



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA ENERGÍA – ENERGÍAS
RENOVABLES

“FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO OSCURO,
UTILIZANDO DIFERENTES ESTADOS DE PASIVACIÓN”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. EN C. CARLOS DAVID RAMOS VILCHIS

Director de Tesis

DR. AARON SÁNCHEZ-JUÁREZ.

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

Ciudad Universitaria, Morelos. Enero 2020



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.

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO OSCURO, UTILIZANDO DIFERENTES ESTADOS DE PASIVACIÓN”

RESUMEN

Es bien conocido que en las celdas solares de silicio monocristalino (c-Si), los tratamientos superficiales son muy importantes dada la alta relevancia en la eficiencia final de dispositivos. El silicio oscuro (*bSi*) es un material comúnmente utilizado para fabricar celdas solares con diferentes grados de texturizado. Las celdas solares de silicio oscuro son conocidas por ser dispositivos con superficies texturizadas, que consisten de estructuras piramidales texturizadas a nivel nanométrico. Por tal razón, la disminución en la reflectancia por debajo de 1% es posible, favoreciendo la capacidad del material para la absorción de luz.

Para la elaboración del *bSi*, se utilizan soluciones alcalinas que produce texturizado micrométrico, seguido del proceso de texturizado químico asistido por metal (MACE). Para la formación de pirámides en la superficie, muestras de silicio fueron sumergidas en una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 2% durante 30 minutos. A consecuencia de esto, se obtuvo pirámides formadas con altura que oscilan en el rango de 5 a 7 μm . Utilizando espectroscopía UV-Vis, se obtuvo una reflectancia por debajo de 1% en el rango visible del espectro.

Después de la formación piramidal, se inició con la fabricación de la junta PN, que consistió en dispersión de ácido fosfórico (H_3PO_4) en el silicio seguido de tratamiento térmico a alta temperatura. Como resultado del tratamiento, se formó compuestos de sales de fósforo (fosfosilicatos -PSG-), que posee propiedades altamente aislantes.

A diferencia del precursor convencional, se expone en esta tesis los resultados obtenidos al dispersar H_3PO_4 sobre las obleas de silicio para la formación de la junta. Después, se depositó sobre la junta una película ultradelgada de oro (Au) o plata (Ag) con 1 nm de espesor, mismo que servirán como material catalizador.

Se compararon los resultados obtenidos al utilizar Au y Ag. Los resultados señalan que el uso de Au se forman nanoparedes, mientras que con Ag se obtuvo estructura tipo coralina. En ambos casos se mantuvo la reflectancia por debajo de 1% en toda la región visible.

A pesar de las propiedades benéficas para su implementación en celdas solares, la fabricación del *bSi* trae como consecuencia el incremento del área expuesta al ambiente y por tanto mayor oxidación debido a la formación de enlaces tipo Si=O, mismos que tienen propiedades específicas que son fácilmente monitoreables, entre otras, la presencia de luminescencia en la región roja del espectro.

Estos enlaces generan sitios en los que una fracción de portadores fotogenerados se quedarán y extinguirán (o sitios de recombinación), disminuyendo así la máxima corriente obtenida por la celda solar, o corriente de corto circuito (I_{sc}), así como el máximo voltaje o voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

Para cubrir estos inconvenientes, se ha reportado realizaron esquemas de pasivación aplicando tratamientos de plasma, con el propósito de remover el oxígeno de la superficie y estabilizándola depositando nitruro de silicio rico en silicio (Si_xN_y). Estos tratamientos, que han sido estudiados previamente, se realizaron mediante la técnica PECVD, cuyos precursores fueron amoníaco (NH_3), (H_2), argón (Ar) y diclorosilano (DCS).

En la presente tesis, se proponen esquemas de pasivación utilizando la técnica PECVD NH_3 y H_2 , siendo estos comparados para conocer su efecto en la superficie de *bSi*. Antes de someter las muestras al proceso de plasma, se obtuvieron los parámetros básicos de una celda solar, como lo es I_{sc} , V_{oc} , Eficiencia Cuántica Externa (EQE), así como el factor de llenado (FF), para ser estos comparados con los obtenidos después del tal proceso. A consecuencia de los esquemas de pasivación, se obtuvo incremento notable en I_{sc} y en respuesta espectral.

A new passivation scheme for the performance enhancement of black silicon solar cells

Abstract

It is well known that in c-Si solar cells, the surface treatments are critical and have high relevance in the final efficiency of the devices. Black silicon (bSi) solar cells are the terminology commonly used for solar cells with different grades of nanoscale texturizations, which consist of silicon microscale pyramids with nanostructures on its surface. As a consequence of the nanoscale surface, the decrease in reflectance of silicon surface (to almost zero) is possible, making favorable the increase of the light absorption. For fabricating *bSi*, alkali etching and post Metal assisted chemical etching (MACE) is the most common process sequence used. For the pyramidal structure, the samples were immersed for 30 minutes in solution of Potassium hydroxide KOH 2%. As consequence, the random formation of pyramids through the surface with height lying in between 5 to 7 μm is revealed. Moreover, the reflectance decreased to less than 1% in visible range of the spectrum.

After the pyramidal formation, the diffusion process that consists of high-temperature annealing and post removing of PSG results in the formation of PN junction in the previously texturized silicon surface. Unlike the conventional phosphorous precursor, the solar cells are fabricated spraying phosphoric acid (H_3PO_4) on silicon. Then the samples were covered with 1 nm of silver (Ag) or gold (Au thin film as metal catalyzer and rinsed with acidic solutions. The appearance of the samples was black, with nanowalls or coralline shapes, depending on the type of metal used. These processes lead to almost zero reflectance visible region for the black silicon solar cells.

Even with the performance that offers this material, the consequence of the fabrication of *bSi* is the increase the exposed area to air and, that will eventually

increase the incorporation of Si=O bonds that acts like recombination sites and thus will decrease the efficiency of solar cells. It serves as traps for photogenerated carriers and is independent of the catalyzer used. Such defects affect the short circuit current (I_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}), and the parasitic resistances are increased in this case. In the case of Si=O, its luminescence properties are very known, so that it can be monitored using photoluminescence (PL) measurements.

To get rid of the inconveniences mentioned above, plasma annealing ammonia and hydrogen with silicon-rich silicon nitride as passivation coating was made to remove the incorporated oxygen on the surface. In previous work, it has been demonstrated that plasma annealing could generate more stable surfaces, eliminating the luminescence of silicon. In this way, the passivation schemes proposed in this thesis enhances the I_{sc} and the fill factor of the fabricated solar cells. Moreover, the spectral response, surface reflectance, and I–V measurements were carried out to obtain the final performance of the cell fabricated in the present work. From all the devices fabricated in the present work, the best results were obtained for the structure where the double-stack layer (pm-Si/SiN_x) was used as the passivation scheme, and plasma treatment was carried out in ammonia atmosphere as in comparison to existing conventional passivation schemes.

A mis padres y familia, mi soporte anímico en toda esta travesía. Sin ellos, no sería posible estar en donde estoy actualmente y estaré en el futuro.

Al Instituto de Energías Renovables; secretaría técnica, talleres y técnicos, su apoyo en mis requerimientos en fabricación de piezas para conformar los equipos en los inicios de mi estancia.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, “alma matter”. Sus instalaciones y acceso a los equipos que requerí durante la culminación de mi proyecto.

Dr. Aarón Sánchez. Su confianza desde el inicio en mis capacidades para proponer soluciones durante el proyecto. Su paciencia y disponibilidad para desarrollarme en distintos ámbitos y áreas en la tecnología en el campo de energías renovables.

A mi amigo y mentor, Dr. Guillermo Santana Rodríguez, siempre apoyándome personal y profesionalmente, que, en conjunto a mis amigos: Dr. Mario Fidel García, Dr. Osvaldo de Melo, así como mi brother, Dr. Ateet Dutt, por hacer días pesados en días tranquilos, por sus recomendaciones en ciencia y tecnología.

Dr. Yasuhiro Matsumoto, gracias por forzarme a aprender en todo el campo fotovoltaico.

Dr. Rogelio Mendoza Pérez, por su paciencia y recomendaciones para la formulación de la presente tesis.

Gracias, Dr. Sebastian Joseph, por su apoyo en seguir adelante en este proyecto.

Mi amiga, confidente y apoyo incondicional, Yadira Verduzco, que me apoyó y brindó soporte en las buenas, malas y peores. Su tiempo y dedicación invaluable; gracias.

Lic. María de Lourdes y Lic. Paty. Su apoyo en todo el trayecto administrativo y recomendaciones para los trámites a realizarse en tiempo y forma.

Los análisis que se necesitaron en este proyecto fueron realizados gracias a distintos amigos y colegas técnicos académicos del Instituto: M. en C. Adriana Tejeda de XRD, Josué Esaú, Omar Novelo de microscopía. A doctor Stephen Muhl Saunders, por su apoyo.

En la última etapa de todo este proceso, doctor Ignacio Figueroa, por sus recomendaciones y cafés en días lejos de terminar.

