principalmente al incremento de la absorción de luz. Lo anterior se confirma con un factor de llenado incrementado, de 64 % a 78 %. En la curva I-V es importante notar la mejora del comportamiento rectificador y la disminución de la corriente inversa después de la formación del Si-P.

En el año 2012, otro grupo de investigación [Salman et al., 2012] realizó un estudio para determinar qué tipo de sustrato (tipo-p o tipo-n) y qué tipo de orientación cristalográfica, es decir (100) o (111), permiten obtener una capa de Si-P que empleada como capa anti-reflejante mejore las propiedades electrónicas de una celda solar.

Para ello, sintetizaron capas de Si-P empleando ataque fotoelectroquímico cuando partieron de sustratos de silicio cristalino (Si-c) tipo-n con orientación cristalográfica (100) y (111) y, empleando ataque electroquímico cuando partieron de sustratos de Si-c tipo-p con las dos mismas orientaciones

cristalográficas.

Las condiciones de síntesis empleadas en la obtención de cada una de las capas de Si-P fueron las mismas, es decir, se empleó una densidad de corriente eléctrica de  $60 \text{ mA/cm}^2$ , un tiempo de ataque de 20 minutos y una disolución etanólica de ácido fluorhídrico empleando una relación en v/v, 1:4 de HF(48 %): $C_2H_5OH$ (98 %) respectivamente como electrolito.

Una vez que habían producido y caracterizado las capas de Si-P sobre los sustratos con las características antes mencionadas, formaron la unión p-n sobre éstas impurificándolas mediante el método *spin coating* a temperatura ambiente y 1000 revoluciones por minuto durante 10 s. En aquellas muestras donde se partió de Si-c tipo-p y en aquellas donde se partió de Si-c tipo-n, se colocó fósforo y boro líquidos respectivamente.

En la figura 5.4 se muestran las celdas solares fabricadas que emplean como ARC al Si-P sintetizado sobre los sustratos de Si-c tipo-p y tipo-n de los cuales se parte.

A partir de las imágenes de las capas de Si-P que obtuvieron con microscopía electrónica de barrido, encontraron que los sustratos cuya orientación cristalográfica fue (100) indujeron a la obtención de una mayor porosidad en sus capas que aquellas obtenidas sobre sustratos con orientación cristalográfica (111).

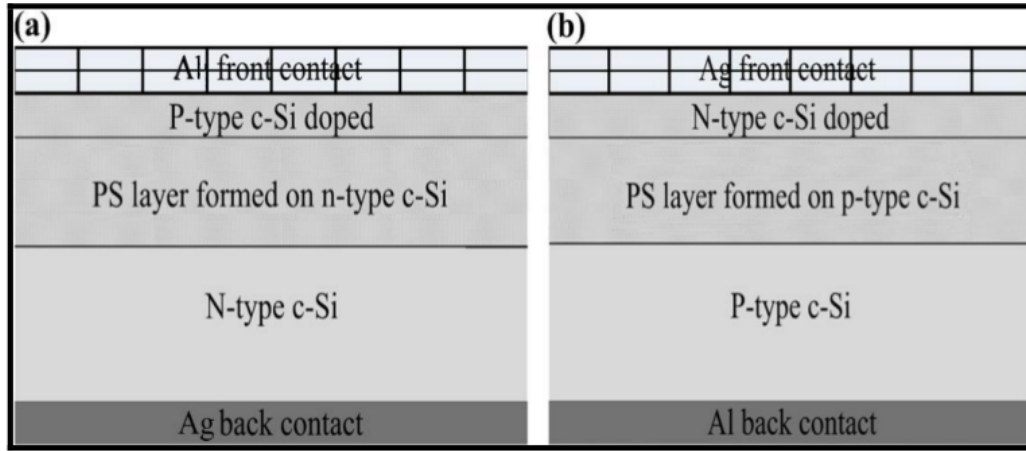


Figura 5.4: Ilustración esquemática de las celdas solares con capas de Si-P formadas sobre (a) sustratos cristalinos tipo-n y orientaciones cristalográficas (100) y (111); sobre (b) sustratos cristalinos tipo-p y orientaciones cristalográficas (100) y (111) [Salman et al., 2012].

Adicionalmente reportan que la capa de Si-P obtenida sobre el sustrato de Si-c tipo-n con orientación cristalográfica (100) presentó la mayor porosidad (91 %).

El diámetro de poro de dicha muestra determinado fue de 5.7 nm.

Para determinar la porosidad de cada una de las cuatro capas de Si-P sintetizadas, emplearon la ecuación 5.1:

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (5.1)$$

Donde:

$m_1$ : peso de la muestra antes de la anodización;

$m_2$ : peso de la muestra después de la anodización;

$m_3$ : peso de la muestra después de remover la capa de Si-P con una disolución de KOH al 3 % v/v durante 50 s.

A partir de los espectros de fotoluminiscencia que obtuvieron para cada una de las capas de Si-P, señalan que el espectro obtenido para la capa sintetizada sobre

el sustrato de Si-c tipo-n con orientación cristalográfica (100) presenta la mayor intensidad con una longitud máxima de emisión en 639 nm.

Las características de la capa de Si-P sintetizado sobre Si-c tipo-n (100) ya mencionadas, condujeron a que dicha capa tuviera la reflectancia efectiva mínima y con ello el mejor rendimiento de la celda solar fabricada (véase figura 5.5).

Solar cells	$V_m$ (mV)	$J_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF %	$\eta$ %
Without PS layer	287.90	12.67	367.20	14.46	68.65	3.64
With PS layer formed on n-type c-Si (100)	503.00	30.82	595.00	33.90	76.40	15.50
With PS layer formed on n-type c-Si (111)	400.00	18.00	500.00	20.50	70.24	7.20
With PS layer formed on p-type c-Si (100)	455.00	27.15	545.00	29.05	78.02	12.35
With PS layer formed on p-type c-Si (111)	435.00	22.30	510.00	27.15	70.00	9.70

Figura 5.5: Mediciones I-V de las celdas solares basadas en el empleo de capas de Si-P formadas sobre sustratos tipo-n (100) y (111) y sustratos tipo-p (100) y (111) comparadas con una celda solar fabricada sin la capa de Si-P [Salman et al., 2012].

Con base en sus resultados descritos en la tabla de arriba (figura 5.5), que se corroboran con las curvas I-V que aparecen en la figura 5.6, se obtuvo que las capas antirreflejantes que dieron lugar a las mejores eficiencias fueron aquellas sintetizadas sobre sustratos con orientación cristalográfica (100).

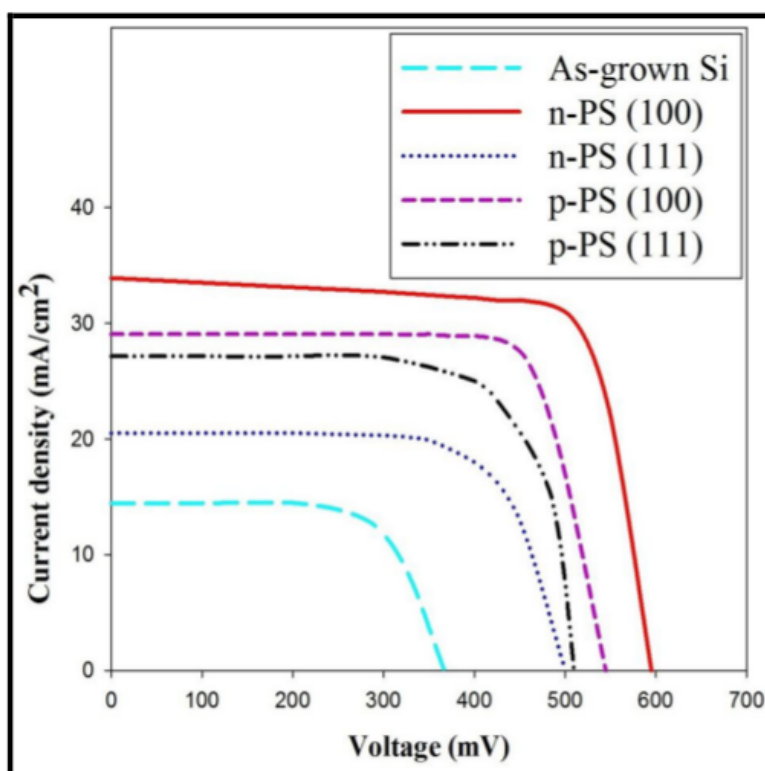


Figura 5.6: Curvas I-V de las celdas solares basadas en el empleo de capas de Si-P formadas sobre sustratos tipo-n (100) y (111) y sustratos tipo-p (100) y (111) comparadas con una celda solar fabricada sin la capa de Si-P [Salman et al., 2012].

### 5.1.3. Si-P como emisor en un dispositivo fotovoltaico

En el año 2016 el grupo de investigación donde participa Liang-Xing Wang [Wang et al., 2016] reportaron la estructura de un dispositivo fotovoltaico (véase figura 5.7) en el cual el Si-P funge como emisor. La eficiencia máxima de conversión que obtuvieron fue del 18.97%. Para formar la unión p-n, emplearon un sustrato de Si-c tipo-p y lo impurificaron mediante difusión térmica de fósforo a 900 °C durante 50 minutos bajo atmósfera constante de nitrógeno. Una vez que formaron la unión p-n, depositaron una capa delgada (3 nm aproximadamente) de Ag sobre el emisor n<sup>+</sup>; posteriormente mediante un ataque



químico asistido por un metal sintetizaron una capa de Si-P sobre el emisor, sumergiendo durante 330 s a temperatura ambiente la estructura en una disolución acuosa de HF al 40 % con  $H_2O_2$  al 30 % donde la relación en volumen entre el  $H_2O:HF:H_2O_2$  es de 1:5:10 respectivamente; después pasivaron la parte frontal y trasera de la estructura mediante el depósito de una capa de óxido de silicio y de óxido de aluminio respectivamente; una vez pasivada la muestra, en la parte frontal de ésta depositaron una capa delgada de ITO seguida de una capa delgada de aluminio; después mediante un ataque litográfico con HF diluido produjeron huecos en la capa de óxido de aluminio depositada en la parte trasera de la muestra para al final someter toda la muestra a un tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno a 480°C durante tres minutos.

A partir de los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia que determinaron para la estructura, reportan que en el intervalo de 200-1000 nm, el promedio de reflectividad fue de 0.27 y el de absorbancia en este mismo intervalo fue de 99.73 %. Es decir, se observa una mejora en las propiedades ópticas de la estructura cuando se sintetiza la capa de Si-P sobre el emisor que cuando no existe dicha capa.

Para poder tener parámetros de referencia con los cuales contrastar, el mismo grupo de investigación fabricó adicionalmente tres celdas solares semejantes a la que se refiere arriba, una de ellas difiere en que sólo presenta la pasivación frontal y no la trasera, otra difiere en que no fue sometida a ningún tratamiento de pasivación y la última no contenía la capa de silicio poroso como emisor.

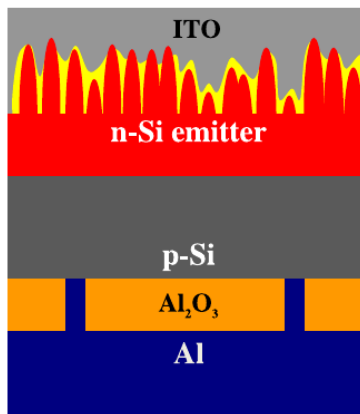


Figura 5.7: Esquema del Si-P emisor de la celda solar de Si-c [Wang et al., 2016].

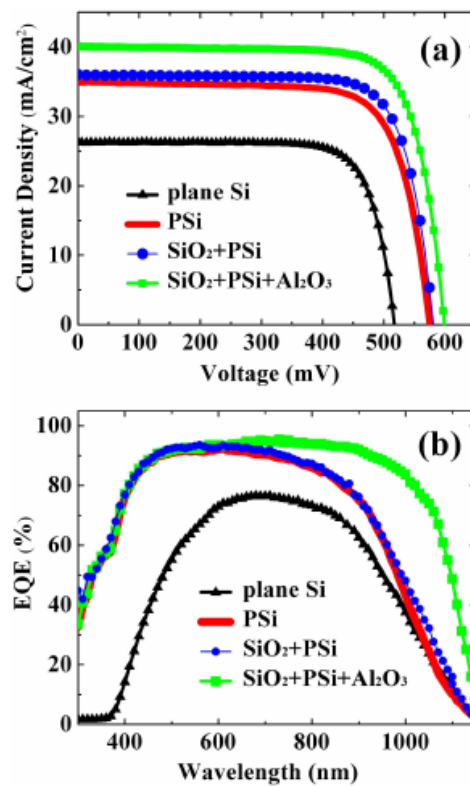


Figura 5.8: a) Curvas I-V de las celdas solares; b) Curvas de eficiencia cuántica de las celdas solares [Wang et al., 2016].

En la figura 5.8 donde se muestran las curvas I-V de las celdas construidas y las curvas de eficiencia cuántica, lo primero que podemos observar al contrastar la celda que posee una capa de silicio poroso con la celda que no la posee, es que el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) junto con la eficiencia cuántica es mayor para la primera celda mencionada. Lo anterior puede deberse a la alta reflectividad o a la alta absorción que presenta el silicio poroso. Señalan adicionalmente en el artículo que el incremento en el  $V_{oc}$  también puede deberse a que el ancho de banda prohibida de los nanocristales del silicio poroso es mayor.

Contrastando las celdas que poseen el silicio poroso y que además fueron pasivadas, podemos observar que aquella celda que fue sometida a la pasivación frontal y trasera tuvo el mayor  $V_{oc}$  (606.8 mV) y la mayor densidad de corriente ( $40.13 \text{ mA/cm}^2$ ), presentando así la mejor eficiencia cuántica y un porcentaje de eficiencia del 18.97 %.

En la gráfica donde se observa la eficiencia cuántica de cada una de las celdas solares fabricadas, podemos ver cómo aquellas que tienen una capa de silicio poroso en el emisor presentan una mejora considerable en el intervalo de luz ultravioleta con respecto a la celda que no posee silicio poroso. Lo anterior se debe a la baja reflectividad que presenta dicho material en el intervalo mencionado y a que los nanocristales de silicio en el Si-P pueden transformar fotones absorbidos con una longitud de onda pequeña a fotones con una mayor longitud de onda.

En resumen, la enseñanza que nos deja dicho documento es que la capa de silicio poroso desempeña un papel importante en la no reflectividad y en el control gradual del ancho de banda prohibida del silicio que reduce significativamente la reflexión de la luz y disminuye la recombinación superficial en la parte frontal.

---

---

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

---

### **6.1. Equipos, técnicas de caracterización y materiales empleados.**

#### **6.1.1. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)**

Se obtuvieron imágenes SEM del Si-P sintetizado en un microscopio electrónico de barrido JEOL 7600, empleando distancias de trabajo que se encuentran dentro del intervalo de 4-8 mm y, voltajes de aceleración que se encuentran dentro del intervalo 2-10 keV, en condiciones ambientales de presión y temperatura. Dichas imágenes fueron obtenidas en diferentes puntos de una misma muestra; sin embargo, las que se reportan y a partir de las cuales se realizan mediciones del diámetro de poro, corresponden a imágenes tomadas en el centro del Si-P.

#### **6.1.2. Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR)**

Los espectros de FTIR se obtuvieron en un espectrometro Nicolet Magna IR 560. Para obtenerlos, fue necesario primero remover la capa de aluminio depositada en la parte no pulida del silicio, a fin de que el haz de luz infrarroja pudiera atravesar la muestra. En todas las mediciones, se procuró que el haz incidiera en la parte central de la muestra.

Mediante el programa OMNIC, se seleccionó que el equipo midiera bajo la modalidad de transmitancia; es decir, los espectros que se reportan tienen como eje de las abscisas: el número de onda y como eje de las ordenadas: la

transmitancia. Las mediciones se realizaron bajo condiciones ambientales de presión y temperatura. Para obtener la línea de fondo se midió como blanco silicio cristalino tipo p.

### 6.1.3. Caracterización mediante fotoluminiscencia

Las muestras se irradian con un láser de He-Cd que posee una longitud de onda de 325 nm y una potencia de 20 mW. El detector que funge a su vez como fotomultiplicador y, el monocromador, son dispositivos Princeton Instruments. La interfaz entre el sistema óptico montado y el software es de spectraHub, así como lo es también el software empleado.

Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de Si-P fueron las mismas; es decir, se midió PL en un intervalo de 450-850 nm ocupando como paso óptico 1 nm; un voltaje del fotomultiplicador de 600 V y una apertura en las compuertas del detector del haz emitido de 0.5 mm.

Una vez que el sistema se encontraba alineado, se obtenía un primer espectro en uno de los extremos de la muestra. Posteriormente, se movía la muestra a lo largo del eje horizontal a fin de tomar un segundo espectro correspondiente a un punto central de ésta y por último la muestra se movía a lo largo del eje vertical para obtener un tercer espectro correspondiente a un segundo punto central del Si-P.

En el presente trabajo se reporta solo un espectro de PL por cada muestra, obtenido a partir de un punto central. Se eligió en todos los casos, el espectro que presentaba mayor intensidad.

### 6.1.4. Reactivos ocupados en la síntesis de Si-P

Para la obtención de silicio poroso se ocuparon sustratos tipo p (dopados con boro) con una resistividad de 1-5 ohm cm, un espesor de  $525 \pm 20 \mu\text{m}$ . En el anodizado se empleó ácido fluorhídrico al 48 % de Fermont de 500 g., lote 01291.

En la evaporación se emplearon canastillas de tungsteno de LESKER con número de parte, P/N=EVB12A3030W.

El disolvente que se empleó para la preparación del electrolito fue etanol anhidro ( $\leq 0.003\%$  de agua) de SIGMA ALDRICH de 2L, lote # SHBG2921V.

## 6.2. Síntesis de silicio poroso

Para sintetizar silicio poroso (Si-P) se realiza un ataque electroquímico sobre la superficie pulida del silicio cristalino (sc) en una celda de teflón (véase figura 6.1); en dicho ataque el silicio actúa como ánodo y una malla de platino actúa como cátodo. La modalidad empleada para el ataque electroquímico, también denominado anodizado, fue galvanostático; es decir, se varió la intensidad de corriente eléctrica que se hace pasar por el circuito.

Dado que el silicio que se ocupa está ligeramente dopado, se requiere recubrir con una capa de aluminio la superficie no pulida, con la finalidad de obtener un buen contacto eléctrico con la placa de cobre que se ocupa en el anodizado, ya que es el material sobre el cual se colocan los sustratos de silicio y es en éste donde se conecta la terminal positiva de la fuente de corriente.

### 6.2.1. Evaporación de aluminio (aluminizado) sobre silicio cristalino dopado tipo-p

Este proceso es de suma importancia, ya que para obtener un ataque electroquímico homogéneo sobre toda la superficie (durante la síntesis de Si-P), debemos asegurar un buen contacto entre el cobre-aluminio y, ello se consigue mediante un aluminizado uniforme.

Para lograr un aluminizado uniforme requerimos limpiar los sustratos de Si-c y los bastones de aluminio a fin de remover la capa de óxido nativo que se forma sobre dichos materiales debido a la atmósfera en la que vivimos.

La limpieza de los sustratos se realiza sometiéndolos a una disolución acuosa de



Figura 6.1: Celda de teflón empleada para la síntesis de silicio poroso

ácido fluorhídrico (HF) con una concentración de 9.6 % en volumen (que corresponde a una proporción de 1:4, HF: $H_2O$ ). Los sustratos previamente clivados (cuadrados de 2x2 cm) se sumergen uno a uno durante treinta segundos en la disolución previamente preparada. Pasado dicho tiempo se sacan de ésta y se sumergen en agua destilada durante medio minuto. Transcurrido este tiempo, se sacan del vaso y se enjuagan nuevamente con la piceta de agua destilada. Después de enjuagarse los sustratos se secan con nitrógeno; tan pronto han sido lavados y secados, se montan sobre el plato que va dentro de la evaporadora. Los bastones de aluminio se “lavan” en una disolución acuosa caliente ( $\sim 65^\circ C$ ) de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 17 % en volumen (que corresponde a una proporción de 1 : 4). Una vez que la mezcla está caliente se agregan los bastones de aluminio dejándolos durante siete minutos aproximadamente. Pasado dicho tiempo se sacan y se enjuagan con agua destilada. Después de ser enjuagados se colocan en un vaso con alcohol isopropílico y se dejan ahí hasta que son puestos

sobre una chalupa de tungsteno. La chalupa en el proceso de evaporación se calienta por el efecto Joule debido a la intensidad de corriente eléctrica que se genera en una fuente poder. En cada proceso de aluminizado se ocupan 7 bastones de aluminio.