CONTENIDO

CONTENIDO.....	7
CONTENIDO DE TABLAS	11
INTRODUCCIÓN	14
MARCO TEÓRICO.....	24
El silicio en el campo de semiconductores.....	24
Impurificación de silicio	25
Juntura PN	27
Juntura PN bajo iluminación	29
Mecanismos de recombinación.....	31
Tratamientos superficiales	34
Texturizado alcalino	35
TÉCNICAS DE CRECIMIENTO	41
Sputtering.....	41
Evaporación térmica	42
Tratamientos post-depósito.....	44
Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)	44
TRATAMIENTO DE PLASMA.....	49
CARACTERIZACIÓN	51
Microscopía SEM.....	52
Perfilometría	54
Mediciones de resistividad por el método de 4 puntas	54
EFICIENCIA CUÁNTICA EXTERNA.....	69

HIPÓTESIS.....	74
OBJETIVO GENERAL	74
OBJETIVOS PARTICULARES.....	74
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	75
PREPARACIÓN DE MUESTRAS	75
MUESTRAS TEXTURIZADAS.....	76
TEXTURIZADO QUÍMICO NANOMÉTRICO ASISTIDO POR METAL, (MACE) 76	
DEPÓSITO DE CONTACTO DE ALUMINIO	77
DEPÓSITO DE CONTACTO DE PLATA.	78
JUNTURA P-N.....	79
Análisis de resultados	82
TEXTURIZADO MICROMÉTRICO.	82
TEXTURIZADO NANOMÉTRICO (MACE)	84
JUNTURA P-N	87
Modificación superficial debido a difusión	90
Defectos superficiales	93
CARACTERIZACION DE CELDAS.....	94
Eficiencia de celdas.....	104
CONCLUSIONES.....	108
Referencias	109

Contenido de imágenes

Fig. 1 Silicio multicristalino sin tratamiento y silicio texturizado con: solución alcalina, solución ácida y proceso RIE	18
Fig. 2. a) Silicio “as cut” (Izquierda), silicio texturizado (centro), y <i>b-Si</i> (derecha). b) Micrografía SEM de <i>b-Si</i>	20
Fig. 3 Diagrama de bandas para un semiconductor intrínseco, impurificado tipo p, e impurificado tipo n.	25
Fig. 4 Esquema de una red de silicio con átomos impurificantes tipo n y tipo p....	26
Fig. 5 Curvas de Irvin,	27
Fig. 6 Esquema de una unión PN.....	28
Fig. 7 Longitud de absorción del silicio.....	30
Fig. 8 Distribución de mecanismos de recombinación en celdas solares.....	31
Fig. 9 Representación de los diferentes mecanismos de recombinación	32
Fig. 10 Representación de la red cúbica de diamante de un cristal de silicio y representación de diferentes planos en silicio.....	35
Fig. 11 Superficie de silicio con: texturizado piramidal definido y texturizado piramidal no definido	37
Fig. 12 Trayectoria de reflectancia en una celda solar con superficie piramidal ...	38
Fig. 13 a) Patrón por el depósito de oro dejando parte de la superficie expuesta y patrón de pilares generados por Au	41
Fig. 14 Esquema de la técnica sputtering	42
Fig. 15 Esquemático de sistema PECVD	45
Fig. 16 Equipo de depósito PECVD en grupo de trabajo	46
Fig. 17 Diagrama de un microscopio SEM	53
Fig. 18 Esquemático de cabezal de 4 puntas para medir resistividad.....	55
Fig. 19 Esquema de una celda solar	60
Fig. 20 La dependencia I-V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación ..	61
Fig. 21 Curva I-V y curva de potencia versus voltaje..	64
Fig. 22 Esquema de medición de la característica volt-ampérica.....	66

Fig. 23 Esquema de la absorción de la radiación luminosa en una celda solar	67
Fig. 24 Probabilidad de recolección en dependencia de la distancia a partir de la superficie frontal de la celda solar	69
Fig. 25 Eficiencia cuántica de una celda solar de silicio.....	70
Fig. 26 Respuesta espectral de una celda solar.....	71
Fig. 27 Esquema del montaje experimental utilizado para medir SR.	72
Fig. 28 Horno donde se han realizado para tratamientos térmicos	80
Fig. 29 Esquema de fabricación de una celda solar	81
Fig. 30 Micrografía de superficie texturada	82
Fig. 31 Silicio texturizado con KOH con superficie no homogénea.	¡Error!
Marcador no definido.	
Fig. 32 Espectros de reflectancia de sustrato de silicio as grown	83
Fig. 33 Vista panorámica de una superficie texturizada homogénea)	¡Error!
Marcador no definido.	
Fig. 34 Muestra sometida a texturizado mediante el proceso MACE	85
Fig. 35 Micrografía SEM de muestra texturizada con Ag.	85
Fig. 36 Micrografía SEM de muestra texturizada con Au.	86
Fig. 37 Espectro de reflectancia de un silicio con texturizado nanométrico.	87
Fig. 38 Sustratos con fosfosilicato formado durante el proceso de difusión ...	¡Error!
Marcador no definido.	
Fig. 39 Comparativa de superficies antes y después de difusión.....	91
Fig. 40 Coloración del silicio debido a sobreataque.	92
Fig. 41. Apariencia de ataque nanométrico después de difusión	93
Fig. 42 Luminiscencia de muestras texturizadas debido a oxidación	94
Fig. 43 Curvas I-V para una celda solar con superficie pulida.....	95
Fig. 44 Curvas IV de muestras con pasivación de amoniaco e hidrógeno.	97
Fig. 45 Curvas IV de muestras pasivadas con amoniaco.....	98
Fig. 46 Curva IV Ejemplo de la obtención de datos.....	100
FIG. 47 COMPARATIVA DE MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE PASIVACIÓN	103

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1 parámetros de crecimiento	81
Tabla 2 resistividad de sustratos	88
Tabla 2 Valores de Corriente/Voltaje obtenidas de las muestras antes y después de difusión	89
Tabla 3 Resistividad de muestras después de la difusión	90
Tabla 4 Resistencia en serie y en paralelo de diferentes sustratos.....	96
Tabla 5 Resistencia en serie y en paralelo obtenidas de la Curva IV.....	99
Tabla 6 Comparación de la celda pasivada y sin pasivar	101

Tabla de abreviaturas

PV	Fotovoltaico
NREL	National Renewable Energy Laboratory
a-Si	Silicio amorfo
c-Si	Silicio monocristalino
ARC's	Materiales antirreflejantes
FTO	Óxido de estaño impurificado con fluor
ITO	Óxido de estaño impurificado con indio
AZO	Óxido de zinc impurificado con aluminio
GZO	Óxido de zinc impurificado con galio
mc-Si	Silicio multicristalino
RIE	Ataque iónico reactivo
I_{sc}	Corriente de cortocircuito
b-si	Black silicon
MEMS	Dispositivos micro-electromecánicos
MACE	Metal Assited Chemical Etching
SRH	Shockley Read Hall
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
q	Carga del electrón
N_A	Concentración de aceptores en el material tipo p
N_D	Concentración de donadores en el material tipo n
n_i	Concentración intrínseca de portadores
λ	Longitud de onda
k	Coefficiente de extinción
k	Coefficiente de absorción del material
π	3.1416
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto
I	Corriente
V	Voltaje
J_0	Corriente inversa de saturación
n_i	Densidad de portadores del material intrínseco

R_{eeh}	Densidad de estados
n	Densidad de electrones
p	Densidad de huecos
C_n, C_p	Coefficientes de Auger
R_{auger}	Tasa de recombinación
$\tau_{auger\ hi}$	Velocidad de recombinación tipo Auger
Δ_n	Exceso de portadores
N_{dop}	Concentración de dopantes total

INTRODUCCIÓN

La energía solar fotovoltaica (PV) es considerada como una de las promesas más esperanzadoras, para complementar el consumo energético que requiere la población. Conforme se agudiza la necesidad de combustibles fósiles por el incremento exponencial de la población, urge el avanzar en la tecnología PV para ser implementada y disponible para todos los países en el mundo.

Como es conocido, la energía solar PV es el proceso de convertir la luz solar directamente en electricidad mediante celdas solares. Se usó inicialmente, en la década de 1960¹, para aplicaciones espaciales y electrificación en lugares muy remotos y de difícil acceso. Fue necesaria la crisis del petróleo en los años 70 para que la atención mundial se enfocara en la conveniencia de fuentes alternativas de energía para uso terrestre. Es por ello que, en la última década del siglo XX, se convirtió en una tecnología de creciente desarrollo. El interés por incrementar la eficiencia de las celdas solares para aplicaciones terrestres representa aún para la comunidad de científicos y tecnólogos de esta rama, un reto que requiere creatividad, innovación y desarrollo de tecnologías con materiales novedosos

De acuerdo con estudios del National Renewable Energy Laboratory (NREL), México es un país con altos niveles de radiación solar sobre todo en el noroeste del país, lo cual hace muy relevante el desarrollo y aplicación de materiales fotovoltaicos². Se espera que de acuerdo con estudios de mercado el crecimiento de las instalaciones de energía fotovoltaica crezca sobre el 40 % anual en el periodo 2019-2023 (Global Market Outlook For Solar Power / 2019 – 2023). Actualmente el gobierno ha solicitado apoyo internacional para el diseño de un plan de aplicación de energías renovables.

Los dispositivos fotovoltaicos son capaces de transformar la energía de los fotones provenientes del sol, en forma de energía eléctrica la cual es de fácil

aprovechamiento¹. Básicamente cualquier material semiconductor es capaz de exhibir esta propiedad, pero son pocos los que son viables para este uso debido a las características “extras” que deben tener estos materiales para funcionar como tecnología fotovoltaica. Uno de estos materiales es el silicio el cual es el semiconductor más usado en la industria electrónica. Las principales razones de esto es que es muy abundante, no tóxico y tiene buenas propiedades optoelectrónicas.

La abundancia de silicio en el planeta (alrededor del 27.7% de la corteza terrestre) y el ingente uso que se hace de él en la industria microelectrónica y metalúrgica, hace que en la actualidad los dispositivos PV más comercializados a nivel industrial y de forma masiva sean los basados en las diversas formas del Si³. Su abundancia en la naturaleza permite garantizar el suministro ante la inminente expansión del mercado PV, y sus múltiples usos en la industria se deben, principalmente, a su estabilidad térmica y mecánica y a la posibilidad de purificarlo de manera controlada. Además, sus compuestos, como dióxido de silicio (SiO₂) y nitruro de silicio estequiométrico (Si₃N₄), pasivan de forma natural la superficie del Si y son excelentes dieléctricos.

El Si se utiliza, fundamentalmente, en forma de obleas monocristalinas o policristalinas. Las obleas de alta y media pureza resultan aún muy caras de producir, por lo que se han buscado nuevas formas de obtención con la intención de bajar los costos de producción. Una de estas es su obtención en forma de películas delgadas sobre sustratos de bajo costo. La forma más tradicional es el silicio amorfo (a-Si) como películas delgadas, el cual se produce de forma masiva por muchos países, aunque en los últimos años se ha visto una disminución importante en su producción.

Aunque el Si cristalino (c-Si) es el semiconductor por excelencia para ser utilizado en la industria PV, no se aprovecha todo su potencial. Entre otros aspectos, el porcentaje de reflectancia por encima del 30 % a longitudes de onda (λ) en el

rango visible, limita la generación de corriente eléctrica en los dispositivos fotovoltaicos (PV), constituyendo esto una forma importante de pérdida en la eficiencia final⁴. Esto conduce a la urgencia de crear métodos para evitar la reflectancia con el fin incrementar la probabilidad de absorción en las celdas solares.