La evaporadora utilizada es un sistema de alto vacío de Intercovamex. La presión que debe alcanzarse antes de iniciar la evaporación es de  $7.5 \times 10^{-5}$  torr; cuando se ha alcanzado dicha presión, se enciende la fuente de evaporación y se aumenta el voltaje cada minuto de forma que la intensidad de corriente eléctrica que fluye en el sistema aumente en 10 Amperes.

Los bastones de aluminio se funden primero formando una gran gota en la chalupa. Cuando dicha gota empieza a evaporarse, el gas que se evapora inicialmente se queda impregnado sobre un plato pequeño denominado shutter que está colocado entre los sustratos y los bastones de aluminio. Una vez que ha transcurrido un minuto desde que se inició la evaporación, el shutter se mueve para que el aluminio que se está evaporando forme una capa sobre los sustratos de silicio. Cuando vemos que en el vidrio de la cámara se ha formado un espejo y el voltaje ya no puede aumentarse más, damos por concluida la evaporación. Se apaga la fuente y se dejan enfriar las muestras en vacío durante dos horas a fin de que no propiciemos la formación de una capa de alumina ( $Al_2O_3$ ). En cada proceso se obtienen 10 sustratos aluminizados.

### **6.2.2. Tratamiento térmico de los sustratos previamente aluminizados**

Los sustratos previamente aluminizados requieren de un tratamiento térmico para lograr que el aluminio difunda en la oblea de silicio y se obtenga un buen contacto entre el aluminio y la placa de cobre presente en el proceso de anodizado. El tratamiento se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) en un horno en el cual se programa una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ C/min$  hasta alcanzar  $350 \text{ }^\circ C$ , temperatura que se mantiene constante durante veinte minutos. Transcurrido



dicho tiempo, se da por concluido el tratamiento térmico y se dejan enfriar las muestras. Cuando la temperatura es de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, procedemos a sacarlas del horno.

Es importante mencionar que antes de comenzar con la rampa de calentamiento, se introduce durante cinco minutos un flujo alto de nitrógeno para desplazar el oxígeno dentro del horno y evitar la oxidación de nuestros sustratos. Cuando los sustratos ya están aluminizados y tratados térmicamente, están listos para ocuparse en el anodizado.

### 6.2.3. Proceso de anodizado

Para proceder con el anodizado es necesario montar la celda de teflón (véase figura 6.1), preparar el electrolito con el cual se realizará el ataque electroquímico y ajustar el programa que controla la fuente de poder con los parámetros que serán ocupados (intensidad de corriente que circulará por el sistema y el tiempo de ataque, véase tabla 6.1).

El electrolito que se emplea en la síntesis, es una disolución etanólica de HF al 17.1 % en volumen que corresponde a una proporción de  $HF : EtOH : glicerina$  de 5 : 7 : 2, respectivamente. Se preparan 28 mL de electrolito de los cuales 14 mL son de etanol, 10 mL de ácido fluorhídrico y 4 mL de glicerina.

Los componentes de la celda de teflón se enjuagan con etanol y se secan con papel. La placa de cobre que se emplea se lija y el polvo que se produce se remueve con una toalla de papel mojada con etanol. De igual forma, el sustrato que será atacado electroquímicamente se limpia con un hisopo mojado en EtOH y éste se coloca de forma que el aluminio tenga contacto con el cobre y la cara pulida del sustrato quede expuesta al electrolito previamente preparado. Una vez que la celda ha sido sellada, se hacen pruebas de fuga con etanol, en caso de no existir se procede a verter el electrolito en la celda y a colocar la malla de platino encima del sustrato (véase figura 6.1).

Antes de comenzar con la síntesis, se revisa el circuito aplicando una intensidad de corriente de 0.0196 A sobre la malla de platino durante un segundo y si el voltaje que se obtiene se encuentra en un intervalo de 2-5 mV, podemos confiar en que el anodizado será exitoso considerando que los sustratos han sido debidamente aluminizados.

Se trabajó con tres intensidades de corriente eléctrica a fin de obtener diferentes tamaños en el diámetro de poro (véase tabla 6.1). Por cada valor de intensidad de corriente eléctrica se obtuvieron cinco muestras.

Sabemos que cuando se incrementa la intensidad de corriente eléctrica, la velocidad de ataque también lo hace y esto produce un mayor espesor de la capa de Si-P. Dado que nuestro interés es obtener espesores de Si-P similares, cuando la densidad de corriente eléctrica es de  $50 \text{ mA/cm}^2$  se empleó un tiempo de ataque menor.

<b>Condiciones empleadas en el anodizado</b>		
Intensidad de corriente eléctrica (A)	tiempo de ataque (s)	Densidad de corriente eléctrica ( $\text{mA/cm}^2$ )
0.0196	37	12
0.0489	37	30
0.0815	10	50

Tabla 6.1: Condiciones empleadas de intensidad de corriente eléctrica y tiempo de ataque durante el anodizado

Después de cada ataque electroquímico, se retira el electrolito de la celda y se enjuaga con etanol la superficie atacada, cuidando que ésta se encuentre mojada con este disolvente todo el tiempo hasta que se sumerja en pentano. Se dejan las muestras en pentano durante una hora mínimo; aunque sí el ambiente está muy húmedo, se dejan hasta dos horas.

Transcurrido dicho tiempo, las muestras se sacan del pentano para secarse con

nitrógeno. Este último paso (el secado) es crucial para mantener intacta la capa de silicio poroso sintetizada, ya que si no se realiza adecuadamente se puede desprender ésta misma, conforme vamos secando. Tan pronto se sintetizan las muestras, se mide la fotoluminiscencia y se obtienen los espectros de infrarrojo (IR). Cabe mencionar que para la obtención de los espectros de IR es necesario remover la capa de aluminio que se depositó en la parte trasera de las muestras y esto se lleva a cabo con una disolución acuosa de ácido fluorhídrico al 10 %.

### **6.3. Impurificación con fosfina ( $PH_3$ ) del Si-P mediante PECVD**

El silicio poroso se impurifica tipo-n con fósforo (elemento de la familia V) para formar la heterounión con el silicio cristalino dopado tipo-p (dopado con boro). Las muestras de silicio poroso obtenidas se partieron por la mitad de modo que una de las mitades se guardó como “blanco” y la otra mitad se sometió al tratamiento de plasma e impurificación.

Las condiciones de potencia, de flujo de gases, de temperatura, de presión, de tiempo ocupadas en el PECVD fueron las condiciones óptimas (véase tabla 6.2) que se encontraron en un trabajo de investigación previo a este del grupo de investigación MAVER (Materiales AVanzados para Energías Renovables) en el IIM a cargo del Dr. Guillermo Santana [Alvarado Ramos, 2017].

La inyección de gases en la cámara de vacío del PECVD se realiza de forma laminar, de modo que para asegurar que fuera un flujo semejante el que llegaba a las muestras, sólo eran colocadas dos diferentes en el plato. Cabe mencionar que por este método fueron impurificadas nueve muestras en total; es decir, tres muestras por cada densidad de corriente eléctrica empleada en la síntesis. EL vacío dentro de la cámara del PECVD se rompió hasta que la temperatura dentro de ésta fuera igual a la ambiental.

<b>Condiciones empleadas en el PECVD</b>	
Tratamiento de plasma previo a la impurificación	Impurificación tipo- n
Pot=100 Watt P=0.500 torr Flujo: $H_2=50$ sccm  t=1 min T= 350 °C	Pot=100 Watt P=1.00 torr Flujo: $H_2=100$ sccm, DCS=15 sccm, Ar=10 sccm, $PH_3=5$ sccm  t=2 min T= 350 °C

Tabla 6.2: Condiciones empleadas en el tratamiento de plasma y la impurificación.

Tan pronto se sacaban las muestras del PECVD, se les medía la fotoluminiscencia y se obtenían los espectros de IR.

#### **6.4. Impurificación con ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) del Si-P mediante difusión.**

Se preparó una disolución de  $H_3PO_4$  al 10% v/v y se vertió en una botella con un atomizador pequeño. Por otro lado, con cinta adhesiva se hizo una máscara que cubriera el silicio cristalino de la muestra de Si-P, dejando expuesta únicamente el área que fue atacada electroquímicamente. El área descubierta (Si-P), previamente sopleteada con nitrógeno, fue rociada con la disolución de  $H_3PO_4$ .

Fueron impurificadas por este método seis muestras, dos por cada densidad de corriente eléctrica empleada en la síntesis.

Cabe mencionar que tres de estas muestras, tuvieron un depósito de una película delgada de nitruro de silicio ( $SiN_x$ ) mediante PECVD previo a la síntesis del Si-P, con la finalidad de que si caían gotas de ácido ortofosfórico en el silicio cristalino, no difundiera en la red cristalina del Si al momento de realizar el tratamiento

térmico y, el fósforo eléctricamente activo fuera únicamente el que habrá difundido en el Si-P.

Una vez que todas las muestras fueron rociadas, se introdujeron a un horno en un tubo de cuarzo para someterlas a un tratamiento térmico a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos bajo un flujo constante de  $N_2$ . El enfriamiento de las muestras se llevo a cabo también bajo flujo del mismo gas.

Una vez que la temperatura del horno es igual a la ambiental, se sacan las muestras y se sumergen completamente en una disolución caliente ( $\sim 65^{\circ}\text{C}$ ) al 10 % v/v de  $HNO_3$ , después se enjuagan con abundante agua. Posteriormente, se introducen en una disolución de HF al 10 % v/v y se enjuagan con abundante agua, para finalmente secarse con nitrógeno. Las muestras fueron caracterizadas mediante PL únicamente.

### **6.5. Depósito de una capa delgada de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) mediante sputtering**

Para realizar la medición de voltaje a circuito abierto de las muestras con iluminación y sin ella, fue necesario depositar antes una capa de AZO sobre las muestras ya impurificadas; para que cuando las puntas del multímetro las tocarán, no colapsaran los poros.

Se depositó una película de AZO sobre una serie de Si-P impurificado mediante PECVD (tres muestras) y sobre todas las muestras impurificadas mediante difusión.

Como se sabe, el AZO es un material transparente al espectro visible debido a su ancho de banda prohibido directo: 3.2 eV [Galdámez Martínez, 2017]; de forma que los excitones que se formen en el material con la heterounión p-n al ser iluminados, provendrán únicamente de éste, lo que significa que el AZO fungirá solo como colector de los electrones que han sido separados.

La potencia empleada fue de 45 Watt, el flujo de argón ocupado fue de 20 sccm

y el depósito se realizó durante 15 minutos. Una vez depositada la capa de AZO, se lijaron los bordes y la parte posterior del material que es de aluminio para remover una posible capa de alúmina que es un material resistivo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Síntesis de silicio poroso.

Se obtuvieron más de veinte muestras de Si-P durante el desarrollo del presente trabajo de investigación. No obstante, sólo se impurificaron quince. Las muestras, fueron etiquetadas conforme se señala en la tabla 7.1:

Muestras		
Densidad de corriente eléctrica (mA/cm <sup>2</sup> )	Impurificación por PECVD	Impurificación por difusión de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
12	m3, mb1, mb2	mb3, mb4
30	mm1, mm2, mm3	mm4, mm5
50	ma1, ma2, ma3	ma4, ma5

Tabla 7.1: Etiquetado de las muestras

En la figura 7.1 se muestra la apariencia física de tres muestras, cada una de ellas sintetizada a una densidad de corriente eléctrica distinta. El color de la capa de silicio poroso sintetizado es una de las primeras características ópticas que podemos observar a simple vista.

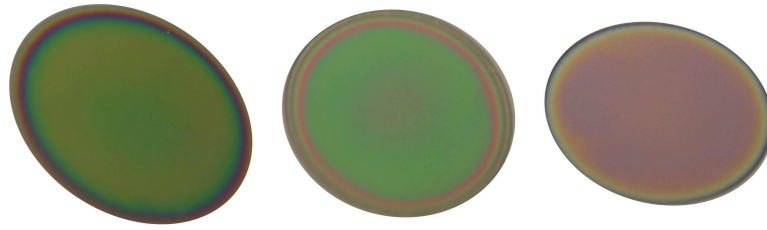


Figura 7.1: Silicio poroso sintetizado con una densidad de corriente (de izquierda a derecha)  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ ,  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  y  $J=50 \text{ mA/cm}^2$

La diferencia de color se debe a que reflejan de forma diferente la luz ya que los espesores y el tamaño del diámetro del poro difieren.

#### **7.1.1. Caracterización de la geometría y morfología del silicio poroso obtenido.**

Para describir las capas de silicio poroso obtenidas tras un ataque anódico, es necesario caracterizar su morfología, su geometría y su grado de porosidad. La geometría combina el promedio del diámetro de los poros y la distancia entre ellos, mientras que la morfología está relacionada con las propiedades longitudinales de los poros; es decir, sus formas, su orientación (perpendicular a la superficie, inclinado o dispuestos al azar) y sus relaciones. A su vez, la porosidad está definida como la fracción de huecos dentro de la capa de silicio poroso, lo que implica conocer la relación que hay entre el volumen total de los poros y el de la capa entera.

La microscopía electrónica es una técnica que es ocupada por excelencia para analizar la estructura (morfología y geometría) de las capas de silicio poroso. Mediante las imágenes de la vista superior del Si-P que pueden tomarse a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM), podemos obtener información visual sobre la geometría de las capas y con las imágenes que pueden obtenerse de la sección transversal de dicho material, podemos extraer información sobre la



morfología que exhibe [Elia et al., 2016].

Las figuras 7.2, 7.4 y 7.6 son imágenes SEM de la vista superior del silicio poroso sintetizado a partir de tres condiciones diferentes de densidad de corriente eléctrica. El voltaje de aceleración de los electrones empleado en la obtención de dichas imágenes fue bajo, i.e., 2.0 kV; asimismo, la distancia de trabajo entre el plano focal y la muestra fue de 5.0 mm, 4.2 mm y 4.8 mm respectivamente. A partir de dichas imágenes podemos decir que la geometría del poro del Si-P sintetizado es circular y elipsoidal.

Las figuras 7.3, 7.5 y 7.7 muestran la distribución de los tamaños de poro del Si-P sintetizado a partir de tres condiciones de "J". El análisis se realizó a partir de la medición, con el programa ImageJ, de los diámetros de poro hecha en dos muestras diferentes sintetizadas bajo la misma condición.

A partir de los histogramas, se observa que el Si-P sintetizado a partir de la densidad de corriente eléctrica más alta ( $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ ), posee una mayor distribución del tamaño de poro, obteniendo poros cuyo diámetro está por encima de  $15 \pm 5.6 \text{ nm}$ ; mientras que la distribución del diámetro de poro del Si-P sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  y  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  es semejante; i.e.,  $7.8 \pm 1.9 \text{ nm}$  y  $10.7 \pm 2.5 \text{ nm}$  respectivamente.

Asimismo, de acuerdo con la tabla 4.7, el Si-P sintetizado en este trabajo es un material mesoporoso. Se corrobora también que el diámetro de poro varía de forma directamente proporcional con la intensidad de corriente empleada.

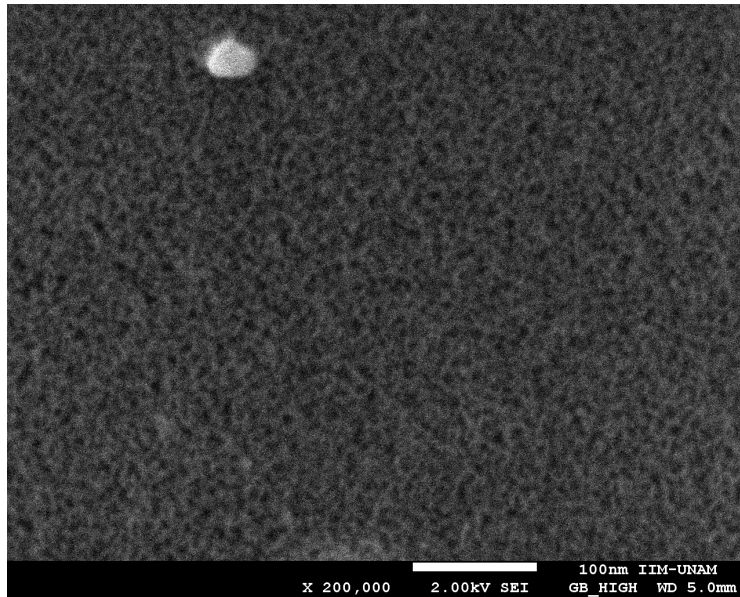


Figura 7.2: Imagen frontal SEM ( $\times 200,000$  aumentos) de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=12 \text{ mA/cm}^2$

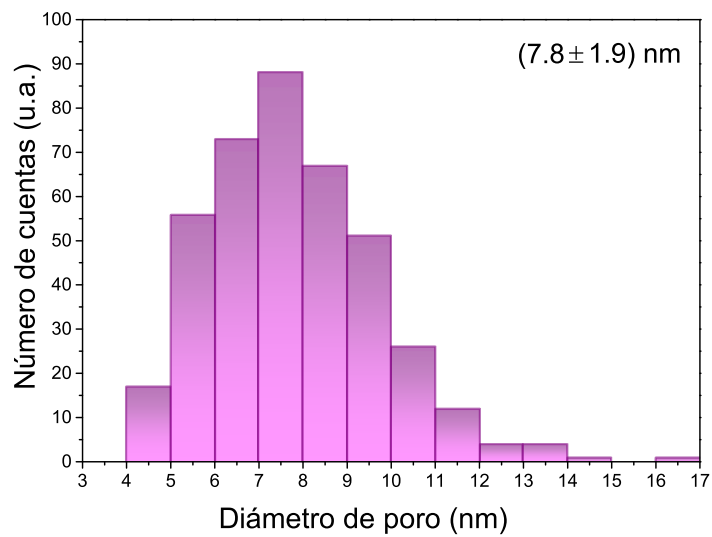


Figura 7.3: Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=12 \text{ mA/cm}^2$

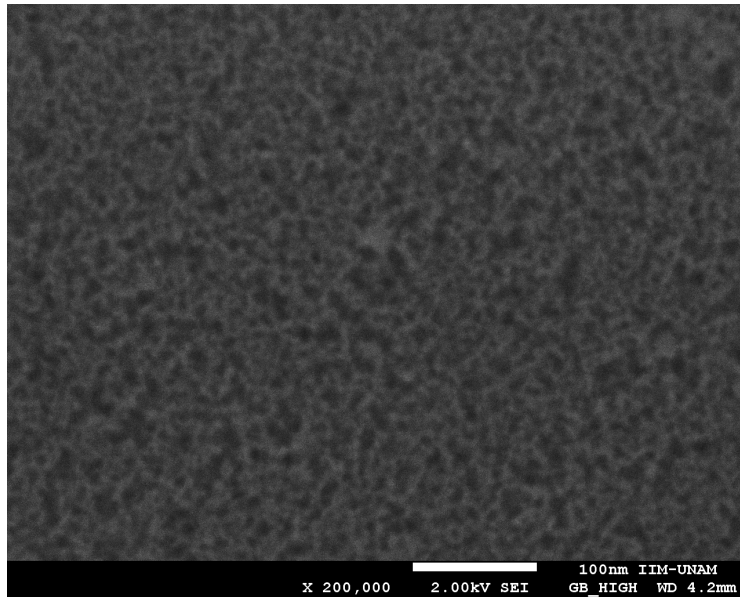


Figura 7.4: Imagen frontal SEM (x200,000 aumentos) de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

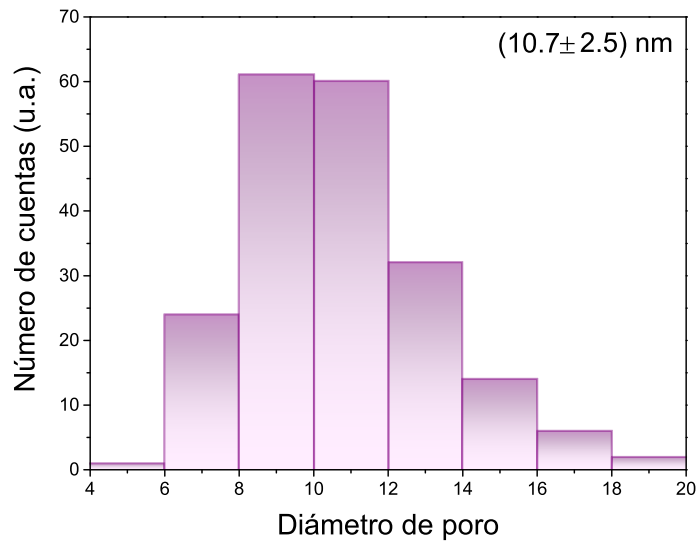


Figura 7.5: Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=30 \text{ mA/cm}^2$

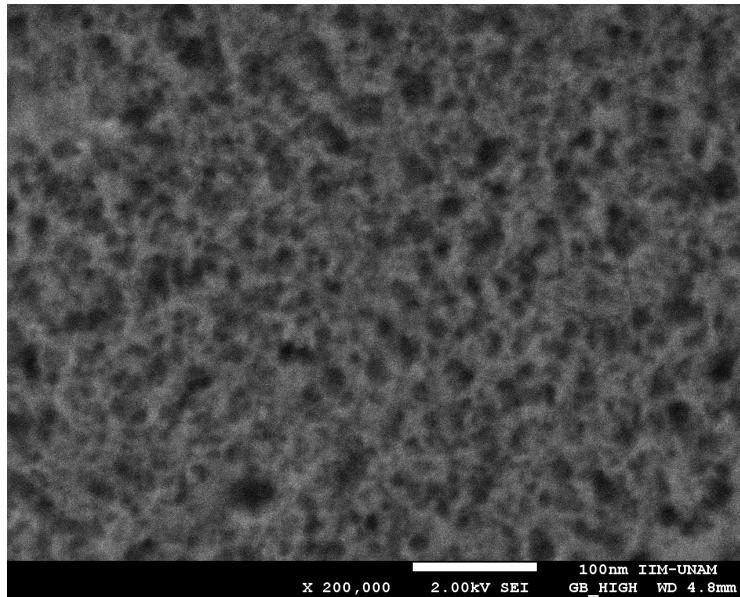


Figura 7.6: Imagen frontal SEM (x200,000 aumentos) de Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ .

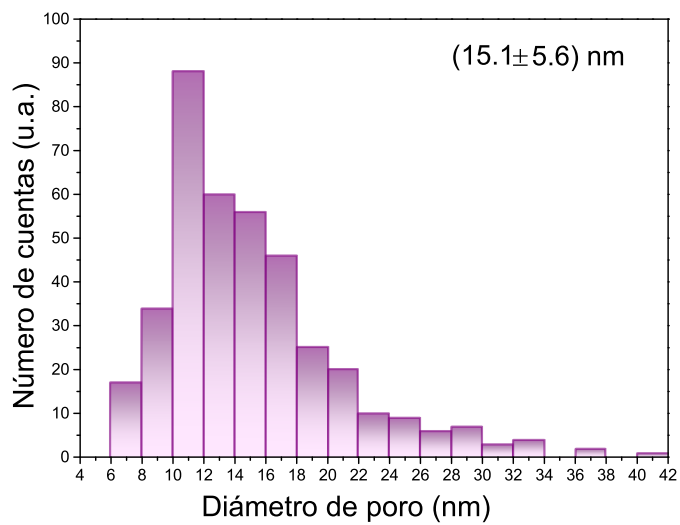


Figura 7.7: Distribución de tamaño de poro del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=50 \text{ mA/cm}^2$

A partir de la totalidad de imágenes obtenidas mediante SEM de la sección transversal de diferentes muestras y, mediante la medición del espesor de la capa con el programa image J, obtuvimos los espesores promedio de las capas del Si-P sintetizado (véase tabla 7.2).

Las figuras 7.8, 7.9 son ejemplos de las imágenes SEM de la sección transversal del Si-P sintetizado.

<b>J empleada en la síntesis de Si-P, <math>mA/cm^2</math></b>	<b>tiempo del anodizado, s</b>	<b>Espesor de capa de Si-P, nm</b>
12	37	$339.2 \pm 15.1$
30	37	$668.3 \pm 36.7$
50	10	

Tabla 7.2: Espesores de la capa de Si-P sintetizado bajo diferentes densidades de corriente eléctrica

Como se puede observar en dichas imágenes, el espesor de la capa de Si-P sintetizado a  $30 mA/cm^2$  es aproximadamente el doble del espesor obtenido para el Si-P sintetizado a  $12 mA/cm^2$ ; lo anterior nos corrobora que la velocidad de ataque aumenta conforme se incrementa la densidad de corriente eléctrica empleada en la síntesis del Si-P. Cabe mencionar que ambos materiales tuvieron el mismo tiempo de ataque electroquímico y es por ello que se puede hacer la comparación directa. Para el caso del Si-P sintetizado a  $50 mA/cm^2$  se presentó la dificultad de medir el espesor real de la capa debido a que al momento de clivar las muestras, la capa porosa colapsaba. Muestra de ello es la imagen SEM de una de las muestras (véase figura 7.10).

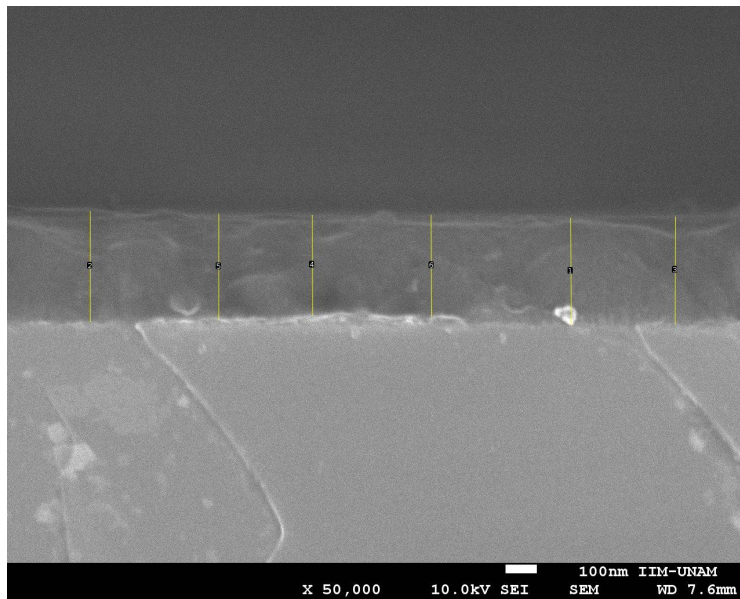


Figura 7.8: Imagen SEM ( $\times 50,000$  aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ .

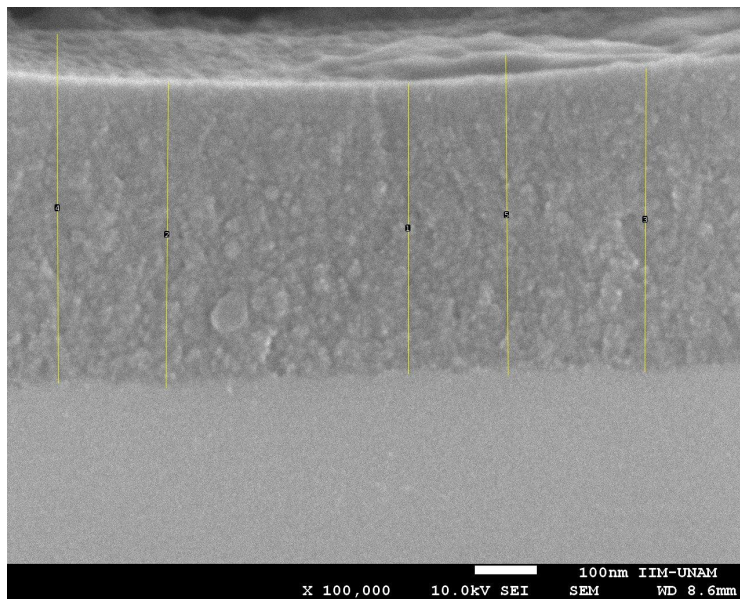


Figura 7.9: Imagen SEM ( $\times 100,000$  aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

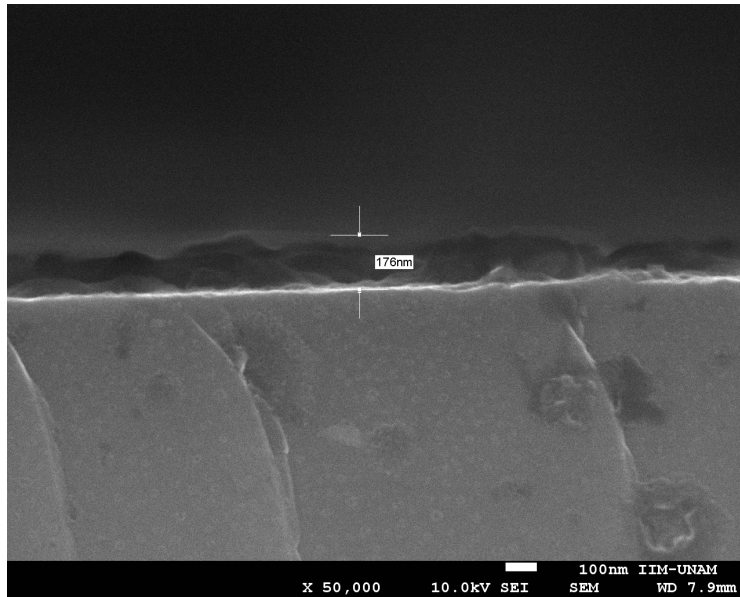


Figura 7.10: Imagen SEM ( $\times 50,000$  aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a una densidad de corriente eléctrica  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ .

### 7.1.2. Composición química del silicio poroso.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, uno de los mecanismos propuestos para la síntesis de silicio poroso (véase figura 7.11), nos indica que en la superficie se forman primero las especies de hidróxido de silicio, para después intercambiar los aniones hidróxido ( $-OH^-$ ) por los aniones fluoruro ( $-F^-$ ) presentes en el electrolito. Una vez que ocurrió el intercambio de aniones (dicho paso se propone como el paso lento), se disuelve rápidamente el silicio fluorinado y es así como ocurre la formación de poros. Puede darse el caso de que solamente se realice un pulido electroquímico, el que se dé uno u otro proceso dependerá de las tasas relativas de hidróxido en la superficie [Blackwood and Zhang, 2003].

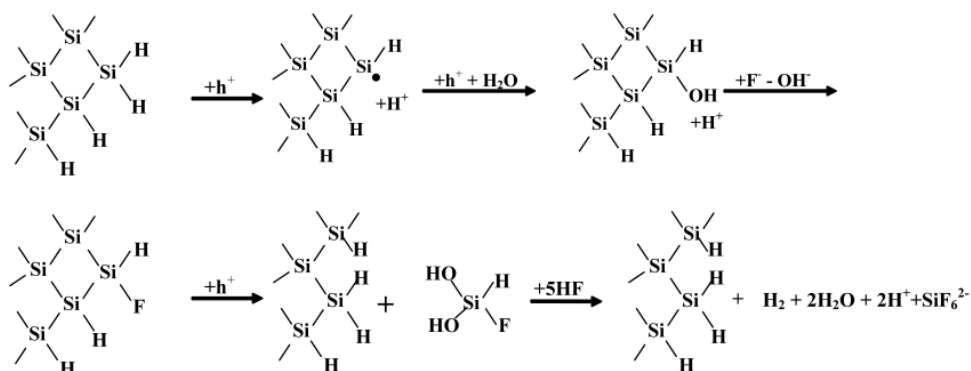


Figura 7.11: Mecanismo propuesto por [Blackwood and Zhang, 2003], para la síntesis de silicio poroso

Como se observa en el mecanismo citado arriba, en el silicio poroso (primer producto de la última reacción) podemos observar la presencia de enlaces Si-Si y Si-H fundamentalmente; sin embargo, es posible que existan también enlaces Si-OH debido a la especie intermediaria propuesta y enlaces Si-F.

Para determinar los enlaces químicos principales, presentes en la superficie, se obtuvieron los espectros de infrarrojo de todas las muestras. No obstante, para efectos explicativos sólo se muestran los espectros IR de tres muestras de silicio poroso, cada una sintetizada bajo una densidad de corriente eléctrica diferente (véase figura 7.12). La respuesta espectroscópica de estas tres muestras es característica de todas las analizadas.



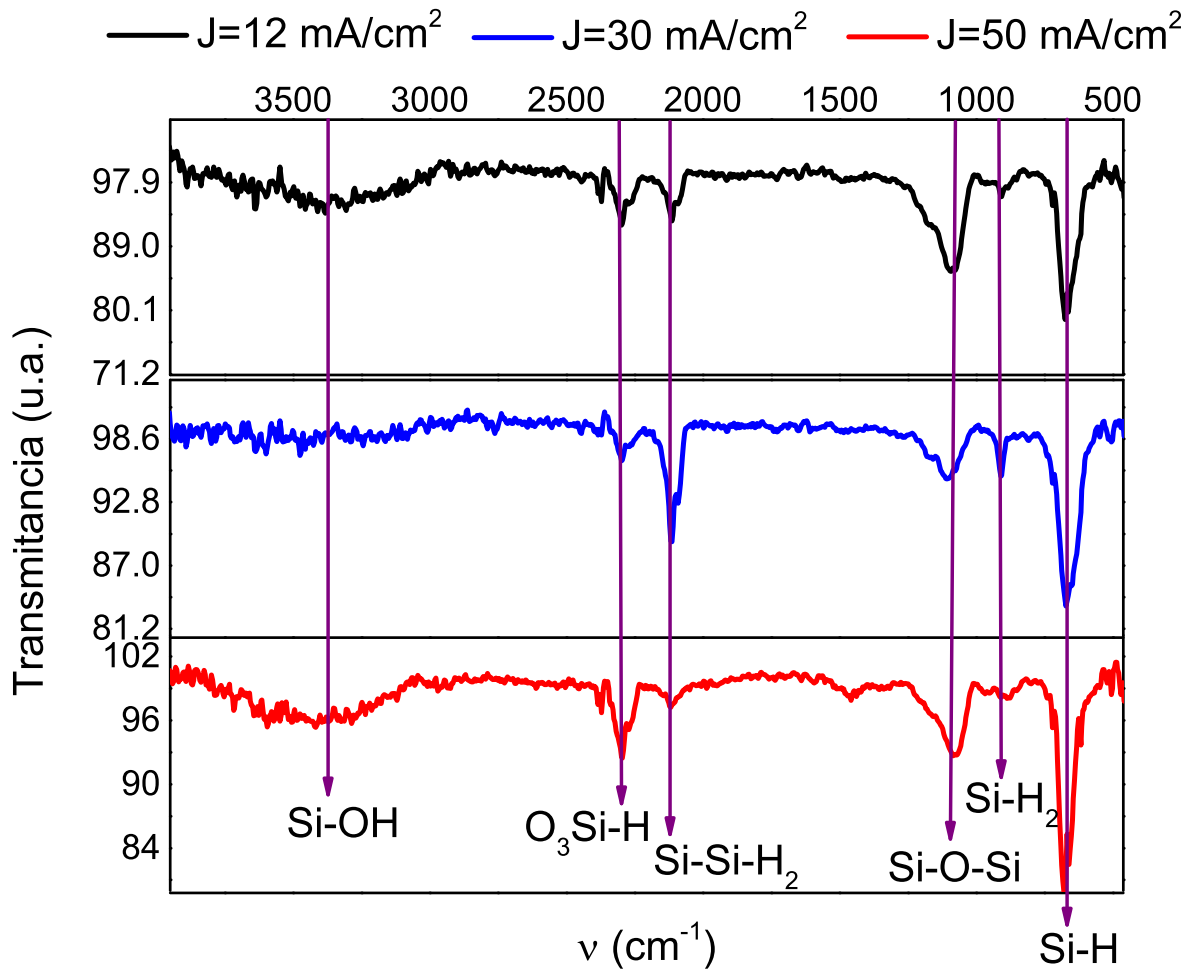


Figura 7.12: Espectros de infrarrojo del silicio poroso sintetizado

En los espectros de IR encontramos las bandas de vibración de los enlaces señalados arriba (Si-Si, Si-H, Si-OH). Asimismo, se observa la banda de vibración debido al enlace Si-O-Si, lo cual nos indica que la superficie se ha oxidado. En la tabla 7.3 se detallan los números de onda en los cuales aparecen las bandas de vibración de los enlaces mencionados.

Número de onda ( $cm^{-1}$ )			Tipo de enlace	Modo vibracional
J empleada en la síntesis de Si-P ( $mA/cm^2$ )				
12	30	50		
662.6	649.7	659.1	Si-H	wagging
908.2	909.3	906.5	Si-H <sub>2</sub>	scissors
1088.2	1103.5	1076.9	Si-O-Si	asymmetric stretching
2115.1	2115.1	2117.6	Si-Si-H	stretching
2296.9	2296.9	2296.9	Si-H ( $O_3Si - H$ )	stretching
3363.6	3435.5	3444	Si-OH	stretching

Tabla 7.3: Espectros de infrarrojo de silicio poroso sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica

### 7.1.3. Fotoluminiscencia del silicio poroso obtenido.

Cuando las muestras de Si-P sintetizadas a diferentes densidades de corriente eléctrica son irradiadas por un haz de láser de He-Cd, cuya longitud de onda es de 325 nm, todas emiten en el intervalo del espectro visible cuyo pico se encuentra centrado en la región del rojo.

En la figura 7.13 se presentan los espectros normalizados de fotoluminiscencia de las cinco muestras de Si-P sintetizadas a partir de la densidad de corriente eléctrica más baja, i.e.,  $12 mA/cm^2$ . A partir de dichos espectros, se calculó la longitud máxima de emisión promedio:  $(669.4 \pm 4.0)$  nm.

En la figura 7.14 se presentan los espectros normalizados de fotoluminiscencia de las cinco muestras de Si-P sintetizadas empleando como densidad de corriente eléctrica  $30 mA/cm^2$ . A partir de dichos espectros, se calculó la longitud máxima de emisión promedio:  $(656.0 \pm 12.2)$  nm.

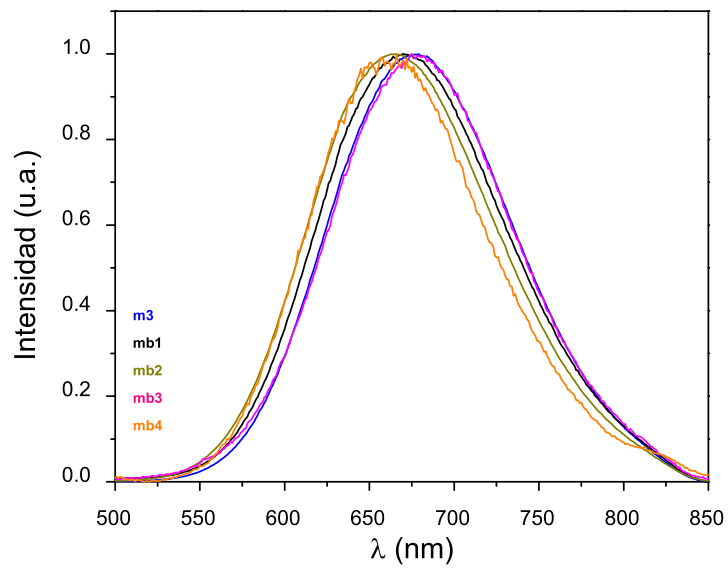


Figura 7.13: Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$

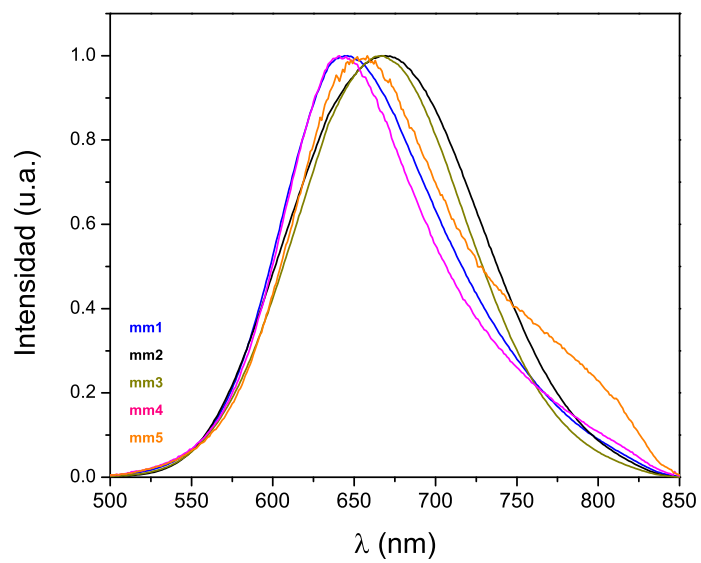


Figura 7.14: Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$

En la figura 7.15 se presentan los espectros normalizados de fotoluminiscencia de

las cinco muestras de Si-P sintetizadas a partir de la densidad de corriente eléctrica más alta, i.e.,  $50 \text{ mA/cm}^2$ . A partir de dichos espectros, se calculó la longitud máxima de emisión promedio:  $(648.2 \pm 3.7) \text{ nm}$ .