Una de las alternativas desarrolladas que funcionan para garantizar la absorción eficiente de la radiación solar, consiste en incorporar materiales antirreflejantes (ARC's) sobre la superficie de las celdas solares, cuya propiedad característica se basa en poseer reflectancia alrededor de 10% en la región del rojo-infrarrojo del espectro⁵. Éstos son materiales en forma de películas delgadas que pueden estar impurificadas o ser aislantes, con la finalidad de obtener alta transparencia y baja resistividad cuando es requerida; por mencionar algunos se tienen óxido de silicio SiO_x , nitruro de silicio SiN_x ⁶⁷, óxido de estaño fluorinado $SnO_2:F$ (FTO), óxido de indio con óxido de estaño $In_2O_3:SnO$ (o ITO), óxido de zinc dopado con aluminio $ZnO:Al$ (o AZO), así como óxido de zinc dopado con galio $ZnO:Ga$ (o GZO), entre otros.

A pesar de que estos han mostrado una alta eficiencia en acoplar de manera eficiente la luz que incide sobre un dispositivo PV, favoreciendo la probabilidad de absorción de luz, (y por tanto, incrementando fotocorriente), la baja resistencia de estas películas requiere procesos de impurificación y mayores espesores de lo requerido, lo cual incrementa la posibilidad de pérdidas por absorción de la radiación solar en ellas⁸. En consecuencia, su uso e implementación en dispositivos PV's aún requiere tiempo para establecer condiciones de fabricación para que éstas obtengan propiedades adecuadas para su implementación.

Otra tecnología a la que se ha recurrido para evitar el crecimiento de otros materiales en la superficie, para el caso de los dispositivos PV's de silicio monocristalino (c-Si), es utilizar soluciones alcalinas ($NaOH$ ⁹, Na_2CO_3 ⁹ KOH ¹⁰ y TMAH)¹¹. Cada átomo en la superficie {100} tiene dos enlaces sueltos y dos enlaces saturados, mientras que aquellos en la superficie {111} tienen un enlace

suelto y tres saturados. Debido al número de enlaces saturados, la energía de activación para remover un átomo desde {100} es menor que los localizados en {111}. Por tanto, en ataque alcalino, la tasa de ataque es más rápido a través de la dirección {100} que en los de {111}. Así, el ataque ocurre principalmente a través de las direcciones [100] y se detiene en los planos {111}, resultando esto en la formación de estructuras piramidales.

Se ha reportado que a ante el uso de 5% de concentración de TMAH, es posible obtener pirámides por debajo de 5 micras, dando como resultado una reflectancia promedio menos al 20% en el rango 450-950 nm¹¹, mientras que ante una concentración de 2% de KOH¹²¹³¹², la reflectancia se disminuye hasta un 10% en todo el rango visible.

Para el caso de silicio multicristalino (mc-Si), donde los pequeños cristales que lo componen están orientados aleatoriamente, este proceso es considerablemente menos efectivo¹⁴. Además, se ha reportado que la exposición ante soluciones alcalinas induce grietas a través de las fronteras de grano. Para incrementar la absorción en este tipo de silicio, la inmersión en soluciones ácidas favorece el ataque isotrópico, dando lugar a texturizados tipo “smooth” a través de toda la superficie¹⁵. Aunque la reducción en la reflectancia no es tan eficiente como en el silicio monocristalino, se considera como una opción de bajo costo. De entre otras técnicas de texturizado, la inmersión del silicio cristalino en soluciones diluidas de NaOH o KOH resulta en una superficie con buenas características atrapadora de luz (Light Trapping). En la Fig. 1, se muestra un comparativo de un mc-Si frente a varios mecanismos de texturizado.

Otra alternativa de tratamiento superficial consiste en ataque iónico reactivo (RIE), consiste en la exposición de silicio cristalino a plasma de SiF₆, en donde F ataca la superficie de silicio, mientras que los iones de O₂, pasivan la superficie¹⁶ dando lugar a estructuras piramidales que reducen la reflectancia hasta el 8.9%¹⁷

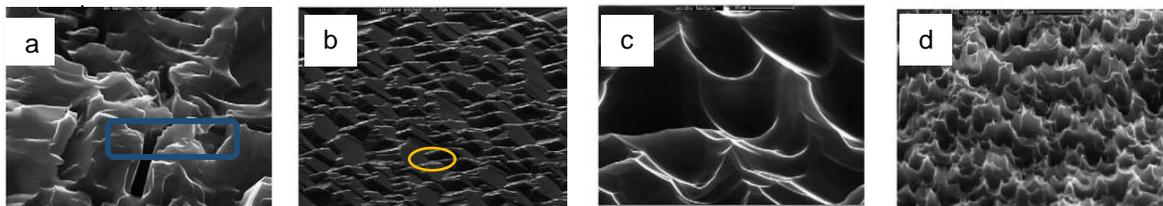


Fig. 1 De izquierda a derecha: silicio multicristalino sin tratamiento (a), silicio texturizado con: solución alcalina (b), solución ácida (c), y RIE (d)¹⁶¹⁷

En la Fig. 1, que corresponde a una oblea de silicio “as cut”, se observa en la región delimitada por rectángulo grietas, que son inherentes al proceso de fabricación. En la siguiente imagen, se observa silicio texturizado por solución alcalina; se observa, encerrado por el círculo, grietas que no estaban presentes antes de la inmersión. En la tercera imagen, se observa micrografía después de exposición en solución ácida, con un ataque de cerca de 10 μm de profundidad. En la última imagen, se observa un ataque utilizando la técnica RIE, con mayor profundidad que las anteriores.

En la exposición de obleas de silicio a procesos de plasma (RIE), es posible obtener tamaño y profundidad de poros de 50 nm a 100 nm, y 500 nm, respectivamente¹⁸. En este método, en el que se utiliza SiF_4 y O_2 , la superficie es oxidada por los radicales O^* y removida esta por los radicales F^* ¹². Dentro de esta técnica, varias geometrías de electrodos se han desarrollado, siendo la implementación de cátodo hueco uno de estos. Esto ha permitido el tratamiento de varias obleas al mismo tiempo, proporcionando alta calidad en cuanto a la uniformidad de tamaño y profundidad de poro¹⁹. Aún esto, los tratamientos de plasma también inducen defectos dado el impacto iónico generado por la formación de plasma. El costo del equipamiento necesario, y daños estructurales en el silicio cristalino, son los principales motivos por los que RIE es una técnica que aún debe madurar para ser considerado como potencial para esta aplicación a nivel industrial masivo.

Para el caso de las celdas solares de silicio de películas delgadas, las eficiencias se basan principalmente por las propiedades que tiene cada material en conjunto con las interfaces que la conforman, alcanzando así una eficiencia récord de 14%²⁰. Los defectos a través de toda la superficie, así como la fotodegradación que sufren sus componentes, hacen que esta tecnología no alcance un fuerte

impacto en el mercado, pues aún se investiga mucho para mejorarla ya que se necesita una mayor eficiencia de conversión y estabilidad para que ésta sea rentable²¹. Dentro de las mejoras, es sensato mencionar el tratamiento individual de superficies de cada película que participan una estructura PV. Puesto que cada material tiene propiedades de absorción/transmisión, que puede no ser compatible con las capas subsecuentes. Al incorporar texturizado al sustrato que soporta a las películas delgadas de silicio la trayectoria de la luz dentro de estas se incrementa debido a procesos de dispersión en los distintos ángulos en la superficie, así como por procesos de reflexión interna presentes en las interfaces entre cada película y las interfaces^{8,22}. Esto último es una forma de aumentar la absorción en este tipo de estructuras y así mejorar la corriente de cortocircuito de las celdas solares a películas delgadas.

De manera general el atrapamiento efectivo de los fotones provenientes del sol, consiste en propagar la luz a través de todo el silicio después de la primera incidencia sobre su superficie^{21 23}, incrementando la trayectoria de la luz (light path). Esto es posible lograrlo si se modifica la superficie del silicio. El incremento en la absorción favorece el aumento de la máxima corriente (I_{sc}) que puede dar un dispositivo fotovoltaico. El proceso de absorción puede presentarse por uno o varios de tres mecanismos (PV)²⁴ :

(1) La luz incide a un ángulo específico; la luz que no se absorbe, es dispersada al resto de la superficie, incrementando la probabilidad de absorción. (2), La luz que es refractada dentro del silicio se propagará a un ángulo específico, llevándolos más cerca de la juntura del dispositivo. (3) La luz con longitudes de onda (λ) cercanas al rojo, será reflejada de nuevo desde la superficie a la parte interna del silicio, incrementándose la probabilidad de su absorción.

Para que una superficie esté catalogada como atrapadora de luz, las dimensiones del texturizado son de igual o menor escala que las longitudes de onda a absorber. Esto provocará múltiples procesos de reflexión, difracción y dispersión entre la superficie. Para el caso de texturas entre 200 a 300 nm, la reflectancia puede presentarse hasta una longitud de onda de $1 \mu\text{m}^5$.

La estructura que da lugar a lo que se conoce como silicio negro (o black silicon – *b-Si*), consiste en una variante de silicio poroso con texturizado a escala nanométrica^{25,26,27}. Este efecto proporciona propiedades hidrofóbicas, luminiscentes y antirreflejantes en toda la región visible del espectro. *bSi* se ha aplicado ya en dispositivos micro-electromecánicos (MEMS), biosensores, dispositivos optoelectrónicos, baterías de litio, entre otros^{28,29,27}. Ha sido reportado (y reproducido en nuestro laboratorio) un incremento de la absorción de luz cercano al 100 %, sin importar el ángulo de incidencia de esta. En la Fig. 2, se aprecia la diferencia entre silicio “as-cut”, texturizado y *bSi*.

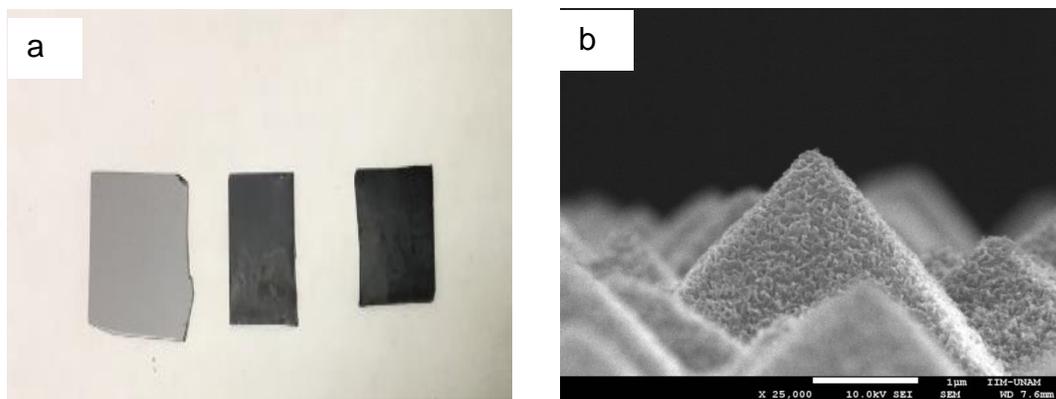


Fig. 2. a) Silicio “as cut” (Izquierda), silicio texturizado (centro), y *b-Si* (derecha). b) Micrografía SEM de *b-Si*. Ambas obtenidas durante experimentación en lab. MAVER

El proceso “Metal Assisted Chemical Etching” (MACE) se caracteriza por ser una técnica simple y de bajo costo para generar una amplia gama de nano estructuras con un mínimo de logística y en muy corto tiempo, mediante el uso de un metal catalizador para el texturizado a escala nanométrica y con geometrías variables, debido al tratamiento de disoluciones conformadas por HF y H₂O₂^{30,31}.

El proceso de ataque inicia depositándose sobre el silicio previamente texturizado (KOH al 2%) a escalas micrométricas, un metal noble, como lo es Au, Ag o Cu. El espesor depositado de estos metales es extremadamente delgado y oscila entre 1 a 3 nm, dependiendo de la capacidad catalítica de cada uno. Este crecimiento da lugar a pequeñas islas que tienen la función de “máscara”. Estos materiales son depositados mediante soluciones acuosas (nitrato de plata), litografía, sputtering y

evaporación en ambientes de vacío, principalmente. Con esta “máscara” depositada, se sumerge el silicio en una solución con HF y un agente oxidante como lo es H_2O_2 ³². Se ha reportado que la tasa de ataque utilizando un metal catalizador, puede alcanzar niveles de 200 o 300 nm en tiempos tan cortos como 90s. Por el contrario, la tasa de ataque sin la ayuda de material catalizador, el ataque toma más tiempo como lo puede ser a una tasa de 1 nm/min³³. Las geometrías adquiridas dependen en la forma resultante del metal depositado, llevando la capacidad de reducir la reflectancia a menos de 2% en un intervalo de 250 nm- 1000 nm³⁴. Se han encontrado reportes en que además de servir como máscara, el metal depositado también es utilizado para generar *bSi* conductivo [C. F. Guo, Small, 2013, 9, 2415–2419].

El control del tamaño y profundidad de la textura depende de la concentración de HF y H_2O_2 en la disolución. En esta escena, implementando altas concentraciones de H_2O_2 determina el nivel de oxidación del silicio, mientras que, altas concentraciones de HF, limita el ataque al nivel de remoción del óxido generado por este.

La profundidad máxima que se ha reportado por el uso de esta técnica, oscila entre 700 nm y 800 nm, teniendo en conjunto variación en el tamaño de poro al ser más profundo el ataque, posiblemente por la dificultad que tienen los reactantes en llegar al fondo de las porosidades que se van generando. Aunado a esto, la capacidad de formar poros más profundos va de la mano con la concentración de dopantes del silicio. El intervalo arriba mencionado, por ejemplo, se dio con una concentración de boro en la oblea de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e incrementándose prácticamente a todo el espesor de la oblea ante una concentración de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. E. Vázsonyi, Thin Solid Films, 2001, 388, 295–302].

La geometría de la superficie es posible controlarla variando sus principales parámetros como la forma o figura de la película del metal utilizado como catalizador, concentración de los reactantes y tiempo de ataque^{25,26}. Métodos electroquímicos, ataques mediante disoluciones ácidas y mediante metales

catalíticos, se han implementado desde hace 20 años. El resultado en cualquiera de estas técnicas radica en la profundidad de ataque y su rugosidad.

Un cambio en la reflectancia de la superficie de lo que se conoce como *bSi*, depende de su estabilidad química. La gran área superficial y la oxidación a corto plazo que afronta *bSi*, modifica el índice de refracción superficial de modo que la reflectancia puede verse modificada. Lo anterior provoca la necesidad de la aplicación de tratamiento químico superficial que lo prevenga³⁵.

Existen otras variantes de obtención de *bSi* una de las más conocidas es con la utilización de ataques por medio de tecnologías electroquímicas, con las que es posible obtener silicio texturizado poroso^{27,36}. El tamaño y profundidad del poro, depende principalmente por la densidad de corriente aplicada. Además, es posible hacer estructuras complejas como multicapas; cada capa elaborada tiene la finalidad de captar longitudes de onda específicas, y así incrementar la captación de luz.

En esta técnica, el parámetro principal es la aplicación de una corriente en el sistema, en donde el silicio es utilizado como ánodo¹⁹. El ataque inicia al inducir la corriente en el sistema. Conforme se incrementa la corriente, así también se incrementa el número de cargas positivas, mismas que llegan y se difunden en la superficie del silicio. Como resultado, se empieza la formación y remoción de óxido de silicio. Manteniendo la inducción de corriente en los poros que progresivamente se forman, la geometría puede conformarse de nanopilares con cierta relación de aspecto. El efecto que esta técnica tiene sobre el silicio depende del tipo y concentración de su dopante.

Es importante mencionar que, durante la transición de una superficie pulida a una texturizada, conlleva a un incremento muy importante de su área superficial. Conforme se incrementa el área expuesta del silicio, aumenta la reactividad de la superficie y también la probabilidad de oxidación e inducción de defectos, dando lugar a la introducción de estados permitidos en el ancho de banda prohibida (bandgap) del material^{37,38}.

Puesto que se modifican las bandas energéticas del silicio, se da lugar a excitación de electrones y su posterior emisión de luz a causa de su regreso a su estado inicial. Así que, si se acoplara *b-Si* en la superficie de un PV, parte de la energía se pierde puesto que, en vez de ser convertida en electricidad, se libera en forma de luz (fotoluminiscencia)²⁹. Tal resultado limitaría al *bSi* en su implementación en estos dispositivos.

Se ha reportado ampliamente experimentos en silicio poroso con luminiscencia en la región naranja-roja del espectro visible al ser excitados con luz ultravioleta-violeta. El motivo principal de esta emisión está relacionada con los defectos generados durante el proceso de ataque y su reacción con el ambiente. La remoción de estos defectos es posible si se estabilizara la superficie con algún tratamiento. Por ejemplo, la exposición de esta superficie a un plasma de hidrógeno ha mostrado reducir a cero la luminiscencia, principalmente por la hidrogenación de los enlaces sueltos.

El principal reto que impone la implementación del *bSi* en los dispositivos PV's está relacionado directamente con el incremento de su área superficial expuesta con altos contenidos de sitios de recombinación y aún más, en la incorporación de los contactos de la celda, debido a lo recombinaciones tipo Auger en su interfaz. Considerando una alta tasa de generación de portadores (debido al aumento en la absorción de la luz), un gran número de estos son perdidos en los sitios de recombinación en la superficie e interfaces entre los materiales que los conforman, en vez de ser colectados hasta los contactos, disminuyendo considerablemente la eficiencia del dispositivo PV ósea en este tipo de superficie se experimentan recombinaciones tipo SRH a través de estados superficiales creados por defectos, recombinación tipo Auger en las interfaces de los metales y las zonas porosas con alta concentración de dopantes y recombinación radiativa producidas entre niveles generados por defectos superficiales. En general todas estas pérdidas afectan a la ganancia obtenida por la disminución de la reflectancia y una mayor captación de los fotones solares.³⁹

A la fecha, los procesos de pasivación en el *bSi* están enfocados al uso de óxidos y/o nitruro de silicio depositados mediante PECVD^{34,40}, compensando los efectos de las propiedades antirreflejantes de la superficie con su pasivación. Aun así, las eficiencias al momento son limitadas por la presencia de defectos en tales interfaces⁴¹.

Bajo la premisa expuesta en este apartado, se expresa la necesidad de implementar diferentes esquemas de pasivación que permitan la reducción de los defectos superficiales sin que estos tratamientos afecten la disminución de la reflectancia debido a la implementación de *bSi*. En secciones futuras se estudiará el efecto de tratamientos en diferentes ambientes de plasma, sobre las propiedades ópticas y eléctricas en silicio nano texturizado conocido como b-Si incorporado en prototipos fotovoltaicos, utilizando Au y Ag como metales catalíticos^{42,43,32,44}

MARCO TEÓRICO

El silicio en el campo de semiconductores

El silicio es el segundo elemento más abundante en el planeta después del oxígeno, por lo que existe una alta disponibilidad y su costo dependería fundamentalmente del grado de pureza deseado y su cristalinidad. Este se presenta en la naturaleza en forma de óxidos de silicio. El silicio como material puede existir en forma cristalina o amorfa. El silicio presenta la siguiente estructura electrónica: Si(14) ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), con 4 electrones de valencia que se encuentran débilmente ligados al núcleo y tienen la capacidad de interactuar con otros átomos.

En un semiconductor intrínseco (tipo i) el número de huecos es igual al número de electrones libres. En este tipo de semiconductores los enlaces se encuentran saturados a temperatura ambiente. Por efecto térmico se rompen enlaces que dejan electrones libres y huecos que contribuyen a la variación de la conductividad

del material. Los semiconductores tipo n son aquellos a los que se les introduce impurezas donadoras en su matriz quedando un electrón débilmente ligado. Estos electrones quedan como portadores mayoritarios y se dice que es un semiconductor donador. En el caso de una matriz de silicio se introducen impurezas del grupo 5, como arsénico (As) o fósforo (P). Los semiconductores tipo p son aquellos a los que se les introducen impurezasceptoras en su matriz quedando enlaces sueltos o “huecos”. Estos huecos quedan como portadores mayoritarios y se dice que es un semiconductor aceptor. En el caso particular de una matriz de silicio se introducen impurezas del grupo 3, por lo general, aluminio (Al) o boro (B). En el diagrama de bandas que se muestra en la Fig. 3 se observa que para el semiconductor tipo i el nivel de Fermi está situado exactamente a la mitad entre la banda de conducción y la banda de valencia. Para el tipo n el nivel de Fermi está cercano a la banda de conducción debido al exceso de electrones libres y para el semiconductor tipo p el nivel de Fermi se encuentra cercano a la banda de valencia, lo cual se atribuye al exceso de huecos libres.