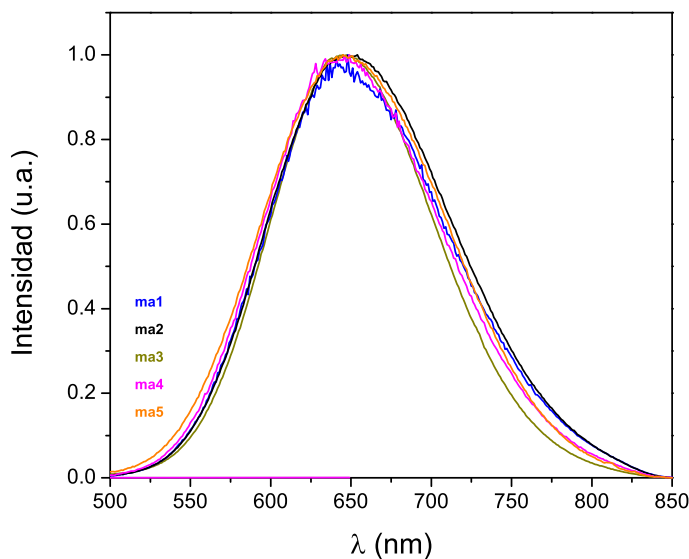


Figura 7.15: Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$

La banda que observamos en los diferentes espectros de PL es denominada banda S y es una de las más estudiadas debido a la alta emisión que muestra. Aunque ésta última no es proporcional al área interna superficial del Si-P, sí debe excederse un límite de porosidad antes de que dicha banda aparezca [Cullis, 1997], es decir, la intensidad de las bandas de Si-P incrementa con el incremento de su porosidad [Salman et al., 2012]. Lo anterior, nos da indicio de manera indirecta que las capas de Si-P obtenidas son altamente porosas. En el caso del Si-P que fue sintetizado a una mayor densidad de corriente eléctrica, se observa que la longitud promedio del máximo de emisión está desplazada hacia el azul. Esto se debe a que el tamaño de los nanocristales que conforman las paredes interconectadas por los huecos son más pequeños que

aquellos que conforman las paredes del silicio poroso sintetizado a una menor densidad de corriente eléctrica. Es decir, a medida que aumenta el diámetro de poro disminuye el tamaño del cristal y en los espectros de PL se refleja con un corrimiento hacia el azul.

Para visualizar de manera más clara el desplazamiento de las longitudes máximas de emisión del Si-P (referido en el párrafo anterior), en la figura 7.16 se presentan los espectros PL normalizados de tres muestras (m3, mm2 y ma2) sintetizadas a diferentes densidades de corriente eléctrica.

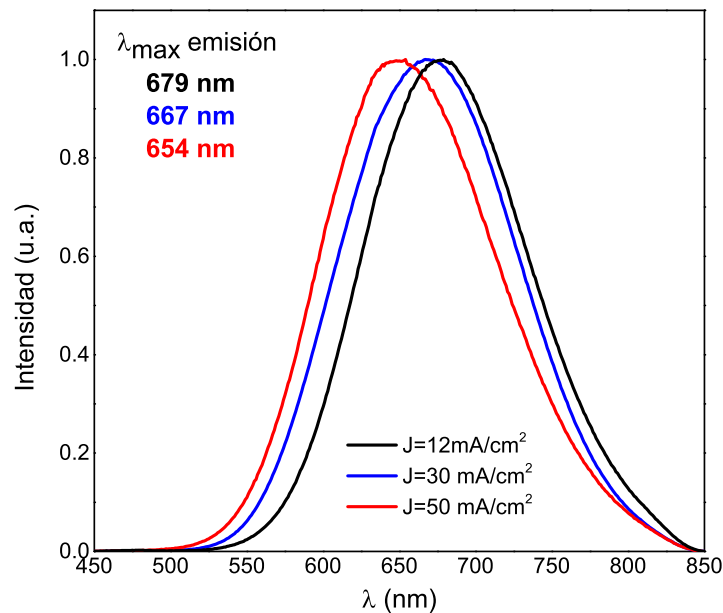


Figura 7.16: Espectros de fotoluminiscencia normalizados de Si-P sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica

Adicionalmente, se presentan los espectros PL de las mismas muestras sin normalizar (véase figura 7.17). En éstos, podemos observar que la intensidad del espectro PL de la muestra sintetizada a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  es la mayor y, la intensidad del espectro PL de la muestra sintetizada a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  es la menor. Lo anterior podría parecer contradictorio ya que conforme lo reportado en la literatura, el aumento en la densidad de corriente eléctrica empleada para la

síntesis de Si-P se debiera reflejar en un aumento en la porosidad y a su vez en aumento en la intensidad de los espectros de PL de las muestras. Sin embargo, para la comparación de los resultados, requerimos que las muestras hayan sido sintetizadas bajo las mismas condiciones, lo cual no se cumplió para las muestras sintetizadas a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  ya que el tiempo de ataque para éstas fue menor al empleado para el resto de las muestras sintetizadas y caracterizadas, es decir, el tiempo de síntesis fue de 10 segundos.

Entonces es por ello que no debemos esperar que la intensidad en los espectros PL de las muestras sintetizadas a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  fuera la mayor. No obstante, a partir de la comparación entre los resultados de las muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones excepto por la densidad de corriente eléctrica empleada (muestras sintetizadas a 12 y  $30 \text{ mA/cm}^2$ ), se corrobora que la intensidad de los espectros de PL aumenta conforme aumenta también la porosidad [Salman et al., 2012]. Se corrobora también lo que se observó mediante SEM, es decir, que las muestras sintetizadas a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  son las más porosas, seguidas de las muestras sintetizadas a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  y finalmente las muestras sintetizadas a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  son las menos porosas.

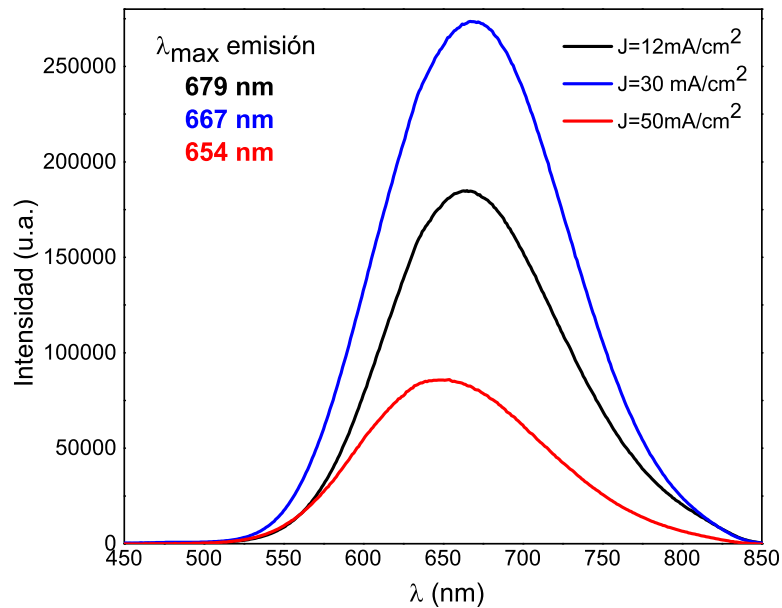


Figura 7.17: Espectros de fotoluminiscencia de Si-P sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica

## 7.2. Impurificación del silicio poroso sintetizado mediante PECVD

El silicio enlazado al fósforo provenientes de los gases diclorosilano y fosfina respectivamente que se inyectan a la cámara de reacción empleada para el depósito químico asistido por plasma en fase vapor (PECVD), se infiltra en los poros del Si-P a fin de impurificar dicho material y lograr la unión p-n como se ilustra en la figura 7.18.

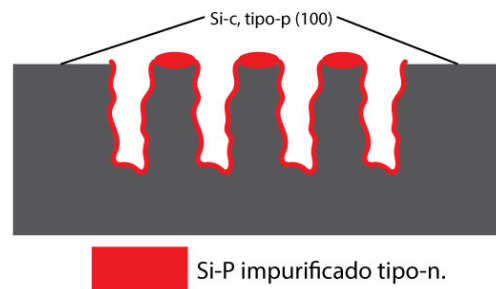


Figura 7.18: Esquema del silicio poroso impurificado.

### 7.2.1. Fotoluminiscencia del Si-P impurificado mediante PECVD

Todas las muestras de Si-P que fueron impurificadas mediante depósito químico asistido por plasma en fase vapor -PECVD-, fueron sometidas a un tratamiento previo de plasma de hidrógeno a fin de pasivar la superficie (formación de enlaces de hidrógeno). Para conocer el efecto de este tratamiento sobre las muestras, se impurificó adicionalmente una muestra (m1) sin realizar previamente dicho tratamiento (véase figura 7.19).



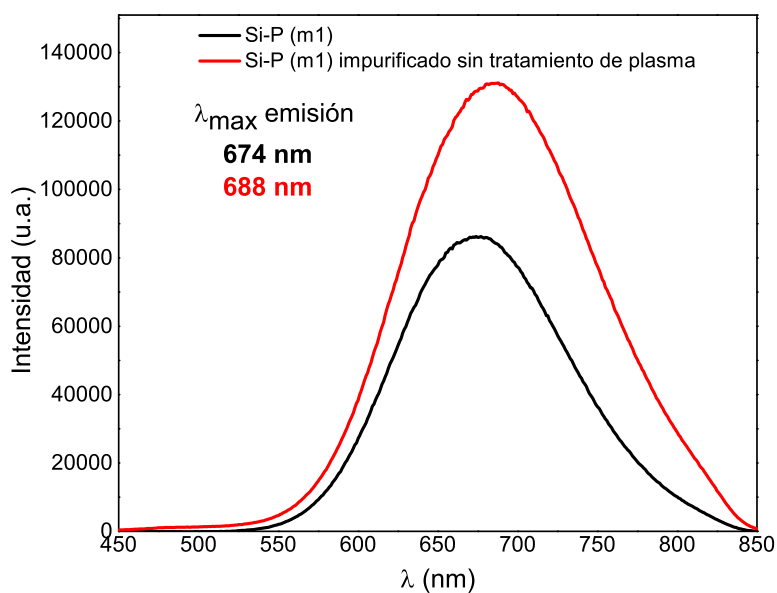


Figura 7.19: Si-P impurificado sin tratamiento de plasma (m1)

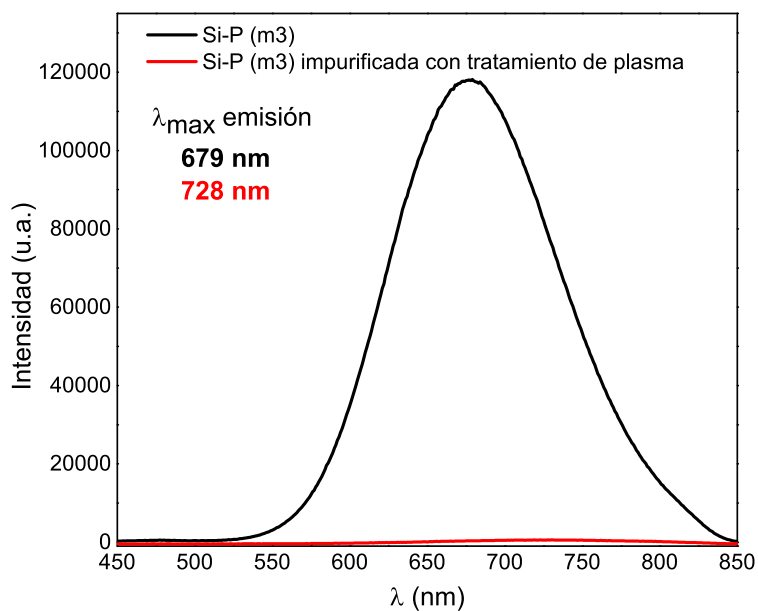


Figura 7.20: Si-P impurificado con tratamiento de plasma (m3)

A partir de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las dos muestras

(m1, m3) sintetizadas a una misma densidad de corriente eléctrica ( $J=12 \text{ mA/cm}^2$ ) e impurificadas, de las cuales una tuvo tratamiento de plasma previo (m3, véase figura 7.20) y la otra no (m1), observamos que el tratamiento de plasma de hidrógeno disminuye la emisión del silicio poroso (lo cual es conveniente para las celdas solares) debido a que elimina los defectos en la superficie de dicho material, es decir, los átomos de hidrógeno se enlazan a aquellos átomos de silicio que no poseen sus cuatro enlaces completos y que son trampas de electrones [Shi and Kioupakis, 2015]. En una trampa lo que ocurre es la recombinación de un hueco y un electrón acompañada de la emisión de un fotón; por ende, si se disminuye esta recombinación, la intensidad en los espectros PL disminuye. Dichas trampas son un problema para la eficiencia de celdas solares ya que en dichos dispositivos se necesita que sea mínima la recombinación de pares electrón-hueco para que éstos contribuyan a la generación de corriente eléctrica y es por ello que la pasivación es necesaria si el material será empleado para celdas solares [Lipiński et al., ].

Otro hecho importante por resaltar, es que ambas muestras después de haber sido impurificadas presentan un corrimiento hacia el infrarrojo en su longitud máxima de emisión. Para el caso de la muestra m1, la diferencia entre la longitud máxima de emisión del Si-P sintetizado sin impurificar y del Si-P impurificado es de 14 nm; mientras que en el caso de la muestra m3 dicha diferencia es de 49 nm (véase figura 7.21).

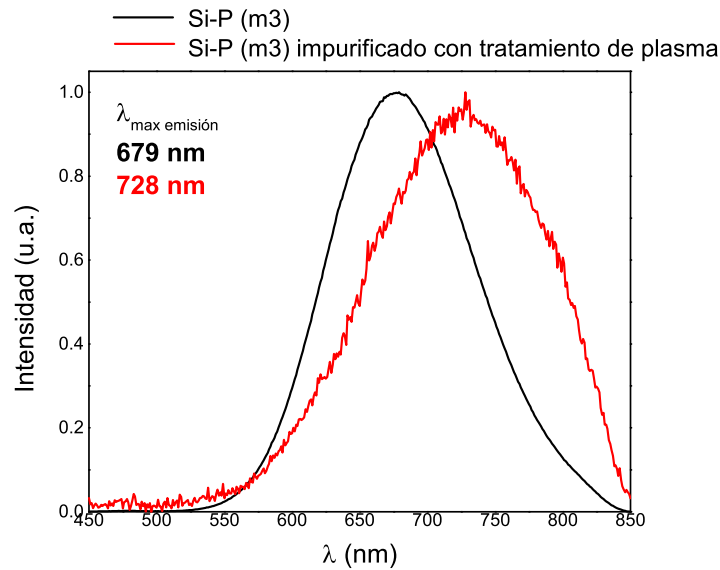
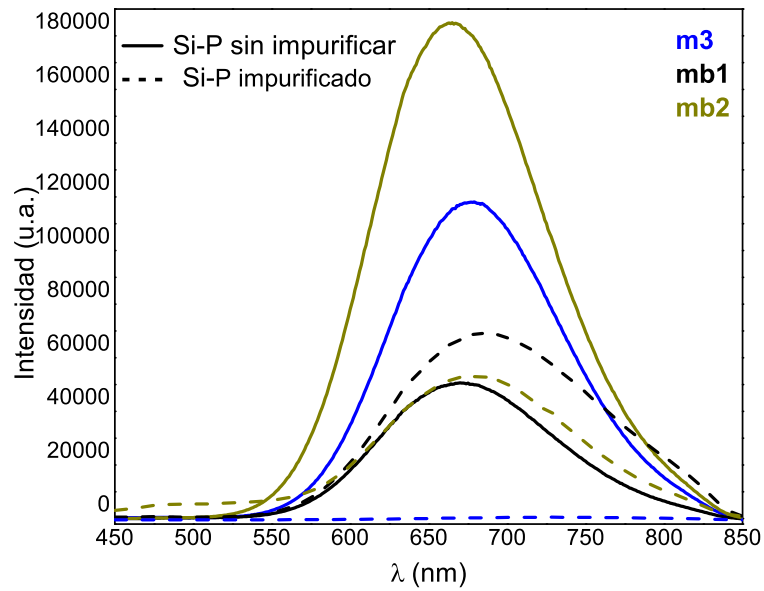
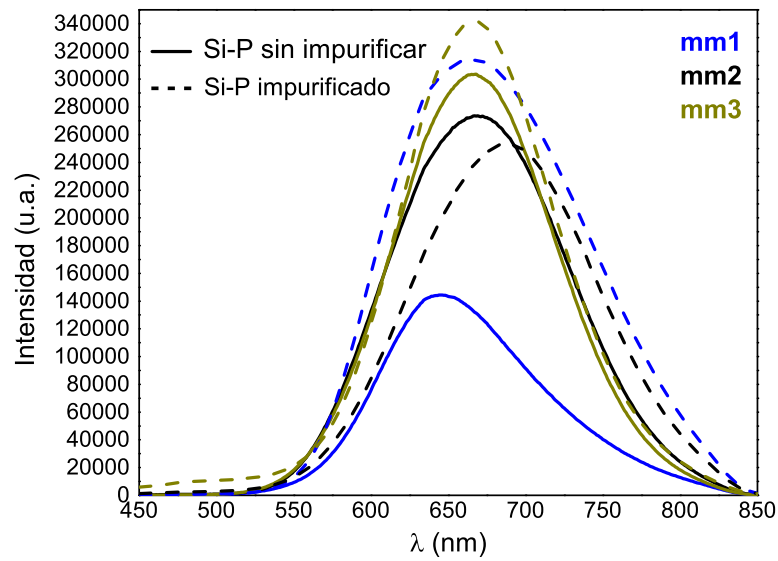


Figura 7.21: Espectro de PL normalizado de Si-P impurificado con tratamiento de plasma (m3)

El comportamiento señalado arriba se reproduce para las muestras de Si-P sintetizadas a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  y  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ ; es decir, el tratamiento de plasma de hidrógeno y la impurificación disminuye de forma notable la fotoluminiscencia de éstas tal como se observa en los espectros PL (véase figura 7.22 y 7.24). Sin embargo, en el caso del Si-P sintetizado a  $J= 30 \text{ mA/cm}^2$  este comportamiento no se cumple y, como se observa en los espectros PL de estas muestras (véase figura 7.23), la intensidad de la emisión aumenta después de haber sido tratadas e impurificadas, siendo la muestra mm1 la más emblemática por presentar la mayor diferencia en intensidades. En cada una de las figuras, se presentan los espectros PL de las muestras de Si-P sin impurificar (línea continua) y se contrastan con los espectros PL de las mismas muestras tratadas e impurificadas (línea discontinua).

Figura 7.22: Si-P sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVDFigura 7.23: Si-P sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD

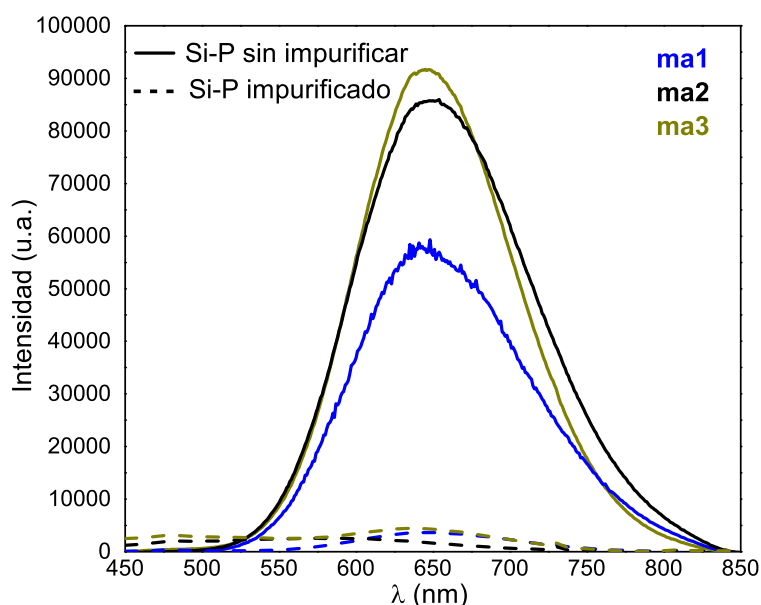


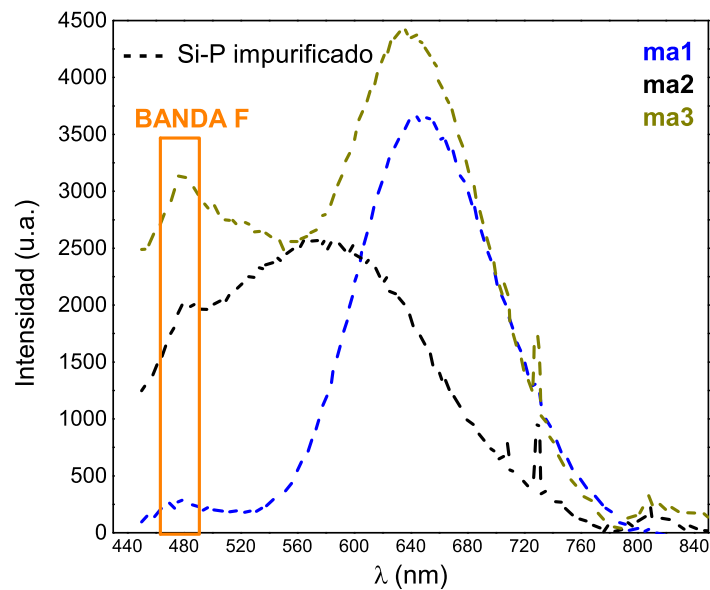
Figura 7.24: Si-P sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD

En relación con el desplazamiento de la longitud máxima de emisión de las muestras, tras haber sido tratadas con plasma de hidrógeno e impurificadas, podemos decir que para las muestras sintetizadas a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  y  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ , aunque no tan significativo como en las muestras m1 y m3, se mantiene el comportamiento presentándose un desplazamiento hacia el infrarrojo (véase tabla 7.4). Sin embargo, para el caso de las muestras sintetizadas a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  se da un desplazamiento hacia el azul, siendo la muestra ma2 la más representativa de dicho cambio por presentar una diferencia en las longitudes máximas de emisión; i.e., 72 nm.