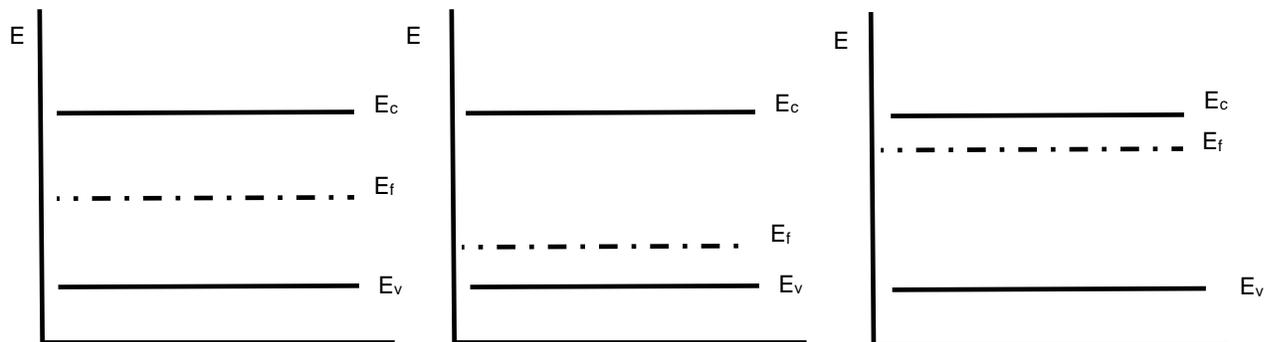


Fig. 3 Diagrama de bandas para un semiconductor intrínseco (izquierda), impurificado tipo p (centro), impurificado tipo n (derecha).

Impurificación de silicio

En un semiconductor intrínseco la concentración de portadores de carga es pequeña. La resistividad que prevalece en él es relativamente alta si se toma como base las propiedades de un conductor. Esta propiedad puede ser modificada si se somete al semiconductor a procesos de impurificación o “dopaje”; proceso

que consiste en incorporar átomos foráneos en su matriz, incrementando la concentración de carga negativa (electrones), o carga positiva (huecos).

Para el caso de átomos donadores (impurificación tipo “n”), involucra la sustitución de átomos de silicio por un átomo que contenga uno o más electrones en la capa de valencia, como lo puede ser As o P. Contrario a esto, átomos aceptores de electrones (tipo p), significa la incorporación de átomos con menos electrones en su capa de valencia, como lo es B o el Al (ver Fig. 4).

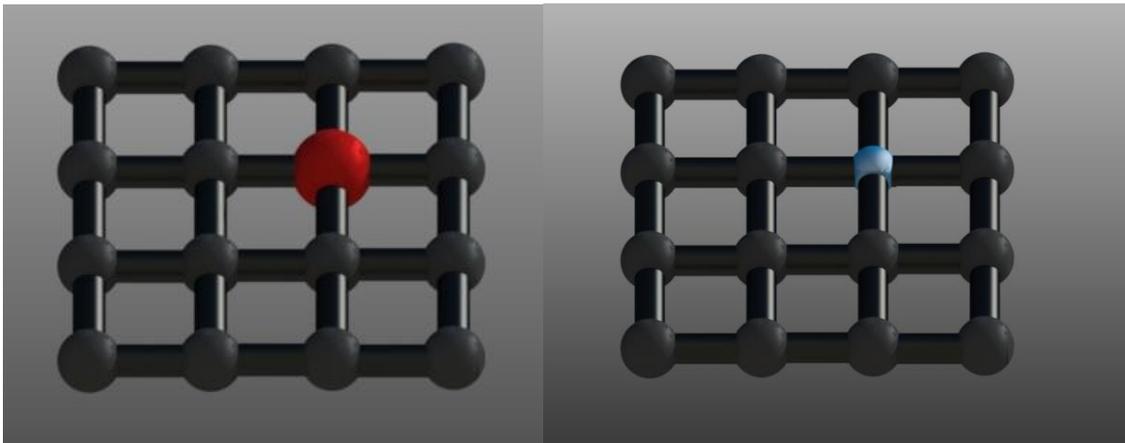


Fig. 4 Esquema de una red de silicio (esferas grises) con átomos impurificantes tipo n (esfera roja) y p (esfera azul).

La cantidad máxima de átomos de P (rojo) o de B (azul) que se pueden insertar en la red depende la solubilidad de un elemento en otro. Es decir, de la estructura de la red cristalina y de la temperatura. Para nuestro caso, en una matriz Si, la cantidad máxima de átomos de B que se pueden insertar a una temperatura de 1100°C, mediante procesos de difusión en hornos ante la presencia de gas precursor, son del orden de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mientras a la misma temperatura la red del silicio aceptaría hasta $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ átomos de fósforo (Sze, 2008). La relación de la incorporación de átomos impurificantes, con la resistividad del silicio, se le conoce como curva de Irvin, misma que se muestra en la Fig. 5.

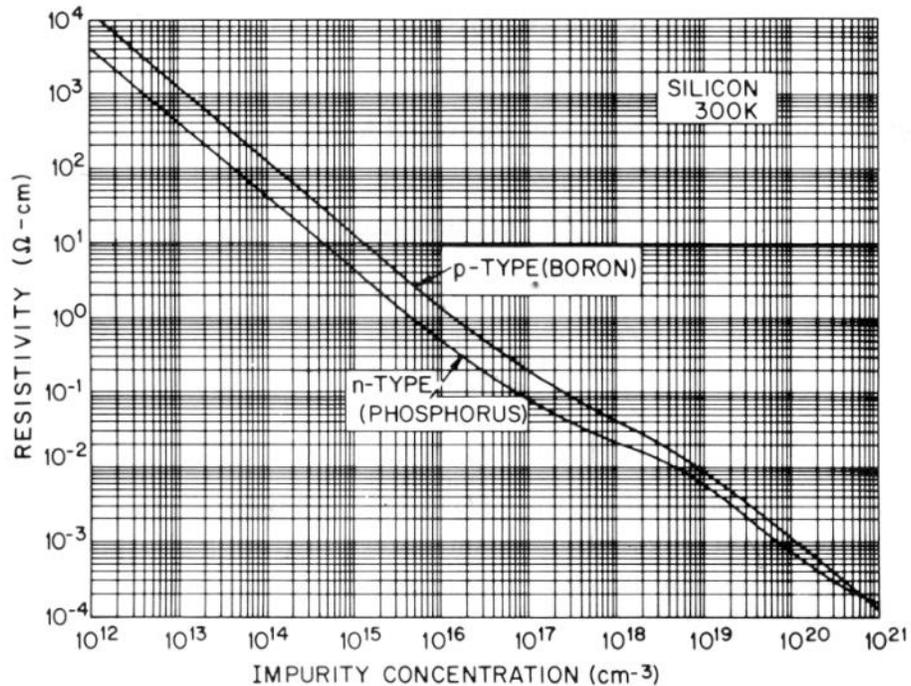


Fig. 5 Curvas de Irvin, relación entre la resistividad del silicio tipo n y o con respecto a la concentración de átomos dopantes.

Dada la dependencia de la temperatura con la introducción de átomos impurificantes dentro de la matriz de Si, en conjunto con la información disponible en las curvas de Irvin, se puede controlar la resistividad del silicio al modificar la temperatura de difusión y, al mismo tiempo, conocer de manera indirecta la concentración de átomos dopantes introducidos durante los procesos de difusión.

Juntura PN

Cuando dos materiales semiconductores tipo n y tipo p se unen, lo que ocurre es un proceso de difusión de portadores mayoritarios. En la interfaz de los dos materiales los electrones en exceso dentro del material n se recombinarán con los huecos del tipo p en un proceso de aniquilación. Esto sucederá con los portadores más cercanos a la unión. Tomando como ejemplo silicio dopado con fósforo (tipo n) y silicio dopado con boro (tipo p), al recombinarse los electrones del fósforo con los huecos del boro, provocará que los átomos de fósforo queden con carga positiva y los de boro con carga negativa. Esto sucederá hasta alcanzar un

equilibrio, en el cual, se observará la formación de un campo eléctrico dentro de esta zona de unión, o zona de agotamiento dado que no hay portadores de carga en esta región y que está dada por:

$$V_{BI} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad \text{Ec. 1}$$

En donde:

- k es la constante de Boltzmann
- T es la temperatura
- q es la carga del electrón
- N_A es la concentración de aceptores en el material tipo p
- N_D es la concentración de donadores en el material tipo n
- n_i es la concentración intrínseca de portadores

El campo eléctrico interno resultante representa una barrera para que los electrones en el material n (signo -) lejanos a ella no puedan difundir hacia el material p (signo +). El mismo caso con los huecos que no difunden hacia el material n. Este proceso se ve esquematizado en la Fig. 6.

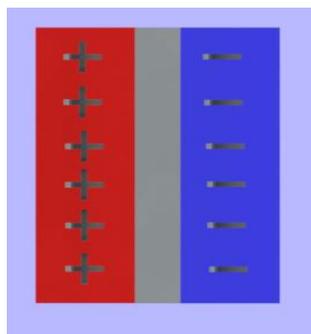


Fig. 6 Esquema de juntura PN.

El campo eléctrico dentro de la unión favorece la movilidad de los portadores minoritarios, es decir los portadores de carga de cada material que se encuentran en menor concentración, esta movilidad es llamada de arrastre. En el caso de los electrones como portadores minoritarios dentro del material tipo p, serán

arrastrados hacia el tipo n, por su parte los huecos del material tipo n tendrán un arrastre hacia el tipo p.

A pesar de que los portadores mayoritarios de cada material no pueden atravesar la zona de agotamiento, algunos tienen energía suficiente para atravesarla contra el campo eléctrico. Sin embargo, en el equilibrio, la suma de corriente generada por difusión de electrones y de huecos y por arrastre de electrones y huecos es cero

Juntura PN bajo iluminación

Al exponer una unión p-n frente a iluminación, se iniciará la formación de pares electrón hueco dentro del dispositivo (excitones). Cada formación de excitón dependerá de la longitud de absorción del fotón incidente. Los fotones más energéticos se absorben más fuerte en la superficie del material, mientras que los menos energéticos se absorben a una mayor profundidad. Esta profundidad de absorción es la que determina para cada longitud de onda la distancia promedio recorrida por el fotón antes de ser absorbido. La profundidad de absorción se define como el inverso del coeficiente de absorción y esta, a su vez, depende de manera inversa con la longitud de onda:

$$\lambda = \frac{4\pi k}{\alpha} \quad \text{Ec. 2}$$

λ : es la longitud de onda.

k es el coeficiente de extinción.

α : es el coeficiente de absorción del material.

La Fig. 7 muestra que la diferencia de la longitud de absorción entre el silicio amorfo y el cristalino en el rango de la radiación visible es de un orden de magnitud. También se puede observar que la radiación en el rango entre los 400 y 550 nm (violeta-verde) se absorbe en menos de media micra en el caso del silicio amorfo mientras se necesitan varias micras de silicio cristalino para tener una absorción similar.

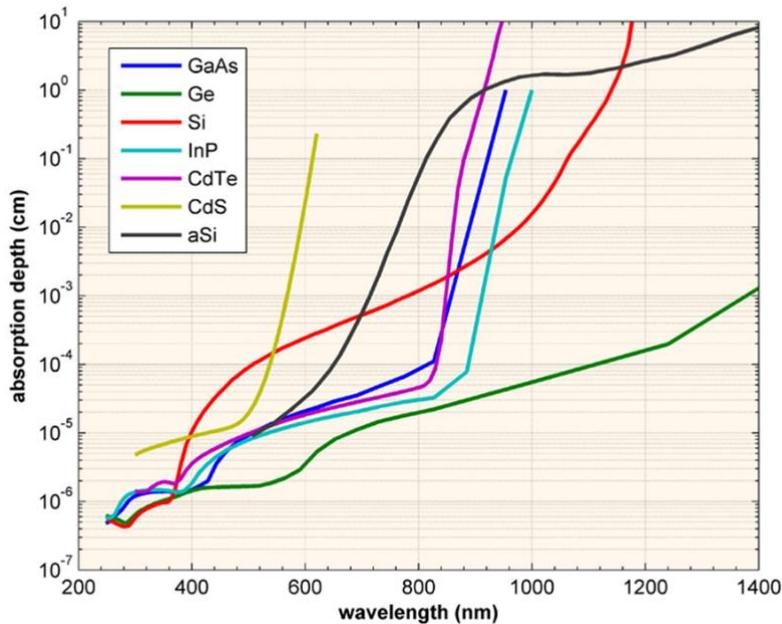


Fig. 7 Longitud de absorción del silicio. PVEducation

Para el caso en que el excitón sea generado en el material tipo p más allá de la zona de carga espacial, este deberá alcanzar la zona de agotamiento mediante difusión ambi-polar para ser separado debido al campo eléctrico. El hueco es enviado hacia la zona p y el electrón hacia la zona n. De esta manera se acumularán los portadores resultando en la formación de un campo eléctrico opuesto al de la zona de agotamiento (simulando una polarización directa). Esto causará la generación de diferencia de potencial llamada voltaje de circuito abierto (V_{oc}). En esta condición la corriente neta permanece nula ($I=0$).

Por otra parte, en condición de cortocircuito ($V=0$), cerrando un circuito con algún conductor, el campo dentro de la zona de agotamiento moverá por arrastre los electrones minoritarios generados dentro de la zona p hacia la zona n, de manera análoga con los huecos generados minoritarios dentro de la zona n se moverán hacia la zona p. Esta corriente (I_{sc}) llamada de cortocircuito, fluirá sin problemas a través del conductor pues no hay potencial que los detenga.

Mecanismos de recombinación

Tanto el Voc como Isc, son afectados por defectos inherentes a los materiales o por aquellos inducidos durante el proceso de fabricación. La calidad del material utilizado en la fabricación de las celdas solares también es de las principales características que determinan su eficiencia.

Existe una disminución en el Voc y en Isc de los valores ideales, esto último debido a la presencia de contaminantes o por propiedades físicas y químicas del material que dan lugar a mecanismos de recombinación, mismos que son catalogados dependiendo si estos se manifiestan en la superficie, interfases o dentro del material (Fig. 8⁴⁵). Existen tres mecanismos de recombinación (Fig. 9)

- Shockley-Read-Hall- SRH
- Auger
- Recombinación radiativa

La disminución de la calidad en los dispositivos está asociada a la presencia de trampas inducidas de manera aleatoria por la incorporación de impurezas (metales como cobre, hierro, oro, etc.), o por dislocaciones y deformaciones en la red cristalina debido a los procesos de impurificación. Estas trampas inducen estados permitidos dentro del bandgap en donde los portadores de carga fotogenerados se recombinan en vez de alcanzar la banda de conducción (Fig. 9, centro), lo que reduce drásticamente la eficiencia cuántica interna de colección. (cambiarla)

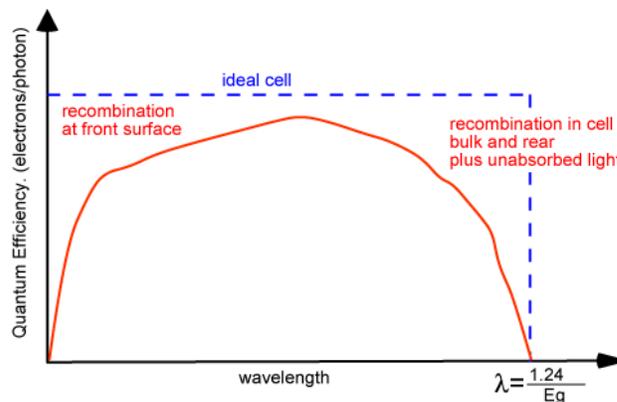


Fig. 8 Distribución de mecanismos de recombinación en PV's

Para el silicio impurificado, el tiempo de vida de los portadores minoritarios limitado por centros de recombinación profundos (llamado también tiempo de vida Shockley-Read-Hall- SRH) y su movilidad dependen fuertemente de la concentración de boro y fósforo. Es decir, en una región donde varía la concentración de impurezas tales como boro y fósforo también varía el tiempo de vida y la movilidad de huecos y electrones. Para fabricar las celdas solares de silicio más eficientes reportadas a la fecha todos estos mecanismos deben ser eliminados⁴⁶.

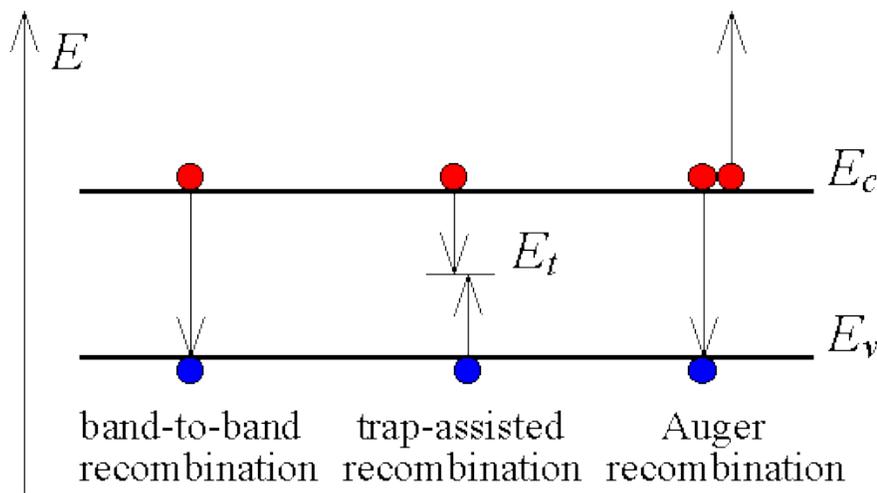


Fig. 9 Representación de los diferentes mecanismos de recombinación (Ref B. Van Zeghbroeck, 2011)

El mecanismo SRH depende no solamente de los defectos superficiales sino también de la concentración de portadores por el nivel de impurificación. La calidad en el material emisor del dispositivo, puede ser calculada utilizando la corriente inversa de saturación J_{oe} . Para la zona n^+ en una juntura p-n en obleas de silicio con densidad de portadores N_D , la velocidad de recombinación se da por:

$$S_{eff} = \frac{J_{oe} N_D}{q n_i^2} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde n_i corresponde a la densidad de portadores del material intrínseco, mientras q es la carga del electrón.

La reducción de probabilidad que este mecanismo suceda, depende fuertemente en reducir la densidad de estados y portadores de carga superficiales, mediante procesos de pasivación. Por otra parte, la recombinación Auger se presenta al incidir y ser absorbida la luz con mayor energía que el bandgap del material (Fig. 9, derecha). Auger, prevalece en silicio con altos niveles de impurificación. Una vez que los fotones son absorbidos, el exceso de energía es liberado en forma de calor (termalización), emitiendo un fonón.

La recombinación Auger se presenta cuando el silicio está altamente impurificado siendo influenciado por interacciones coulómbicas entre electrones y huecos formando excitones. Acorde a teorías cuánticas (Hangleiter and Häcker), la generación de estos excitones incrementa la densidad de estados, que en consecuencia, incrementa la probabilidad que este mecanismo se presente y que se representa para electrones y huecos, respectivamente:

$$R_{eeh} = C_n n^2 p \quad \text{Ec. 4}$$

$$R_{eeh} = C_n n p^2 \quad \text{Ec. 5}$$

Kerr, Cuevas, et al.⁴⁷ utiliza el modelo de partícula libre para determinar la tasa de recombinación:

$$R_{auger} = C_p n^2 p + C_p n p^2 \quad \text{Ec. 6}$$

$C_n C_p$ = coeficientes Auger

n, p = densidades de electrones y huecos, respectivamente

De esta manera, la velocidad de recombinación para este mecanismo se da:

$$\tau_{auger,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} = \frac{1}{C_a \Delta n^2} \quad \text{Ec. 7}$$

Si la impurificación de silicio es de baja concentración,

$$\tau_{auger,hi} = \frac{1}{c_n N_{dop}} \text{ Para silicio tipo n} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\tau_{auger,hi} = \frac{1}{c_p N_{dop}} \text{ para silicio tipo p} \quad \text{Ec. 9}$$

Δn es el exceso de portadores

N_{dop} corresponde a la concentración de dopantes total

Como se puede ver en las ecuaciones anteriores, a bajas concentraciones, Auger depende de N_{dop} , mientras que, a altas, depende de Δn . 0J⁴⁸.

Otro tipo de recombinación como mecanismo de pérdida en las celdas solares, es la recombinación banda a banda, esta se presenta más acentuadamente en semiconductores de gap directo, por lo que es muy poco probable en el silicio. La característica de este mecanismo es principalmente la recombinación de electrones de la banda de conducción con huecos en la de valencia, emitiendo un fotón y sin la presencia de procesos de termalización.

Tratamientos superficiales

La funcionalidad de la superficie de silicio es considerada como área de oportunidad por la importancia en la eficiencia de las celdas solares. En particular, uno de los métodos para lograr esto, es la formación de superficies texturizadas a escala micrométrica y nanométrica. La geometría y rugosidad es determinante en la capacidad de captación de la luz en la superficie. Ya que producto del texturizado, se suprime la reflectancia en todo el rango visible del espectro⁵.