Por otro lado, la forma de los espectros PL de las muestras de Si-P sintetizadas a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  ya tratadas e impurificadas, se ve modificada; es decir, además de la banda de emisión S, se observa la banda denominada "F" en 474 nm, 478 nm y 477.8 nm para las muestras ma1, ma2 y ma3 respectivamente. Para mayor detalle, véase la figura 7.25 correspondiente a los espectros PL únicamente de las muestras ya tratadas e impurificadas.

$J$ ( $mA/cm^2$ )	muestra	$\lambda_{max}$ (nm)	
		Si-P	Si-P impurificado
12	m3	679	728
	mb1	670	685
	mb2	665	673
30	mm1	646	660
	mm2	667	688
	mm3	668	665
50	ma1	648	645
	ma2	649	577
	ma3	645	635

Tabla 7.4: Longitudes máximas de emisión de espectros PL del Si-P impurificado

Figura 7.25: muestras de Si-P sintetizadas a  $J=50 mA/cm^2$  e impurificadas mediante PECVD

Dicha banda F está asociada principalmente a las capas de Si-P parcialmente

oxidadas; por tanto, podemos inferir que las muestras sintetizadas a partir de la densidad de corriente eléctrica más alta están más oxidadas que el resto, debido a la mayor porosidad que presentan.

### 7.2.2. Morfología del Si-P impurificado mediante PECVD.

Mediante imágenes SEM de la sección transversal del Si-P impurificado podemos decir que, en la mayoría de los casos, el espesor de la capa porosa disminuye después de haber sido sometida al tratamiento de plasma de hidrógeno seguido de la impurificación.

A partir de dos muestras de Si-P sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD, se obtuvo que el espesor promedio de las capas es de  $(279\pm 46)$  nm. La figura 7.26 corresponde a una de las imágenes obtenidas para la muestra mb1.

Para el caso del Si-P sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD, a partir de dos muestras se obtuvo que el espesor promedio de la capa porosa es de  $(672\pm 95)$  nm, que comparado con el espesor del Si-P sin impurificar no hay un cambio significativo. Sin embargo, en el promedio se desvanece el hecho de que en una de las muestras se obtuvo un incremento en el espesor, mientras que en la otra se mantuvo el comportamiento observado para las muestras sintetizadas a menor densidad de corriente. La figura 7.27 corresponde a la muestra impurificada que presenta el aumento en el espesor (mm1).

Los espesores detallados para dichas muestras son: mm1=689.5 nm; mm1(impurificada)=748.1 nm; mm2=636.6 nm y mm2(impurificada)=558.9 nm.

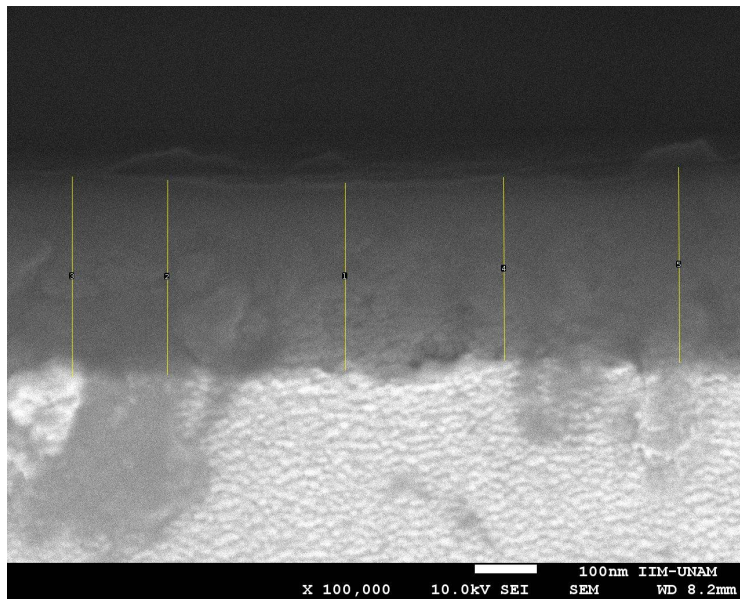


Figura 7.26: Imagen SEM (X100,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD

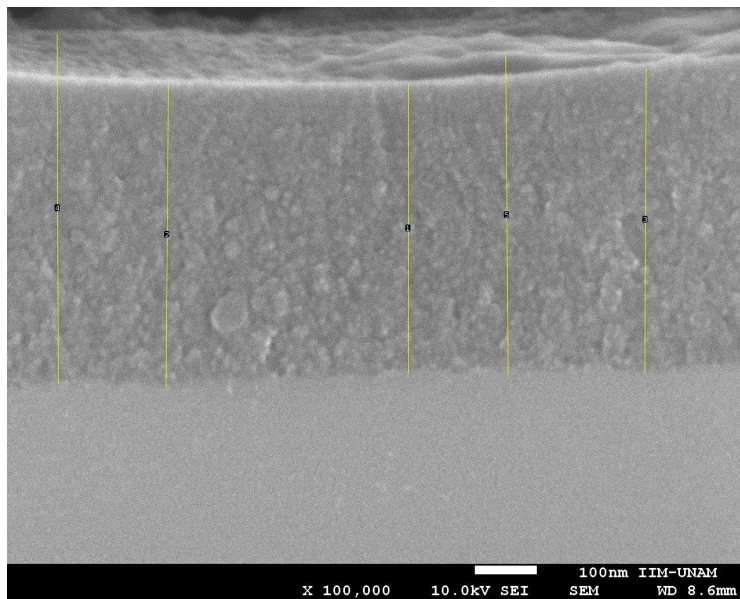


Figura 7.27: Imagen SEM (X100,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD



En relación con el espesor de las muestras, se esperaba obtener el mismo que el Si-P sin impurificar o, encontrar un ligero aumento de éste debido a que con el diclorosilano que se inyecta en el PECVD -que es fuente de silicio-, podríamos estar haciendo crecer una capa de Si amorfo. Sin embargo, los resultados obtenidos para la mayoría de las muestras, indican lo contrario. Ello puede deberse a que la inyección de los gases decapa ligeramente la superficie del material.

Para el caso del Si-P sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado, al momento de clivar las muestras se observa que el material colapsa y no son tan confiables los espesores que se puedan medir a partir de las imágenes SEM obtenidas. Sin embargo, a modo de ejemplo, se presenta una de las imágenes de la sección transversal obtenida para la muestra impurificada ma2 (véase figura 7.28).

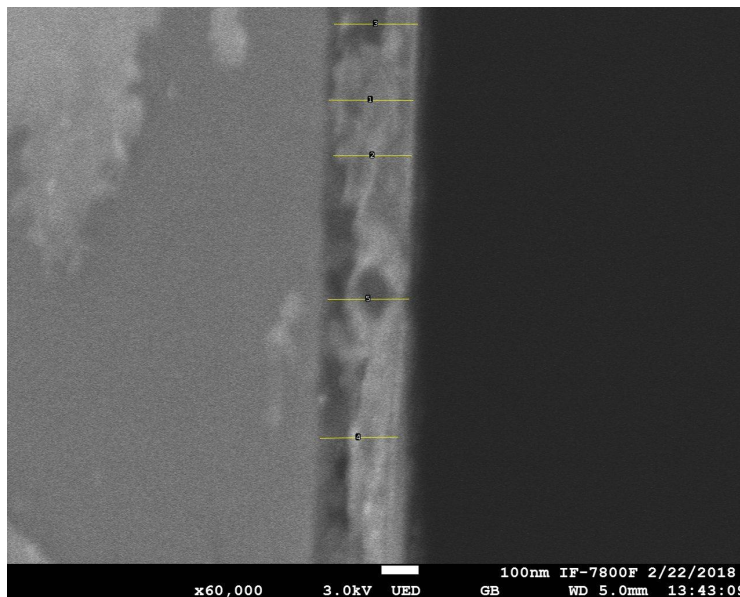


Figura 7.28: Imagen SEM (X60,000 aumentos) de sección transversal del Si-P sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD

### 7.2.3. Composición química del Si-P impurificado

Las muestras se dopan tipo-n cuando se forma un enlace entre el silicio y el fósforo; de forma que una de las técnicas que ocupamos para determinar si dicho enlace se formó, es la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Debido a que la concentración de átomos donadores (átomos de fósforo provenientes de la fosfina inyectada en la cámara del PECVD) que impurifican tipo-n las muestras, es del orden de partes por millón, la banda de absorción debido al modo vibracional stretching del enlace  $Si - P - H$  es débil y la podemos encontrar en el intervalo  $\lambda = (2350 - 2440)cm^{-1}$  [Daasch and Smith, 1951].

En las figuras 7.29, 7.30 y 7.31 se presentan los espectros FT-IR obtenidos para tres muestras de Si-P sintetizadas a diferente densidad de corriente eléctrica y se contrastan con los espectros obtenidos para las mismas muestras impurificadas mediante PECVD.

Como se observa en los tres espectros, la banda de absorción que aparece en el intervalo  $900-1100\text{ cm}^{-1}$  se ve más intensa en el Si-P impurificado y ello puede deberse a que además del enlace Si-O-Si, estén presentes las bandas de absorción de los enlaces P-H y del grupo fosfonato  $P^+-O^-$ . Por otra parte, el depositar sobre toda la superficie porosa una delgada capa de silicio amorfo puede provocar que una vez expuesta la muestra al ambiente tras haberla sacado de la cámara de crecimiento, se comience a oxidar rápidamente, viéndose reflejado esto en el aumento de la banda de vibración correspondiente al Si-O-Si.

El enlace P-H presenta una banda de absorción debido al modo vibracional bending en un intervalo de  $991-1150\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que el grupo sustituyente fosfonato, presenta una banda de absorción debido al mismo modo vibracional en el intervalo de  $940-990\text{ cm}^{-1}$ .

También se observa en dichos espectros, que en el intervalo que va desde 1980 a  $2600\text{ cm}^{-1}$ , las bandas de absorción debido a los enlaces entre los átomos de

silicio e hidrógeno disminuyen o desaparecen, como sucede en la muestra sintetizada a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ ; lo cual nos da indicio de que los enlaces Si-H que se encontraban en la superficie de las muestras, han sido sustituidos por otro tipo de enlaces.

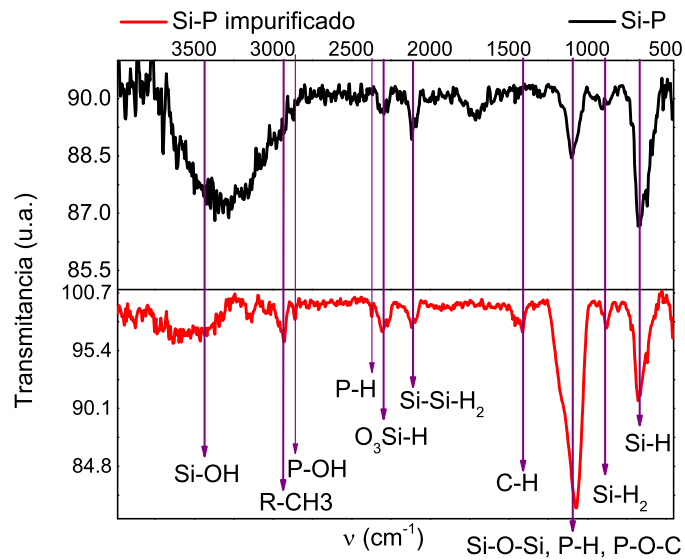


Figura 7.29: Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ .

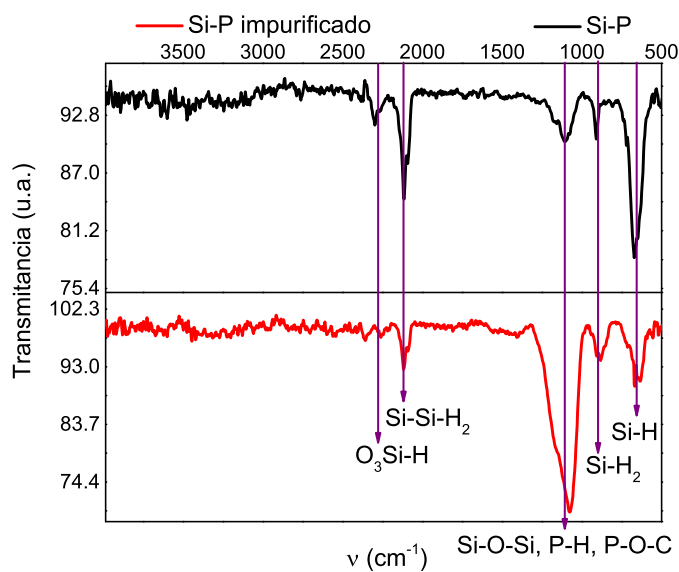


Figura 7.30: Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

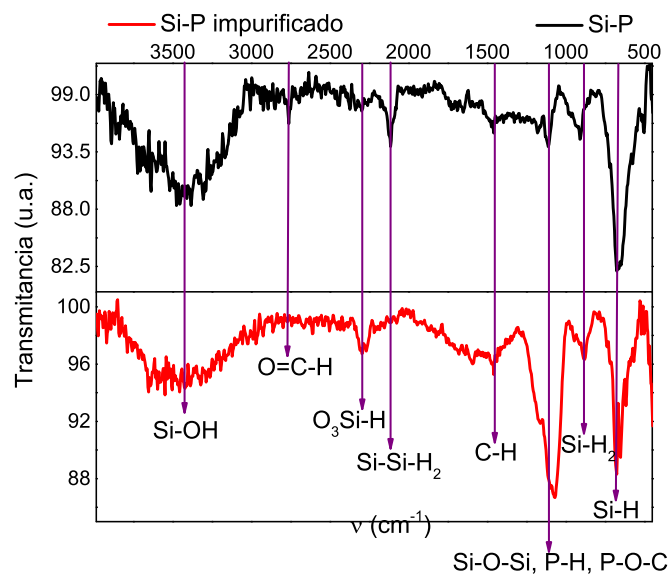


Figura 7.31: Espectros de IR de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ .

Por otro lado, se encontraron bandas de absorción debido a enlaces C-H que pueden provenir de sustancias que se encuentran en la atmósfera y que son adsorbidas en la superficie del Si-P. En las figuras 7.32, 7.33 y 7.34 se muestra un acercamiento de los espectros FT-IR señalados arriba (acotados en el intervalo de  $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ), para mostrar con mayor detalle la banda de absorción debido al modo vibracional stretching del enlace Si-PH. La banda de absorción del enlace entre el átomo de silicio y el átomo de fósforo (Si-PH) no se distingue con claridad en el espectro FT-IR de la muestra sintetizada a  $50\text{ mA/cm}^2$  (véase figura 7.34). Sin embargo, la caracterización eléctrica de estas muestras dan indicio de que sí fueron dopadas tipo-n.

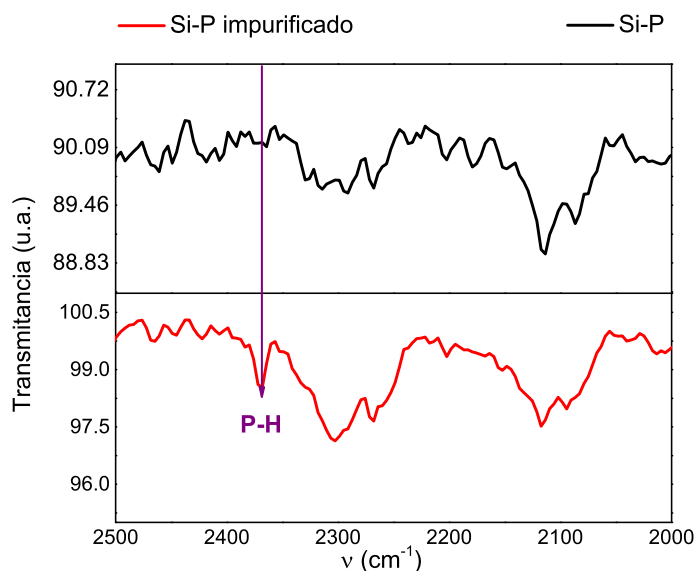


Figura 7.32: Espectros de IR acotados entre  $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=12\text{ mA/cm}^2$ .

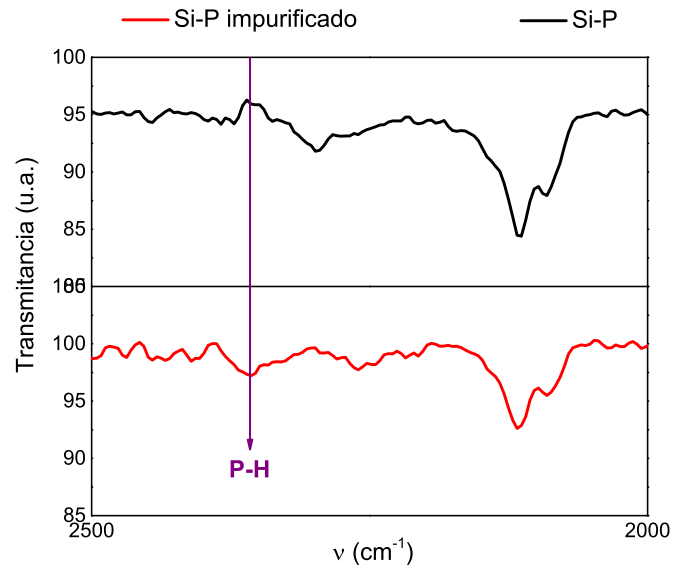


Figura 7.33: Espectros de IR acotados entre 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

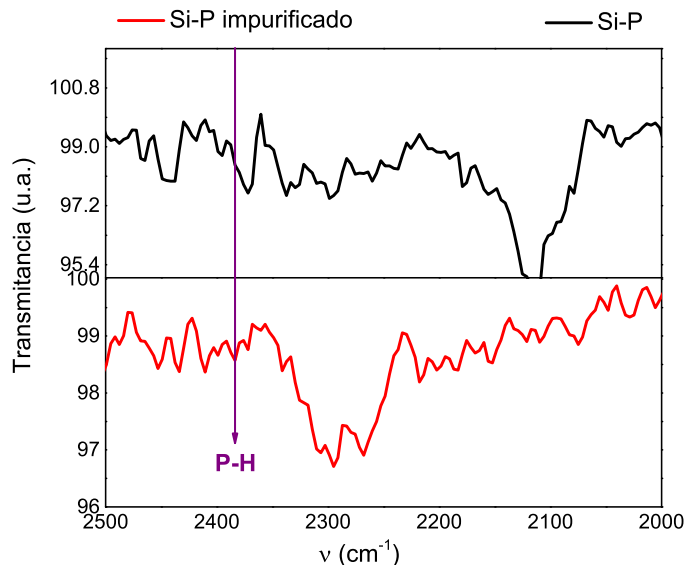


Figura 7.34: Espectros de IR acotados entre 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  de Si-P y Si-P impurificado mediante PECVD, sintetizados a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ .

Los espectros FT-IR del resto de las muestras, son análogos a los presentados en esta sección.

En las figuras 7.35, 7.36, 7.37, 7.38, 7.39 y 7.40, se presentan los resultados obtenidos a partir de espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDS) de una de las series de Si-P sintetizado a diferentes densidades de corriente eléctrica e impurificados mediante PECVD.

En las figuras se presentan (a) las imágenes SEM y el punto en el cual se está realizando el análisis; (b) una tabla en la cual se indican los elementos analizados y el porcentaje en peso y el atómico de éstos y; (c) el espectro de dispersión de energía de rayos X.

A partir de los espectros EDS obtenidos para las muestras impurificadas mediante PECVD, se corrobora la presencia de fósforo en las capas de silicio poroso sintetizadas a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  y  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ , ya que se observa una señal entre 2.0-2.1 keV correspondiente a la transición  $k_{\alpha}$  perteneciente al fósforo.