Texturizado alcalino

La industria fotovoltaica depende de obleas de silicio multicristalino (mc-Si) y monocristalino para fabricar celdas solares. Juntos representan casi el 95% de todo el material de sustrato de oblea utilizado en la industria. Debido a las diferentes orientaciones de grano dentro de la misma oblea, el uso de soluciones alcalinas no se puede usar para texturizar mc-Si, puesto que daría como consecuencia una textura no uniforme en la superficie a medida que diferentes granos se graban a diferentes velocidades.

Las obleas de silicio monocristalino con orientación [100] son el tipo más común de oblea monocristalina en la industria porque se puede texturizar fácilmente usando un grabador alcalino, por ejemplo, KOH. El silicio cristaliza en una red cúbica de diamante (dos redes cúbicas centradas en la cara e interpenetradas) y se representa en la Fig. 10. Las líneas azul, verde y roja en la Fig. 10 representan [100], [110] y [111] planos, respectivamente

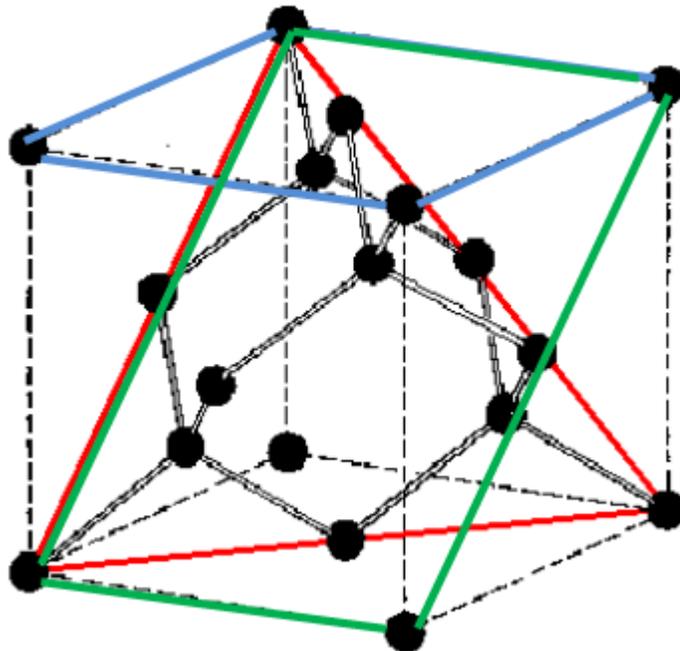


Fig. 10 Representación de la red cúbica de diamante de un cristal de silicio y la representación de los diferentes planos según lo indicado por líneas de colores.

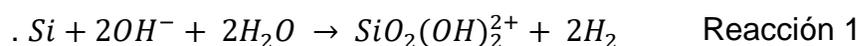
Los atacantes alcalinos graban la superficie del silicio [100] mucho más rápido que las superficies de silicio [111], que es la base del proceso de grabado anisotrópico utilizado para crear la textura piramidal. La principal diferencia entre el texturado superficial y la textura para reducir el daño provocado a la oblea por el corte de la sierra es la tasa de grabado.

Para aumentar la anisotropía del proceso, la velocidad de grabado debe ser baja, es decir, 2 μm / min o menos. Para lograr tasas de grabado más bajas, se puede bajar la temperatura del proceso y / o disminuir la concentración de la solución. Por ejemplo, una receta de textura típica que utiliza una concentración de KOH de 1-2% (en comparación con una concentración de 30-40% en la eliminación de daños por corte de la sierra) a 70-80 ° C.

El resultado es una superficie poblada con pirámides aleatorias de base cuadrada donde los lados están formados por planos [111] y la base es el plano [100]. Esto se representa en la Fig. 10. En realidad, las pirámides grabadas no son tetraedros de base cuadrada perfectos con un ángulo de base, de 54.74 °. Para la mayoría de los procesos de texturizado industrial, este ángulo está entre 49 y 53 °.

Al exponer la superficie del silicio con la solución alcalina, se inician reacciones químicas que da lugar a la generación de hidrogeno y que, por tensión superficial, permanece adherido al silicio. A medida que avanza el tiempo de ataque., el área cubierta por el H₂ presenta menor interacción que el área expuesta.

Por otra parte, la zona que no está cubierta interactúa libremente con la solución alcalina, se obtienen pirámides definidas a través de toda su superficie. En contraparte, la interacción de la solución en la zona cubierta por H₂ es considerablemente menor y las estructuras que se generan son “colinas redondas” y no pirámides definidas, tal como se muestra en la Fig. 11. La interacción entre la solución alcalina y el silicio da lugar a la reacción:



Para mantener el silicio libremente expuesto, se añade a la solución un tensoactivo que favorezca el arrastre del H₂ fuera del sistema. El tensoactivo más

utilizado es isopropanol, ya que además de transportar el H₂, mejora la humectación de la superficie, es un reactivo de bajo costo, no tóxico y no interfiere en las reacciones químicas involucradas.

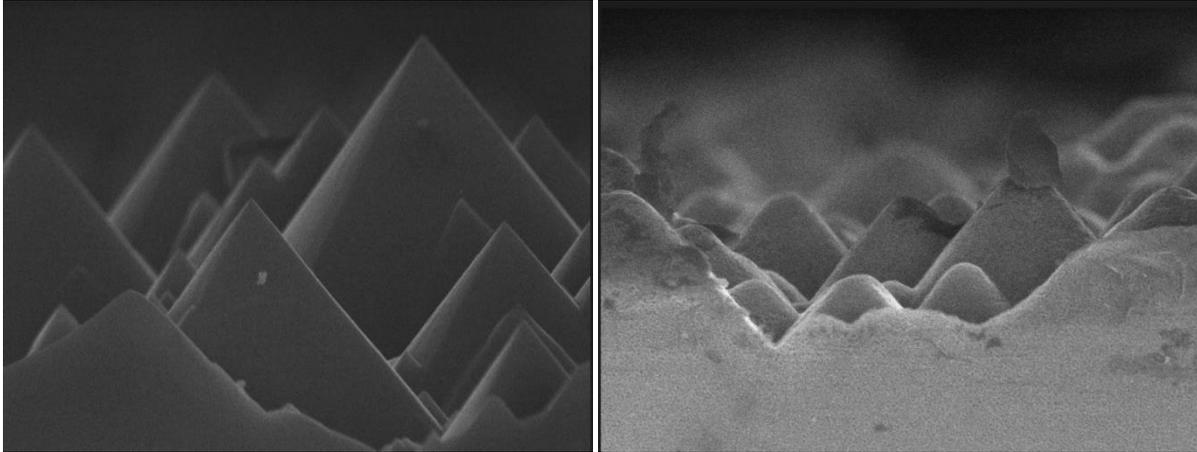


Fig. 11 Superficie de silicio con: texturizado piramidal definido (Izquierda), texturizado piramidal no definido (derecha)

En adición, los factores con mayor impacto en la formación de las estructuras son:

- El resultado de la textura depende de la superficie inicial.
- El proceso es sensible a la presencia de silicatos residuales del corte de la sierra.
- El equilibrio entre la nucleación piramidal y la destrucción piramidal.
- El grabado excesivo puede conducir a la destrucción de las pirámides.
- La evaporación del isopropanol ocurre después de que la temperatura del baño alcanza los 90 ° C.
- El isopropanol tiene una función humectante: evita que las burbujas de H₂ se adhieran a la superficie.
- La ventilación es importante, pero puede afectar la velocidad de evaporación del isopropanol.

- La duración típica del proceso es de 15-20 minutos, por lo tanto, se debe controlar la velocidad de evaporación.
- Circulación por lotes: burbujear con N₂ puede ayudar a mantener los componentes del baño bien mezclados.

La textura es importante porque está directamente relacionada con la capacidad de la celda solar para recolectar luz y generar corriente. La textura de las superficies mejora la corriente de la celda a través de tres mecanismos distintos.

1. La reflexión de los rayos de luz de una superficie en ángulo sobre otra mejora la probabilidad de absorción.
2. Los fotones refractados en el silicio se propagarán en ángulo, lo que aumentará su longitud de trayectoria efectiva dentro de la celda, lo que a su vez aumenta la posibilidad de generación de pares de electrones-huecos.
3. Los fotones de longitud de onda larga reflejados desde la superficie posterior encuentran una superficie de silicio en ángulo, mejorando la posibilidad de reflejarse internamente (atrapamiento de luz)

Una buena texturización debería conducir a una menor reflectividad para todo el rango de longitud de onda visible. Para la generación del silicio microtexturizado (mt-Si), se utilizan soluciones ácidas o alcalinas, iniciando un ataque anisotrópico a través de toda la superficie que es expuesta⁴⁹

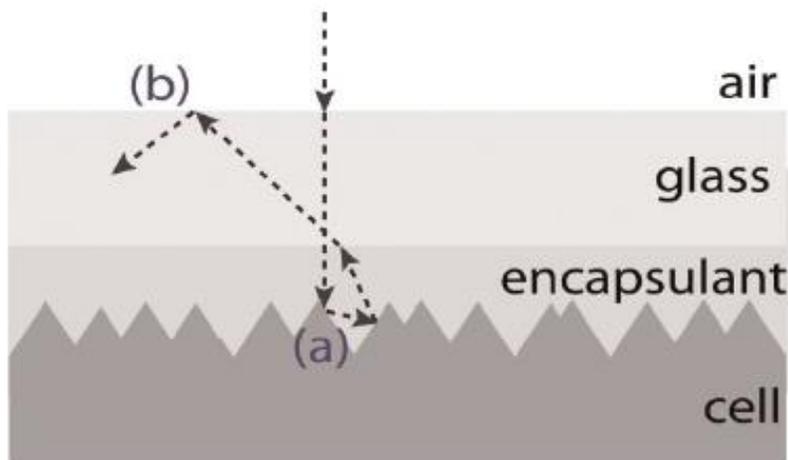


Fig. 12 Trayectoria de reflectancia en una celda solar con superficie piramidal
Ref.: [49]

Los parámetros que marcan la homogeneidad en el ataque son la concentración de la solución y el tiempo de ataque. El control en el tiempo de exposición del silicio en la solución de texturizado puede generar geometrías piramidales o bien un sobre ataque. Este último trae como consecuencias deformación en las pirámides, a manera de generar “hillocks”, que pueden incrementar la reflectancia y resistencias parásitas en la generación de un dispositivo PV⁵⁰. Los mecanismos que dominan este sobre ataque no está comprendido a fondo.