En el caso del Si-P sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ , los resultados no son concluyentes de que no exista fósforo difundido, sino más bien son reflejo de que los poros colapsaron cuando fue clivada la muestra. No obstante, la caracterización eléctrica prueba que si se doparon dichas muestras.

Contrastando el porcentaje en peso de fósforo presente en las películas de silicio amorfo depositadas en los poros de las muestras mb1 (4.19 %) y mm1 (3.17 %), podemos decir que la primera tuvo un dopaje mayor que la segunda; sin embargo, para conocer el fósforo eléctricamente activo de las muestras, se determina el voltaje a circuito abierto. Estos resultados, que se exponen más adelante, coinciden con los obtenidos en los espectros EDS; es decir, hubo una mayor cantidad de impurezas en las muestras sintetizadas a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  que en las sintetizadas a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

Otro aspecto importante a resaltar en estos resultados, es que las muestras de Si-P impurificadas presentan un mayor porcentaje en peso de oxígeno que las

muestras no impurificadas. Podríamos suponer que ese oxígeno se adsorbe durante el proceso de impurificación y dado que los procesos de oxidación son instantáneos, es decir, ocurren una vez que las muestras han sido expuestas al aire; tan pronto dichas muestras tienen contacto con el aire se oxidan.

A pesar de que los gases ( $SiH_2Cl_2$ , diclorosilano -DCS-; Ar, argón;  $H_2$ , hidrógeno y;  $PH_3$ , fosfina) inyectados en la cámara de vacío, en la cual se produce el plasma mediante el cual impurificamos las muestras, no poseen en su estructura química oxígeno; podemos pensar que éste proviene del que se queda absorbido en las paredes de la cámara de alto vacío. A este fenómeno se le conoce como contaminación residual o fugas virtuales de los sistemas de vacío.

A partir de dichos resultados, podemos establecer que el Si-P quedó dopado mediante PECVD; empleando fosfina, DCS, Ar e hidrógeno como gases para producir el plasma.

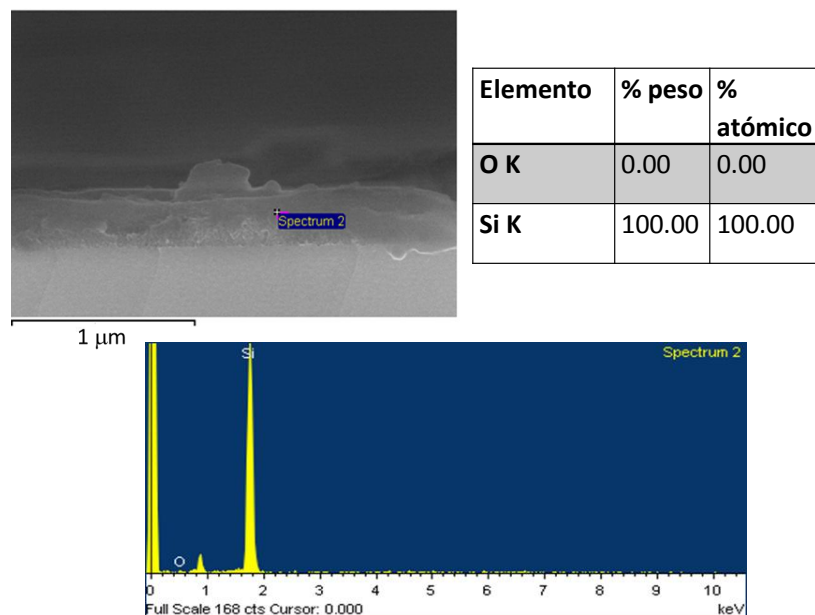


Figura 7.35: EDS de Si-P (mb1) sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ .



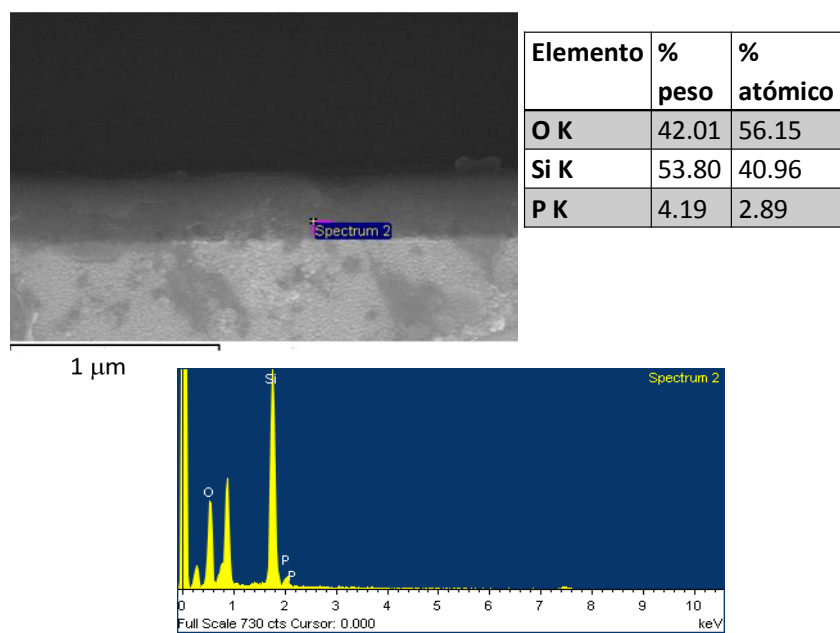


Figura 7.36: EDS de Si-P (mb1) sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD.

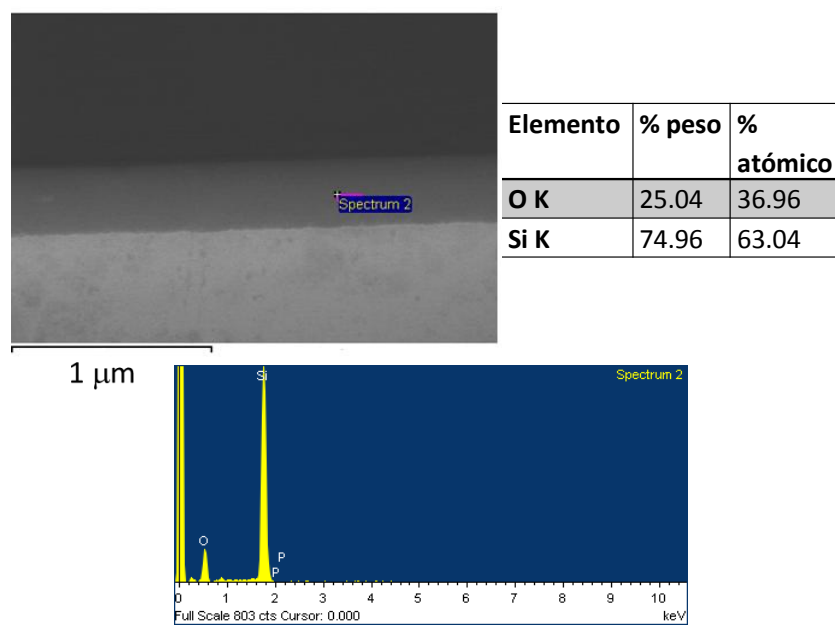


Figura 7.37: EDS de Si-P (mm1) sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$ .

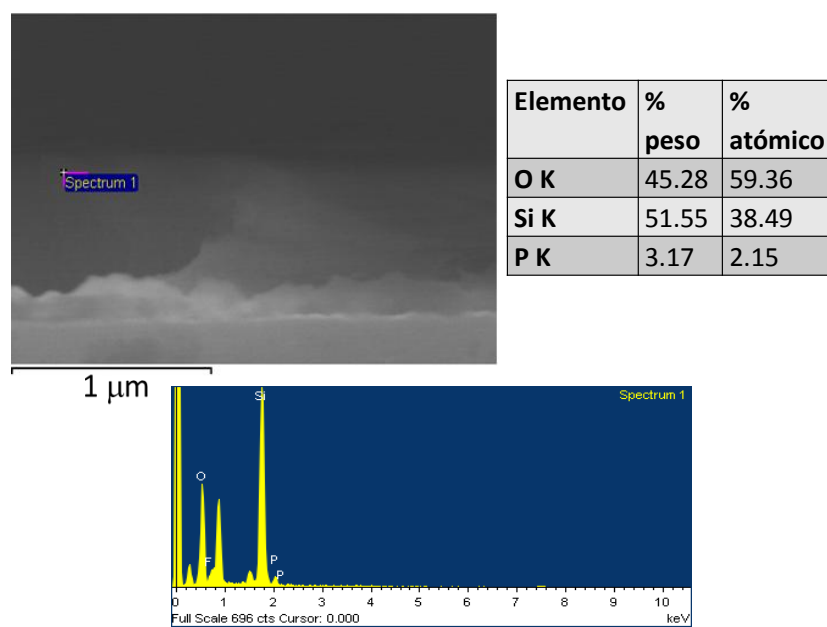


Figura 7.38: EDS de Si-P (mm1) sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD.

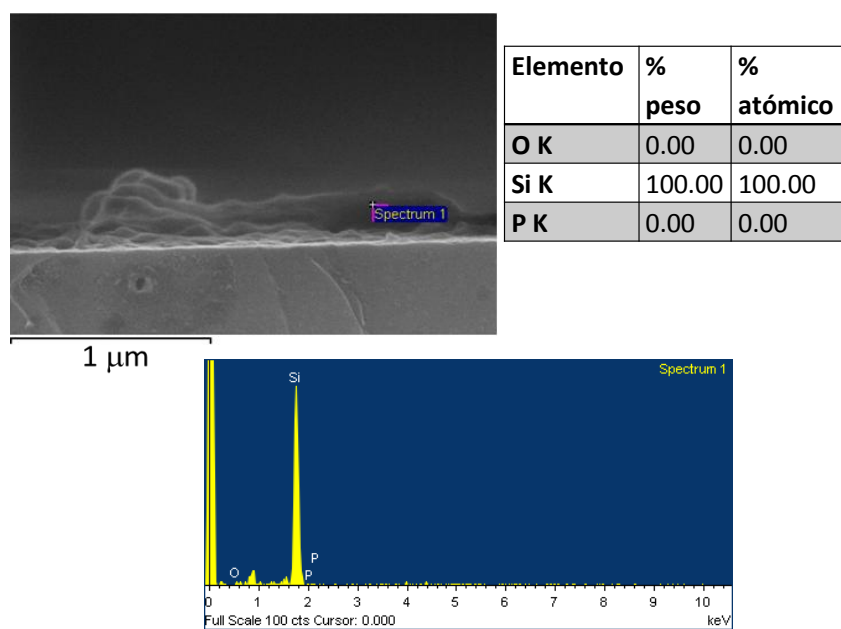


Figura 7.39: EDS de Si-P (ma1) sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$ .

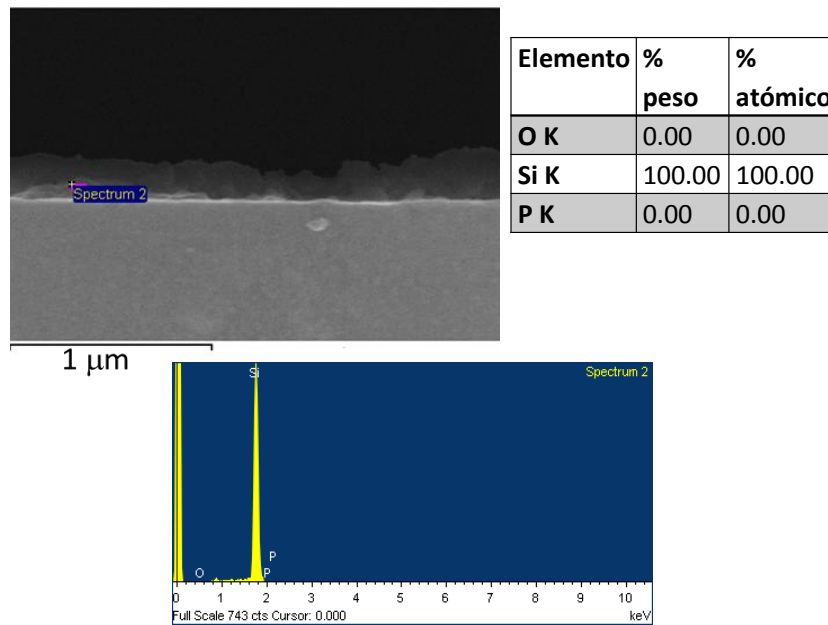


Figura 7.40: EDS de Si-P (ma1) sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante PECVD.

#### 7.2.4. Voltaje a circuito abierto de Si-P sintetizado e impurificado mediante PECVD.

Las mediciones de voltaje a circuito abierto se realizaron sobre una de las series de Si-P sintetizado e impurificado mediante PECVD, una vez que se les había depositado una capa delgada de óxido de zinc dopada con aluminio (ZnO:Al, AZO) [Galdámez Martínez, 2017]).

La fuente con la cual se irradian las muestras para producir el efecto fotovoltaico es una lámpara de halógeno que posee una potencia de  $62 \text{ mW/cm}^2$  y la medición se realiza con un multímetro en tres puntos diferentes de cada muestra.

La medición del voltaje a circuito abierto de las muestras una vez que son irradiadas con luz y que se produce el efecto fotovoltaico en éstas, nos da referencia del tipo de unión p-n que formamos ya que dicha medición depende de los portadores de carga que son separados en la interfase del semiconductor tipo-p y el semiconductor tipo-n (donde se forma la unión p-n).

Es decir, cuando se logra una interfase efectiva entre los semiconductores tipo-p y tipo-n, podemos esperar que la recombinación de pares electrón-hueco en dicha zona (denominada zona de agotamiento, de deplexión, espacial de carga) sea mínima y que todos los portadores de carga formados en la unión p-n contribuyan a la medición.

<b>Muestra (J empleada en la síntesis de Si-P, <math>mA/cm^2</math>)</b>	<b>Especificación</b>	<b><math>V_{oc}</math> (mV)</b>	<b><math>V_{oc}</math> promedio (mV)</b>
m3 (12)	Si-P sin impurificar con capa azo	266, 268, 282	272
m3 (12)	Si-P impurificado con capa azo	144, 141, 144	143
mm3 (30)	Si-P sin impurificar con capa azo	155, 157, 156	156
mm3 (30)	Si-P impurificado con capa azo	71, 65, 66	67.3
ma3 (50)	Si-P sin impurificar con capa azo	171, 159, 152	160.7
ma3 (50)	Si-P impurificado con capa azo	137, 135, 133	135

Tabla 7.5: Voltaje ( $V_{oc}$ ) a circuito abierto del Si-P impurificado mediante PECVD.

En la tabla 7.5 observamos los valores del voltaje a circuito abierto obtenidos a partir de las muestras de Si-P sin impurificar y del Si-P impurificado mediante PECVD.

Como se puede observar en la tabla, las muestras de silicio poroso impurificadas y sin impurificar cubiertas con una capa de AZO presentan efecto fotovoltaico

dando lugar a la medición de un voltaje a circuito abierto. Dicha medición, en el caso de las muestras que no fueron impurificadas y están recubiertas con una capa delgada de AZO dan indicio de que la capa AZO está teniendo en éstas un comportamiento tipo-n, es decir, nos indican que se forma una heterounión p-n entre el Si-P y la capa de AZO depositada mediante sputtering (ver figura 7.41).

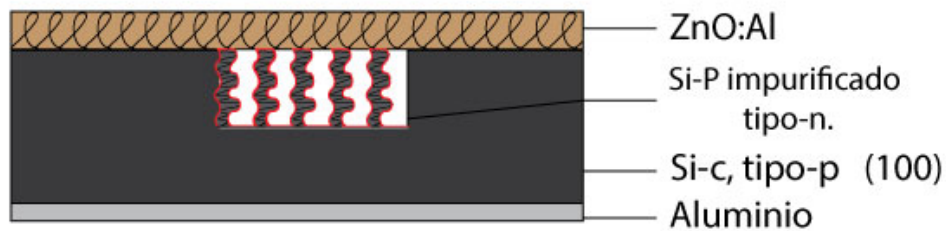


Figura 7.41: Esquema de Si-P impurificado mediante PECVD con capa AZO

A partir de los valores que se obtuvieron para las muestras impurificadas, podemos suponer que la mejor condición de porosidad para ser impurificada la muestra mediante PECVD, es la que se obtiene a partir de una densidad de corriente eléctrica de  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ ; sin embargo, el voltaje a circuito abierto medido para la muestra sintetizada a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  es muy bajo en comparación con el obtenido para el resto de las muestras, lo que sugiere que los poros colapsaron antes de poder ser impurificados ya que las muestras sintetizadas con esta condición poseen el mayor espesor de la capa de Si-P o bien que por esta misma razón la unión p-n formada no sea tan efectiva. Sería necesario repetir esta medición sobre otra muestra sintetizada e impurificada con las mismas condiciones a fin de corroborar que el  $V_{oc}$  resultante es bajo. No obstante, podemos pensar que la capa de óxido de silicio que se forma sobre el

Si-P cuando la muestra se expone al aire es también causante de obtener valores bajos de voltaje a circuito abierto toda vez que funge como una barrera para los portadores fotogenerados y debido a que dicha capa de óxido entre el silicio poroso y la capa de AZO generan una estructura tipo semiconductor-óxido-semiconductor que presenta un voltaje a circuito abierto mucho menor que el de la heterounión semiconductor-semiconductor. Comparando los valores del voltaje a circuito abierto obtenidos a partir de las muestras sin impurificar recubiertas con una capa AZO y los valores obtenidos para las muestras impurificadas recubiertas con una capa AZO podemos decir que la unión p-n que se forma entre el Si-c dopado tipo-p con el Si-P dopado tipo-n es menos efectiva que la unión p-n formada entre Si-P tipo-p y el ZnO:Al tipo-n. Es decir, la interfase entre el Si-c tipo-p y el Si-P tipo-n presenta mayor cantidad de defectos.

Los valores obtenidos y reportados en la tabla 7.5 son bajos en comparación con los que se obtienen a partir de las muestras impurificadas mediante la técnica convencional; i.e., la difusión térmica (resultados descritos más adelante). Sin embargo, no podemos considerarlos como resultados concluyentes para descartar esta técnica de impurificación (PECVD) toda vez que no hubo una optimización de los parámetros involucrados en el proceso. Es decir, haría falta variar la proporción de los gases empleados, la potencia de la radiofrecuencia a partir de la cual se produce el plasma, el tiempo de impurificación, así como no clivar la muestras y mantener intacta su porosidad, etc. Por otra parte, para evitar la oxidación, el proceso debiera realizarse de manera continua sin romper vacío.

### **7.3. Impurificación del silicio poroso sintetizado mediante difusión térmica de ácido ortofosfórico.**

Como se mencionó en la metodología experimental, dos series de Si-P fueron impurificadas mediante esta técnica; una de ellas tiene una capa de nitruro de

silicio que funge como una capa protectora para que el ácido ortofosfórico que se rocía fuera del Si-P, no difunda en el silicio cristalino y la medición del voltaje a circuito abierto corresponda únicamente al efecto fotovoltaico debido a la heterounión entre el Si-c tipo-p y el Si-P dopado tipo-n (véase figura 7.42). Las muestras de Si-P impurificadas mediante esta técnica tal como se indica en la metodología experimental, son caracterizadas únicamente mediante PL y con la medición del  $V_{oc}$ . Lo anterior se debe a que buscamos conservar la muestra íntegra; es decir, no removimos el aluminio depositado atrás de las muestras como se requiere hacer para poder obtener sus espectros FT-IR, ni tampoco se clivaron para obtener sus imágenes SEM a fin de conservar los poros intactos. En la figura 7.43 se presentan las imágenes obtenidas a partir de un microscopio óptico de las muestras de Si-P después de haber sido rociadas con la disolución de ácido y tras haber sido sometidas al tratamiento térmico.

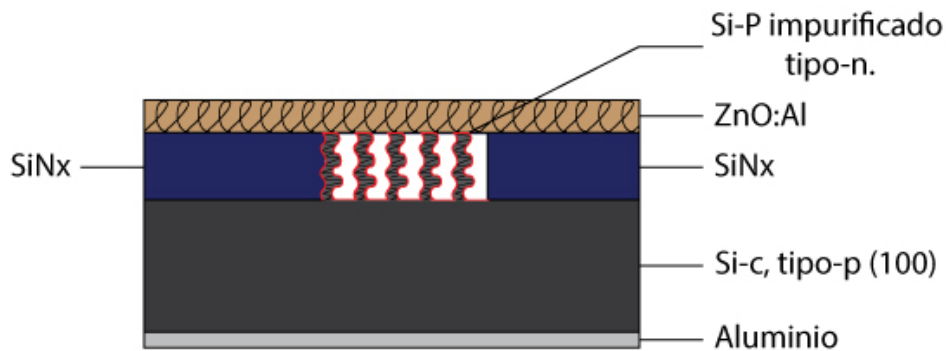


Figura 7.42: Esquema de Si-P impurificado mediante difusión térmica con capa de nitruro de silicio y con capa AZO

En cada una de las imágenes, se observa una sustancia blanca que recubre el silicio poroso y que se denomina vidrio de fosfosilicato, compuesto que se produce tras haber ocurrido las siguientes reacciones [Moon et al., 2009]:

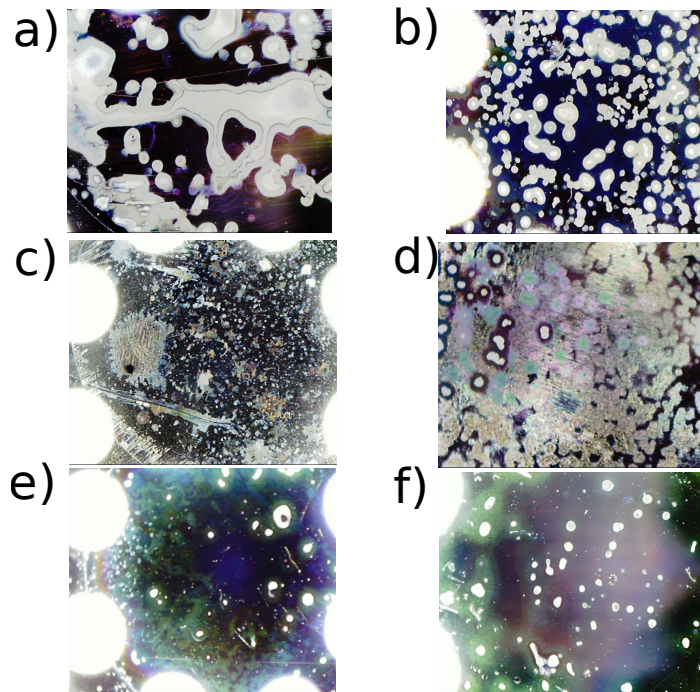
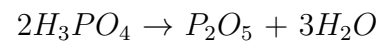
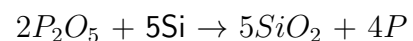


Figura 7.43: Imágenes obtenidas con microscopio óptico de muestras impurificadas mediante difusión térmica de  $H_3PO_4$ , (a) mb3; (b) mb4; (c) mm4; (d) mm5; (e) ma4 y (f) ma5.

- 1) El ácido ortofosfórico que se encuentra en estado líquido cuando se somete a altas temperaturas sufre un proceso de deshidratación:



- 2) Una vez que se forma el pentóxido de difósforo ( $P_2O_5$ ) reacciona con el silicio para formar fósforo elemental y óxido de silicio:



La capa blanca que se observa en las imágenes, corresponde al  $SiO_2$  rico en fósforo formado en la segunda reacción; el fósforo elemental producido es el que se difunde en el Si-P.

Dado que el vidrio de fosfosilicato es un material aislante, afecta la conductividad del Si-P que se pretende emplear como material para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico en una siguiente etapa del proyecto de investigación; por



lo cual debe ser removido antes de depositar la capa AZO y de medir el  $V_{oc}$  de dicho material impurificado. La forma en como se remueve dicha capa es sumergiendo las muestras en ácido nítrico y posteriormente en ácido fluorhídrico.

Cabe mencionar que el mecanismo de impurificación mediante difusión térmica que consiste en dos reacciones y que es el que consideramos ocurre en nuestro sistema, es el que se ha reportado para la difusión de fósforo partiendo de cloruro de fosforilo ( $POCl_3$ ).

### **7.3.1. Fotoluminiscencia de Si-P impurificado mediante difusión térmica de $H_3PO_4$ .**

En los espectros de PL normalizados (cada uno se normaliza con respecto al valor máximo de la intensidad obtenida para la longitud máxima de emisión) que se presentan en esta sección, se puede observar el comportamiento de una misma muestra tras haber sido sometida a dos procesos diferentes (ver figuras 7.44, 7.45, 7.46 y 7.47). Es decir, los espectros que aparecen en color negro corresponden al silicio poroso sin impurificar. Los que aparecen en rojo corresponden a los espectros obtenidos después de haber impurificado con  $H_3PO_4$  y tratado térmicamente la muestra, lo que implica que el Si-P presenta en su superficie el producto residual del proceso de difusión térmica, i.e., el vidrio de fosfosilicato (PG, por sus siglas en inglés) y los espectros en color verde, que corresponden a la misma muestra una vez que se removió el producto residual con los ácidos:  $HNO_3$  y HF.

Las consideraciones que deben tenerse en cuenta para su análisis y correlación de datos son: se impurificaron mediante esta técnica seis muestras en total; las que fueron etiquetadas como mb4, mm5 y ma5 poseen la capa protectora de nitruro de silicio que evitó se impurificara el silicio cristalino fuera del área porosa; para las muestras mb3 y mb4 (véase figura 7.44 y 7.45) se observa que hacen falta espectros de PL, desafortunadamente la falta de éstos se debe a que no fueron

debidamente guardados y se perdieron los datos ya que no fue posible volver a tomarlos porque las muestras ya estaban cubiertas con una capa de AZO. No obstante, se hace el análisis de éstos.

En todos los espectros PL que aparecen en color negro, existe una banda de emisión que presenta su máximo dentro del intervalo de 645-680 nm; la diferencia entre estos valores ya fue discutida en la sección previa a ésta. De forma, que sólo indicaremos nuevamente que dicha banda es denominada S y se debe principalmente a los nanocristales de silicio que presentan efecto de confinamiento cuántico.

Los espectros de PL que aparecen en color rojo en cada una de las muestras, corresponden al Si-P impurificado con la presencia de vidrio fosfosilicato en su superficie. Se observa que las bandas de emisión de dichos espectros presentan un corrimiento en la longitud máxima de emisión, hacia el azul (dentro del intervalo 478-553 nm); ello se debe a la presencia de óxido de silicio (PG) sobre el Si-P. Incluso podemos decir que en algunos de los espectros se comienza a ver un hombro que puede asignarse como la banda F que aparece debido al Si-P oxidado. Es decir, las bandas de emisión que se observan en los espectros rojos, contienen a su vez la banda S (debido a los nanocristales de silicio) y la banda F (debido a los óxidos de silicio); teniendo todavía una contribución significativa por parte de la banda S.

Finalmente, cuando se sumergen las muestras en los ácidos señalados arriba, existe una remoción parcial del Si-P como se puede ver reflejado en las bandas de emisión presentes en los espectros color verde. Es decir, debido a que el intervalo en el cual se encuentran las longitudes máximas de emisión es de 478-486 nm (excepto para la muestra ma4) podemos decir que los óxidos de silicio se encuentran de manera preponderante. Asimismo, la apariencia física de las muestras se ve modificada, el color del Si-P característico de cada una de la muestras desaparece.

Es evidente del análisis de los espectros de PL que después de los procesos de impurificación y remoción del vidrio de fosfosilicato, la superficie de los poros y éstos en sí mismos son modificados, dejándolos expuestos a una fuerte oxidación o disminuyendo drásticamente el tamaño de los nanocristales, lo cual justifica también el fuerte corrimiento al azul de espectros de PL.

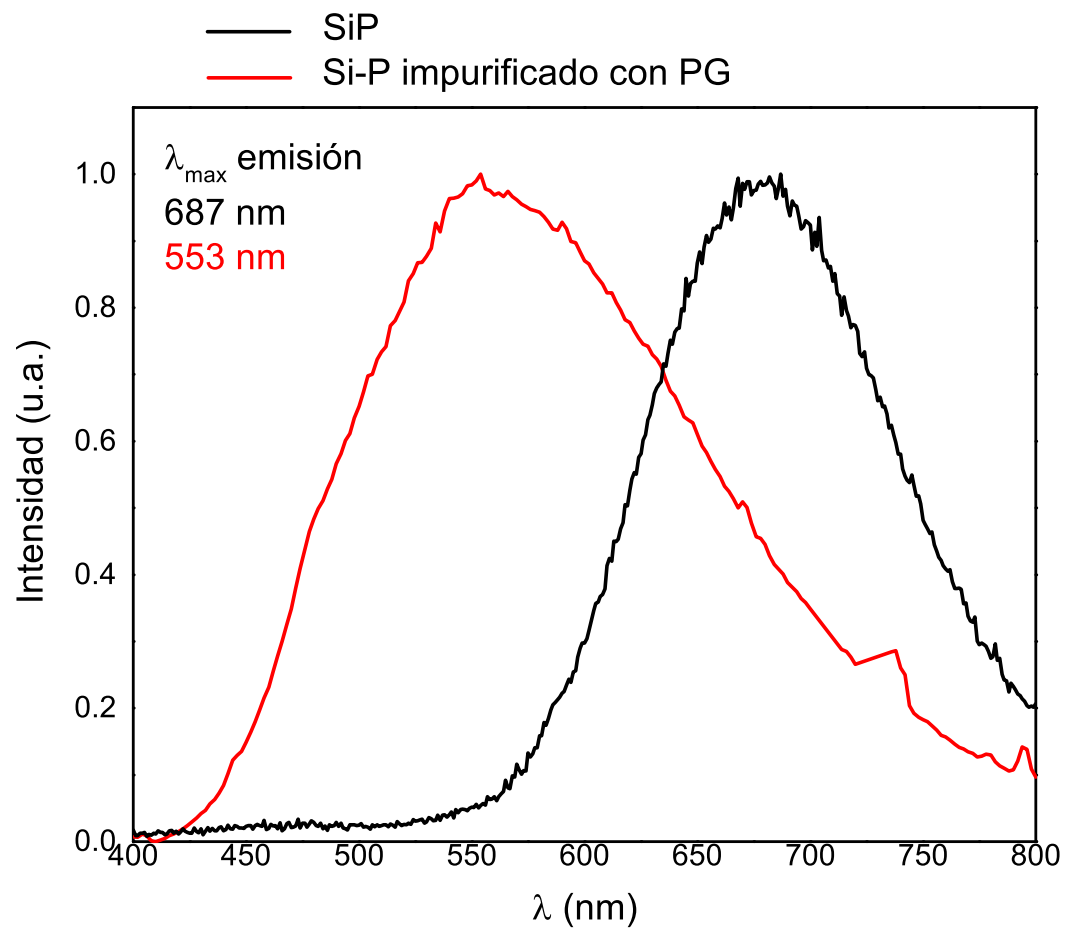


Figura 7.44: Espectro PL de Si-P (mb3) sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante difusión térmica.

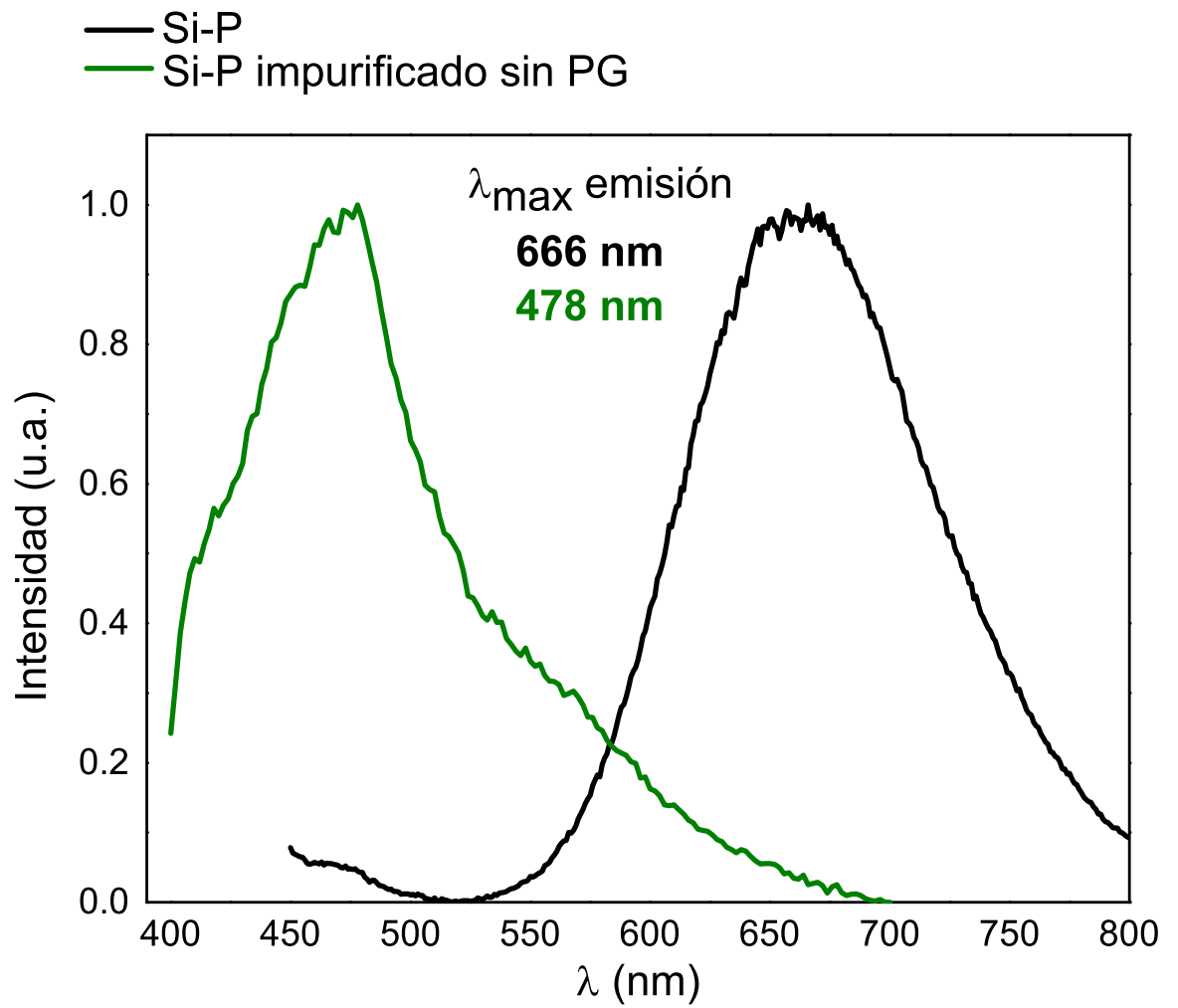


Figura 7.45: Espectro PL de Si-P (mb4) sintetizado a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante difusión térmica.

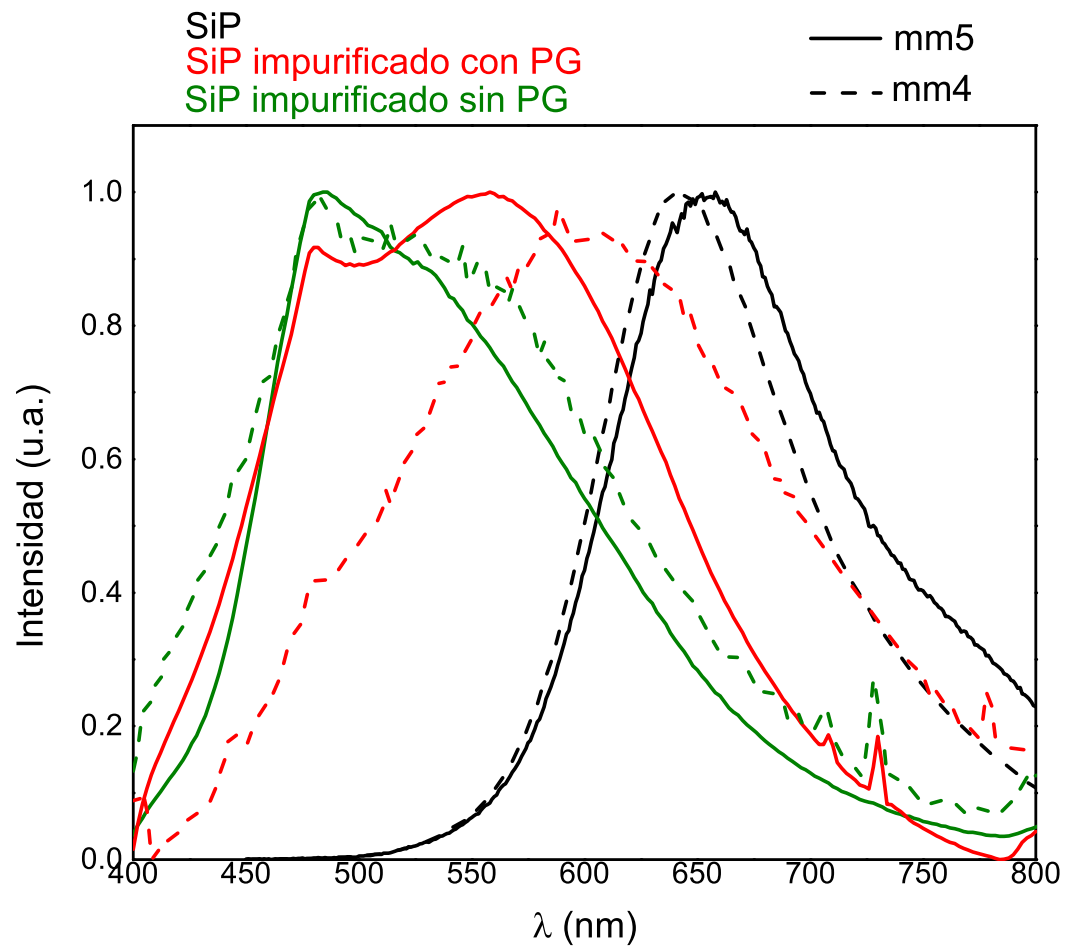


Figura 7.46: Espectro PL de Si-P (mm4, mm5) sintetizado a  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante difusión térmica.

Condiciones de muestra	$\lambda_{max}$ (nm) mm4	$\lambda_{max}$ (nm) mm5
Si-P	641	658
Si-P impurificado con PG	576	558
Si-P impurificado sin PG	482	486

Tabla 7.6: Longitud de onda máxima de emisión ( $\lambda_{max}$ ) de muestras de Si-P sintetizadas con  $J=30 \text{ mA/cm}^2$  e impurificadas mediante difusión térmica.

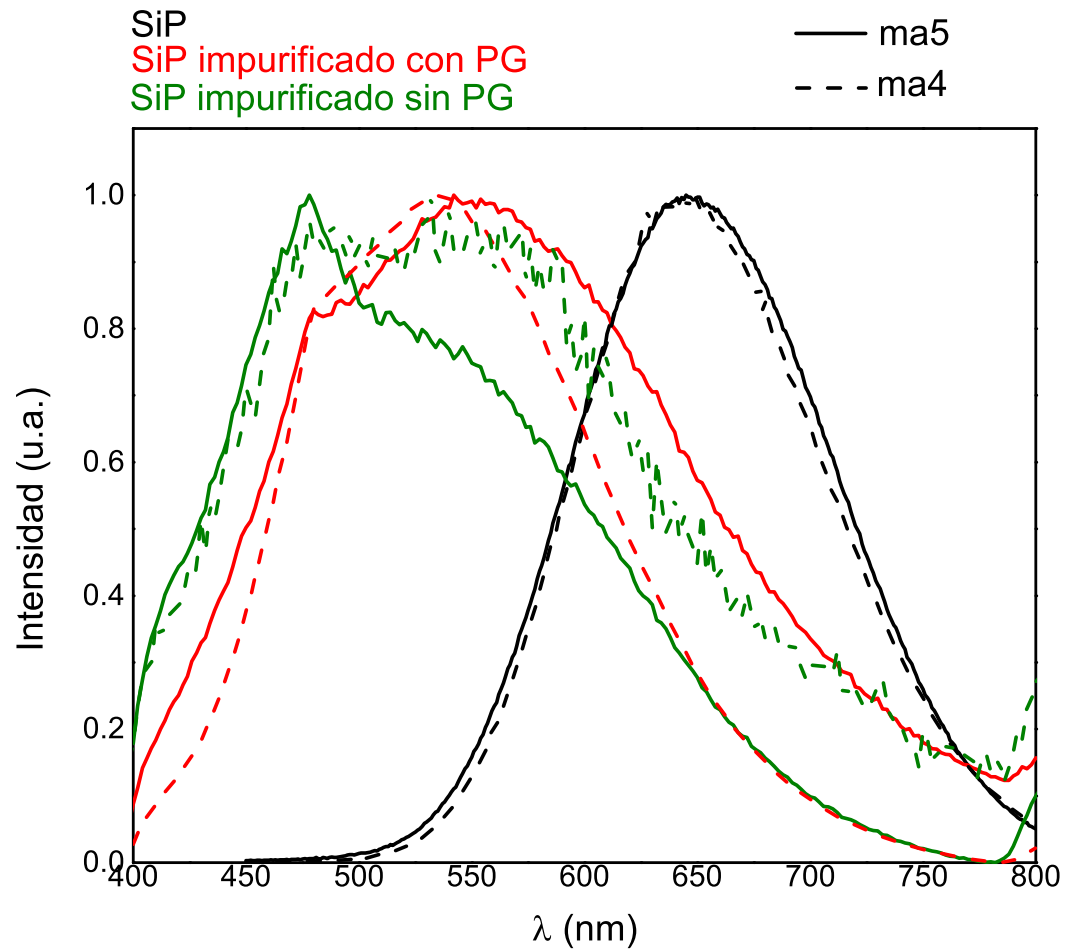


Figura 7.47: Espectro PL de Si-P (ma4, ma5) sintetizado a  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificado mediante difusión térmica.

Condiciones de muestra	$\lambda_{max}$ (nm) ma4	$\lambda_{max}$ (nm) ma5
Si-P	649	645
Si-P impurificado con PG	536	542
Si-P impurificado sin PG	532	438

Tabla 7.7: Longitud de onda máxima de emisión ( $\lambda_{max}$ ) de muestras de Si-P sintetizadas con  $J=50 \text{ mA/cm}^2$  e impurificadas mediante difusión térmica.

### 7.3.2. Voltaje a circuito abierto de las muestras impurificadas mediante difusión térmica

Al igual que las muestras impurificadas mediante PECVD, éstas también fueron recubiertas por una capa de ZnO dopado con aluminio. Es necesario mencionar que no se midió el valor del voltaje a circuito abierto del Si-P sin impurificar, debido a que dichas muestras no fueron clivadas y se impurificó la totalidad del Si-P. En la tabla no. 7.8 se muestran los  $V_{oc}$  medidos. No obstante lo anterior, se esperaría que los valores de  $V_{oc}$  para las muestras sin dopar con películas de AZO sigan el mismo comportamiento que las muestras anteriores reportadas con valores promedios de  $V_{oc}$  entre 150 y 270 mV.

A partir de esta tabla, observamos que los valores promedio de  $V_{oc}$  pertenecientes a las muestras que no tuvieron una capa de  $SiN_x$  depositada previo a la síntesis e impurificación del Si-P, son más altos que los valores obtenidos para las muestras que sí la poseen. Lo cual puede indicarnos que, pese al cuidado que se tuvo en la metodología experimental de rociar con ácido ortofosfórico únicamente el Si-P (cubriendo con una máscara hecha de cinta adhesiva), parte del silicio cristalino (sustrato) se impurificó, contribuyendo de esta manera a una mayor área impurificada.

De forma que sí consideramos que los valores de  $V_{oc}$  medidos en las muestras que poseen la capa de nitruro de silicio se debe únicamente al Si-P dopado tipo-n, podemos decir que la mejor condición de porosidad del Si-P para ser impurificado mediante esta técnica, es el que fue sintetizado empleando una densidad de corriente eléctrica de  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ . Lo anterior puede darnos indicio por un lado de que el espesor de la capa porosa obtenida en estas muestras es el idóneo y por el otro, las capas de Si-P obtenidas bajo dicha densidad de corriente eléctrica son más homogéneas y por ende presentan menos defectos que fungen como trampas electrónicas.

Muestra (J empleada en la síntesis de Si-P, $mA/cm^2$ )	Especificación	$V_{oc}$ (mV)	$V_{oc}$ promedio (mV)
mb3 (12)	Si-P impurificado sin capa de $SiN_x$ y con capa AZO	525, 526, 530	527
mb4 (12)	Si-P impurificado con capa de $SiN_x$ y con capa AZO	463, 511, 505	493
mm4 (30)	Si-P impurificado sin capa de $SiN_x$ y con capa AZO	547, 538, 535	540
mm5 (30)	Si-P impurificado con capa de $SiN_x$ y con capa AZO	394, 376, 464	411.3
ma4 (50)	Si-P impurificado sin capa de $SiN_x$ y con capa AZO	294, 327, 334, 300	313.8
ma5 (50)	Si-P impurificado con capa de $SiN_x$ y con capa AZO	302, 284, 295	293.7

Tabla 7.8: Voltaje ( $V_{oc}$ ) a circuito abierto del Si-P impurificado mediante difusión térmica del ácido ortofosfórico.

Entre las muestras de silicio poroso que fueron impurificadas mediante PECVD y las impurificadas mediante la difusión de ácido ortofosfórico, observamos en las tablas 7.5 y 7.8 que éstas últimas son las que presentan mayor voltaje a circuito abierto, ello se debe a que la unión p-n formada es más eficiente; es decir, mediante la técnica de difusión se logró introducir una mayor cantidad de donadores en la red cristalina.

Respecto a la impurificación mediante PECVD se demostró que puede formarse una unión p-n, pero si se desea mejorar su eficiencia es necesario optimizar los parámetros de presión y potencia de radiofrecuencia. Asimismo, es necesario



poder realizar todo el proceso sin romper vacío para poder evitar que las películas delgadas de silicio amorfo impurificadas con fósforo se oxiden y degraden la unión p-n formada.

### **7.3.3. Correlación entre las densidades de corriente eléctrica empleadas en la síntesis y la longitud máxima obtenida en los espectros PL de las muestras de Si-P sintetizadas e impurificadas mediante difusión térmica.**

En la figura 7.48 se puede observar de manera sintetizada los resultados obtenidos a partir de los espectros de PL. Existen dos series de muestras que son analizadas en cada etapa del proceso de impurificación (síntesis de Si-P, impurificación mediante difusión térmica y remoción de PG en las muestras sintetizadas e impurificadas). El conjunto de muestras que están unidas mediante la línea negra con mayor grosor corresponden a aquellas que tienen depositada una capa de nitruro de silicio en su estructura. Las muestras unidas con la línea de menor grosor no tienen dicha capa de nitruro de silicio. En dicha figura se evidencia que a medida que aumenta la densidad de corriente empleada en la síntesis de Si-P, la longitud máxima de emisión tiende a desplazarse hacia el azul.

El desplazamiento de  $\lambda_{max}$  hacia el azul en los espectros del Si-P (disminución en la longitud máxima de emisión) da indicio de que  $E_g$  aumenta, lo cual es causante de que las partículas se encuentran confinadas en una dimensión más pequeña debido a que el tamaño de cristal del Si-P disminuyó a medida que la densidad de corriente eléctrica empleada en su síntesis aumentó.

Un modelo matemático que da cuenta de la relación inversamente proporcional entre  $E_g$  y el diámetro de poro se expone en el artículo [Salman et al., 2011].

Por otro lado, observamos en los espectros de PL del Si-P impurificado con presencia de PG, que el Si-P no es el único centro luminiscente presente en la

muestra y que existe una contribución en la fotoluminiscencia a partir de otros centros luminiscentes como puede ser el silicio enlazado a oxígeno. Finalmente, los espectros de PL del Si-P impurificado y sin PG muestran que la contribución de los centros luminiscente del silicio poroso ya es nula, la banda S característica del Si-P que presenta su longitud de onda máxima en el intervalo del rojo ya no existe. De manera que los centros luminiscentes que están contribuyendo al fenómeno son los del óxido de silicio, así como la presencia de estados superficiales con diferentes naturalezas físicas que crean centros de recombinación radiativa en la zona del azul verde.

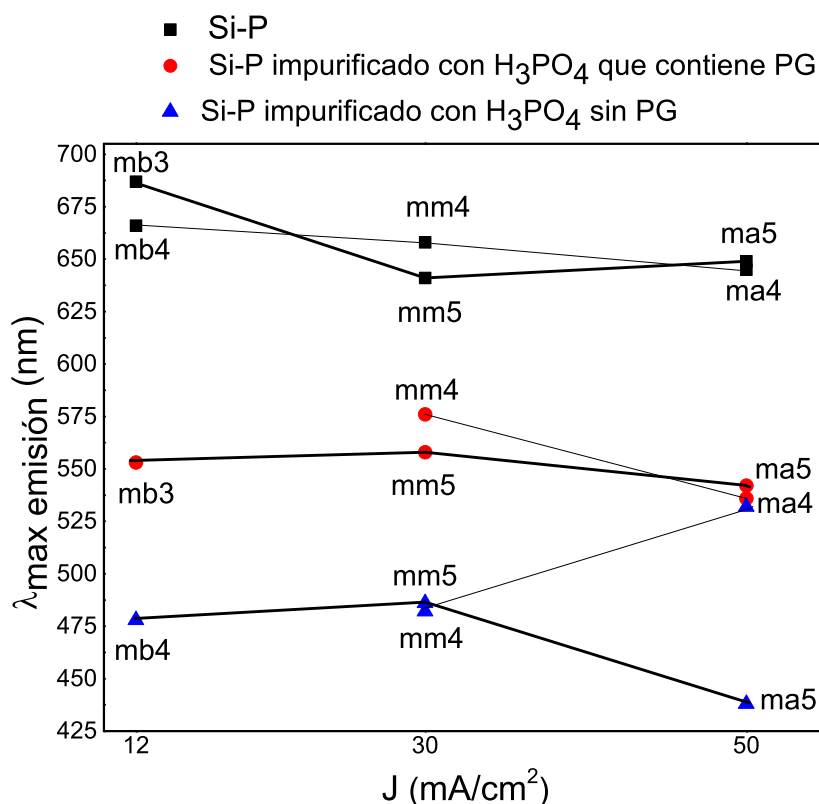


Figura 7.48: Correlación de longitudes máximas de emisión obtenidas en los espectros PL del Si-P impurificado mediante difusión térmica con la densidad de corriente eléctrica empleada para su síntesis.

## CONCLUSIONES

---

---

Se logró sintetizar silicio mesoporoso partiendo de sustratos de Si-c tipo-p, empleando como técnica de síntesis el ataque electroquímico y ocupando tres condiciones diferentes de densidad de corriente eléctrica: 12, 30 y 50  $mA/cm^2$ ; obteniendo tres diámetros de poro promedio que van desde  $7.8 \pm 1.9$  nm,  $10.7 \pm 2.5$  nm hasta  $15 \pm 5.6$  nm respectivamente.

Las muestras sintetizadas a partir de la densidad de corriente eléctrica más grande (50  $mA/cm^2$ ) presentan una mayor distribución en el diámetro del poro.

La capa de Si-P que presenta mayor espesor fue la que se obtuvo a partir de  $J=30$   $mA/cm^2$  y un tiempo de ataque de 37 s, espesor:  $668.3 \pm 36.7$  nm; seguido del espesor obtenido para las muestras sintetizadas a partir de  $J=12$   $mA/cm^2$  y un tiempo de ataque de 37 s, espesor:  $339.2 \pm 15.1$ . Las paredes de las muestras de Si-P sintetizadas a partir de  $J=50$   $mA/cm^2$  y un tiempo de ataque de 10 s colapsaron al momento de ser clivadas, de manera que no fue posible determinar su espesor mediante SEM.

De acuerdo con la fotoluminiscencia, las capas de silicio poroso sintetizadas bajo la mayor densidad de corriente eléctrica (50  $mA/cm^2$ ) presentan un mayor corrimiento hacia el azul debido a un tamaño menor del cristal. De igual forma, dichas capas presentaron la banda F de fotoluminiscencia debido a que su oxidación fue mayor.

Mientras más porosa sea la capa de Si-P, mayor será la recombinación de pares electrón-hueco debido a la gran área superficial y por ende una mayor recombinación radiativa dando lugar a una mayor intensidad en los espectros PL.

La química de la superficie de las diferentes capas de Si-P no se modifica en función de la densidad de corriente eléctrica empleada para la síntesis. Se logró impurificar tipo-n el Si-P, mediante PECVD y difusión térmica conforme la caracterización eléctrica realizada y los espectros EDS obtenidos.

Las muestras impurificadas mediante PECVD y difusión térmica presentan el efecto fotovoltaico, de manera que puede emplearse como un material emisor en el diseño de un dispositivo fotovoltaico.

Sin la optimización de los parámetros empleados en el PECVD, las muestras impurificadas mediante esta técnica presentaron un voltaje a circuito abierto de 143 ( $J=12 \text{ mA/cm}^2$ ), 67.3 ( $J=30 \text{ mA/cm}^2$ ) y 135 ( $J=50 \text{ mA/cm}^2$ ) mV. De forma que es necesario optimizar los parámetros de impurificación a fin de obtener valores más altos.

Las muestras que se impurificaron mediante la técnica de difusión térmica presentaron un mayor voltaje a circuito abierto que se encuentran en el intervalo que va desde 293.7-540 mV. La mejor condición de porosidad la presentó la muestra sintetizada a  $J=12 \text{ mA/cm}^2$ .

La unión p-n formada mediante difusión térmica es más eficiente que la unión p-n formada mediante PECVD.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

[ele, 2012] (2012).

<https://www.electrical4u.com/pn-junction/>.

[Alvarado Ramos, 2017] Alvarado Ramos, Jesús Guillermo; González Ramírez, A. E. (2017).

*Desarrollo de nuevos materiales para su uso en celdas solares de tercera generación.*

Facultad de Química, UNAM. Tesis de Licenciatura.

[Blackwood and Zhang, 2003] Blackwood, D. and Zhang, Y. (2003).

The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted from, and the morphology of, p-type porous silicon.

*Electrochimica Acta*, 48(6):623 – 630.

[Colinge, 2002] Colinge, J.P; Colinge, C. (2002).

*Physics of Semiconductor Devices.*

Kluwer Academic Publishers.

[Conibeer et al., 2006] Conibeer, G., Green, M., Corkish, R., Cho, Y., Cho, E.-C., Jiang, C.-W., Fangsuwannarak, T., Pink, E., Huang, Y., Puzzer, T., Trupke, T., Richards, B., Shalav, A., and Lin, K.-L. (2006).

Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells.

*Thin Solid Films*, 511-512:654 – 662.

EMSR 2005 - Proceedings of Symposium F on Thin Film and Nanostructured Materials for Photovoltaics.

- [Cullis, 1997] Cullis, A. G.; Canham, L. C. P. D. J. (1997).  
The structural and luminescence properties of porous silicon.  
*Journal of Applied Physics*, 82(3):909–965.
- [Daasch and Smith, 1951] Daasch, L. W. and Smith, D. (1951).  
Infrared spectra of phosphorus compounds.  
*Analytical Chemistry*, 23(6):853–868.
- [Dubey, 2013] Dubey, R. S. (2013).  
Electrochemical fabrication of porous silicon structures for solar cells.  
*Nanoscience and Nanoengineering*, 1 , 36 - 40.
- [Elia et al., 2016] Elia, P., Nativ-Roth, E., Zeiri, Y., and Porat, Z. (2016).  
Determination of the average pore-size and total porosity in porous silicon layers  
by image processing of SEM micrographs.  
*Microporous and Mesoporous Materials*, 225(Supplement C):465 – 471.
- [Fraser, 1983] Fraser, D. A. (1983).  
*The physics of semiconductor devices*.  
Clarendon Press.
- [Gaburro and Pavesi, 2016] Gaburro, Z. and Pavesi, N. D. L. (2016).  
*Porous Silicon*, pages 1–11.  
Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.
- [Galdámez Martínez, 2017] Galdámez Martínez, A. (2017).  
*Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres de ZnO*.  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- [Hasan et al., 2017] Hasan, P., Sajith, V., Ansari, M. S., Iqbal, J., and Alshahrie,  
A. (2017).  
Influence of hf concentration and current density on characteristic morphological  
features of mesoporous silicon.  
*Microporous and Mesoporous Materials*, 249(Supplement C):176 – 190.

- [Korotcenkov, 2016] Korotcenkov, G., editor (2016).  
*Porous Silicon. From Formation to Application. Formation and Properties, volume one.*  
Taylor & Francis group, LLC.
- [Leigh, 2013] Leigh, C., editor (2013).  
*Handbook of Porous Silicon.*  
Springer reference.
- [Lipiński et al., ] Lipiński, M., Bastide, S., Panek, P., and Lévy-Clément, C.  
Porous silicon antireflection coating by electrochemical and chemical etching for silicon solar cell manufacturing.  
*physica status solidi (a)*, 197(2):512–517.
- [Mohamed et al., 2012] Mohamed, B. R., Anouar, H., and Brahim, B. (2012).  
Improvement of multicrystalline silicon solar cell performance via chemical vapor etching method-based porous silicon nanostructures.  
*Solar Energy*, 86(5):1411 – 1415.
- [Moon et al., 2009] Moon, I., Kim, K., Thamilselvan, M., Kim, Y., Han, K., Kyeong, D., Kwon, T., Ai, D. V., Lee, J., Ju, M., Lee, K., and Yi, J. (2009).  
Selective emitter using porous silicon for crystalline silicon solar cells.  
*Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6):846 – 850.  
17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- [Pérez Peña, 2017] Pérez Peña, M. A. (2017).  
*Estudio de la fotoluminiscencia del silicio poroso con diferentes tratamientos de plasma por PECVD.*  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Tesis de Maestría.
- [Prat Viñas, 2006] Prat Viñas, Lluís; Calderer Cardona, J. (2006).  
*Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos.*  
Politext.

- [Ramizy et al., 2011] Ramizy, A., Aziz, W. J., Hassan, Z., Omar, K., and Ibrahim, K. (2011).  
Improved performance of solar cell based on porous silicon surfaces.  
*Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 122(23):2075 – 2077.
- [Salman et al., 2012] Salman, K. A., Hassan, Z., and Khalid, O. (2012).  
Effect of silicon porosity on solar cell efficiency.  
*International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 7:376–386.
- [Salman et al., 2011] Salman, K. A., Omar, K., and Hassan, Z. (2011).  
The effect of etching time of porous silicon on solar cell performance.  
*Superlattices and Microstructures*, 50(6):647 – 658.
- [Sampaio and González, 2017] Sampaio, P. G. V. and González, M. O. A. (2017).  
Photovoltaic solar energy: Conceptual framework.  
*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:590 – 601.
- [Shi and Kioupakis, 2015] Shi, G. and Kioupakis, E. (2015).  
Electronic and optical properties of nanoporous silicon for solar-cell applications.  
*ACS Photonics*, 2(2):208–215.
- [Shiraz et al., 2018] Shiraz, H. G., Astaraei, F. R., Tavakoli, O., Mousavi, S. H., and Rahimi, F. (2018).  
The effect of a porous layer on i-v characterization of a polysilicon p-n junction.  
*Silicon*, 10(2):205–210.
- [Strehlke et al., 2000] Strehlke, S., Bastide, S., Guillet, J., and Lévy-Clément, C. (2000).  
Design of porous silicon antireflection coatings for silicon solar cells.  
*Materials Science and Engineering: B*, 69-70:81 – 86.
- [T. Grahn, 2001] T. Grahn, H. (2001).



*Introduction to semiconductor physics.*

World Scientific Publishing Co. Pte Ltd.

[Trabelsi and Zouari, 2014] Trabelsi, A. and Zouari, A. (2014).

Analytical model and photovoltaic parameters improvement of polysilicon solar cells with porous silicon emitter.

*Solar Energy*, 107:220 – 226.

[Wang et al., 2016] Wang, L.-X., Zhou, Z.-Q., Hao, H.-C., and Lu, M. (2016).

A porous si-emitter crystalline-si solar cell with 18.97

*Nanotechnology*, 27(42):425207.

[Wei et al., 2009] Wei, Q., Xu, Y., and Wang, Y. (2009).

3 - textile surface functionalization by physical vapor deposition (pvd).

In Wei, Q., editor, *Surface Modification of Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 58 – 90. Woodhead Publishing.

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

<i>Si</i>	silicio
<i>Si-c</i>	silicio cristalino
<i>Si-P</i>	silicio poroso
<i>a</i>	constante de red cristalina
<i>fcc</i>	red cristalina centrada en las caras -face centered cubic-
$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	vectores ortogonales unitarios
<i>eV</i>	electronvolts
$E_g$	ancho de banda prohibida (eV)
<i>T</i>	temperatura
<i>k</i>	vector de onda en el espacio recíproco
<i>PL</i>	fotoluminiscencia
<i>SEM</i>	microscopía electrónica de barrido (siglas en inglés)
<i>W</i>	watts
<i>PECVD</i>	Depósito químico asistido por plasma en fase vapor
<i>FT – IR</i>	Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier
<i>EDS</i>	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.
<i>SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DCS</i>	diclorosilano
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	ácido ortofosfórico
<i>V<sub>oc</sub></i>	Voltaje a circuito abierto.
<i>V</i>	volts
<i>PG</i>	vidrio de fosfosilicato
<i>HNO<sub>3</sub></i>	ácido nítrico
<i>HF</i>	ácido fluorhídrico
<i>RF</i>	radiofrecuencia
<i>s</i>	segundos
<i>ITO</i>	óxido de indio estaño
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	peróxido de dihidrógeno