Para el caso de la luz incidente en ángulo (θ_x), con mayor longitud de onda (λ) y con índice de refracción n_x que es reflejada desde la superficie posterior hasta la superficie texturizada en la superficie con una periodicidad Λ , se refleja nuevamente dentro del material podría tener otra posibilidad de absorberse (Fig. 12). Se ha visto en la bibliografía y obtenido en laboratorio una reducción en la reflectancia de la luz hasta un 5-6% en la región visible del espectro. Aquí el problema es que la reflectancia depende del ángulo de incidencia de la luz y para paneles solares en posición fija el ángulo de incidencia de la luz cambia a lo largo de todo el día cambiando así, la reflectancia y la captación de la radiación proveniente del sol.

Texturizando la superficie mediante el proceso MACE, con las pirámides generadas, es posible incrementar la generación de portadores independientemente del ángulo de incidencia⁵¹. La alta absorción en todo el intervalo visible se basa en el acoplamiento gradual en el índice de refracción en la interfaz aire/silicio. De los procesos desarrollados, el proceso MACE es considerado como versátil en el control de texturizado en superficies. Por su simplicidad en el control de sus parámetros, ha demostrado su implementación para líneas de producción.

A pesar de sus propiedades benéficas de absorción, el área superficial total es mayor a comparación de la superficie pulida, favoreciendo la probabilidad de la inducción de defectos o sitios de recombinación debida a la oxidación o a la misma interacción con la solución atacante⁵². Estos sitios, o trampas, son obstáculos para los portadores fotogenerados en los que probablemente se

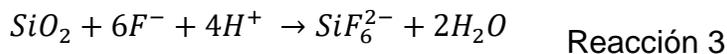
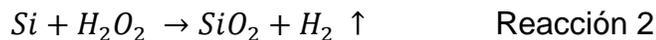
recombinen, disminuyendo la corriente de corto circuito (J_{sc}), factor de llenado (FF), así como el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Los sitios de recombinación pueden medirse indirectamente a través del tiempo de vida de los portadores, mismo que lleva a la siguiente expresión:

$$S_{eff} = \frac{W}{2} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{in}} \right) \quad \text{Ec. 10}$$

Donde W es el espesor del silicio, τ_{eff} corresponde al tiempo de vida de los portadores, y τ_{in} es el tiempo de vida de los portadores en el material intrínseco, mismo

MACE utiliza metales nobles en la superficie, principalmente Au, Ag o Cu. Estos sirven como cátodos localizados para catalizar la reducción de una solución oxidante, como lo es H_2O_2 , generando especies del tipo h^+ considerados como huecos. Estos huecos son inyectados en la banda de valencia del semiconductor y generan especies iónicas solubles en medio ácido (HF).

Este proceso catalizador trae como consecuencia la remoción de material semiconductor, y es dominado por las siguientes reacciones:



Donde la participación del Au es:



Mientras que en el ánodo (silicio)



La variación en la relación del agente oxidante y el medio ácido modifica la forma de la superficie. Bajo las condiciones óptimas de los parámetros, el proceso de ataque ocurre en las fronteras de la interfaz con el metal. A medida que el material se consume, se traslada de forma vertical, actuando así, como máscara con resistencia negativa.

Al depositar el material en Si, este sirve como patrón de grabado que provoca que la forma final corresponda a la superficie en donde no está el metal y por lo general la constituye nanopilares, nanohilos. En la Fig. 39³⁷ se esquematiza el proceso que prevalece en MACE:

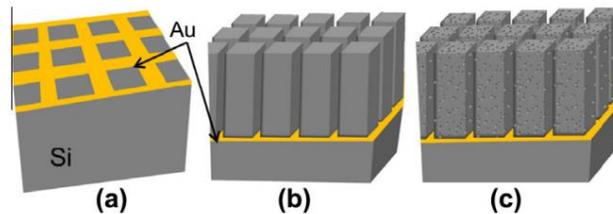


Fig. 13 a) Patrón por el depósito de oro (amarillo) dejando parte de la superficie expuesta, b) Patrón de pilares generados por el Au que atacó en dirección vertical, c) Pilares con superficie porosa. Ref: [37]

En caso de que los huecos generados sean mayores que los necesarios para el ataque en la interfaz, estos se pueden difundir a través del área no expuesta por el metal produciendo una superficie porosa (c)

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO

Sputtering

La técnica de erosión catódica o “sputtering” consiste en la obtención de átomos de un blanco a través del bombardeo con partículas de muy alta energía. El resultado de las colisiones de los iones con el blanco es el depósito de una película delgada sobre un sustrato⁵³.

Los mecanismos involucrados durante el depósito “sputtering” se inician con el bombardeo de partículas con alta energía al blanco. Una forma de generar estas partículas es ionizando un gas. Una vez generados los iones, bombardean al blanco del metal a depositar arrancando átomos metálicos de la superficie del metal que posteriormente llegan a la superficie de sustrato.

. Es el tipo más sencillo de dispositivo de plasma, un diodo, es un ánodo y un cátodo dentro de un sistema de vacío como se muestra en la Fig. 14 Esquema de la técnica sputtering (Ref Álvaro Iván Arteaga Durán, tesis], bajo las condiciones correctas de voltaje y presión de gas, el gas se enciende en una descarga de plasma. En esta descarga el potencial del plasma es uniforme, y se encuentra ligeramente por encima del potencial del ánodo⁵⁴.

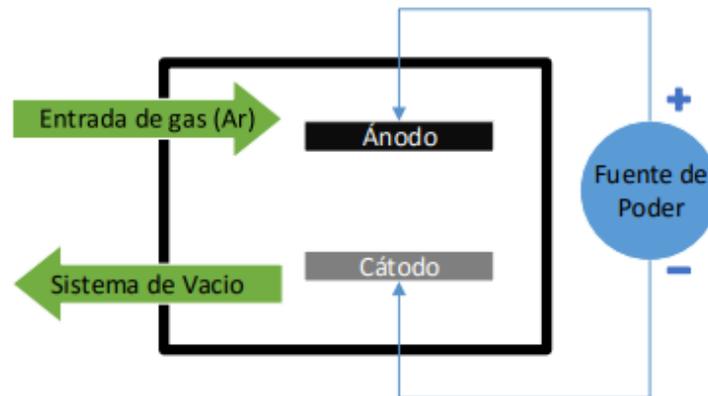


Fig. 14 Esquema de la técnica sputtering (Ref Álvaro Iván Arteaga Durán, tesis]

Cerca del cátodo se crea un espacio donde se forman campos eléctricos muy grandes "espacio oscuro". Los iones son acelerados a través de este espacio hasta golpear el blanco que se encuentra en el cátodo. Como parte de esta colisión se emiten, además de átomos, electrones secundarios de la superficie del blanco. Estos electrones se aceleran hacia el ánodo ganando energía y al chocar con átomos del gas se forman más iones que mantienen el plasma. Entre las limitaciones que tiene este sistema son una baja tasa de deposición y la dificultad de hacer sputtering de materiales aislantes, es usado principalmente en metales.

Evaporación térmica

El contacto metálico en un dispositivo fotovoltaico es uno de sus componentes principales. Una de las formas más eficientes para crear estos contactos consiste en el depósito de un metal conductor sobre un sustrato mediante evaporación.

La evaporación Térmica es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD), normalmente en alto vacío 10^{-5} torr, en el cual átomos o moléculas alcanzan un sustrato desde una fuente térmica de vaporización sin colisiones en la cámara de depósito. Este proceso es uno de los más simples y más antiguos en lo que respecta a la deposición de películas delgadas. El material se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, radiación, corrientes parasitas, haz de electrones, rayo láser o descarga de arco.

Las partículas aterrizan sobre el sustrato normalmente. Este método incluye sublimación cuando el sólido pasa directo a fase vapor y vaporización cuando se pasa de líquido a vapor. El vapor se expande dentro de la cámara que contiene al sustrato, y posteriormente condensa en el sustrato que se mantiene a menor temperatura⁵⁴.

La evaporación en vacío envuelve consideraciones termodinámicas, como transiciones de fase de las cuales se deriva la presión de vapor de equilibrio de los materiales y aspectos cinéticos de nucleación y crecimiento.

Esto último es importante en la evolución de la microestructura de la capa depositada. La comprensión de la teoría del proceso de evaporación se basa en la teoría cinética de los gases. Esta teoría era bien conocida por científicos como Hertz, Knudson y Langmuir que fueron los primeros investigadores en desarrollar la teoría de la evaporación. En general la mayoría de los artículos y capítulos de libros sobre evaporación térmica se basan en lo escrito por Glang en el "handbook of thin film technology" .

La presión de vapor de equilibrio de un material se define como la presión de vapor del material en equilibrio con la superficie de un sólido o líquido en un contenedor cerrado. En equilibrio tantos átomos abandonan la superficie como vuelven.

Tratamientos post-depósito

La química final de los materiales fabricados, consta de estabilidad energética que da lugar a reaccionar con el ambiente. Cuanto más estable sea el material, menos susceptible será ante reacciones imprevistas. Para el caso del silicio, en cuanto más porosa sea su superficie, mayor será la probabilidad de ser esta oxidada^{54,34}.

Para soslayar este problema, se recurren a procesos de “pasivación” que eviten la incorporación de especies contaminantes en su superficie mediante la estabilización de los enlaces superficiales que se conocen como enlaces sueltos.

Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)

Los procesos denominados CVD, o Chemical Vapor Deposition, son utilizados para fabricar recubrimientos duros, semiconductores, polvos, entre otros y a temperaturas de proceso que oscilan en 900°C-2000°C. Esto último limita a utilizar materiales compatibles a estas temperaturas

En particular, el CVD asistido por plasma, PECVD, permite realizar depósitos a temperaturas en el intervalo de 100-400 °C. Esto permite el uso de sustratos que no son posibles utilizar en procesos antes mencionados, como lo pueden ser vidrio, polímeros, etc)^{30,55}.

Los procesos de tipo CVD fueron utilizados por primera vez a finales de 1800's, para hacer recubrimientos duros en materiales a altas temperaturas. No fue hasta después de la segunda guerra mundial que esta tecnología se implementó para la fabricación de semiconductores y recubrimientos a base de carbono, y su uso para fabricar a nivel laboratorio y escalamiento a nivel industrial a finales de 1980's. En la Fig. 15, se muestra un esquemático de un sistema PECVD.

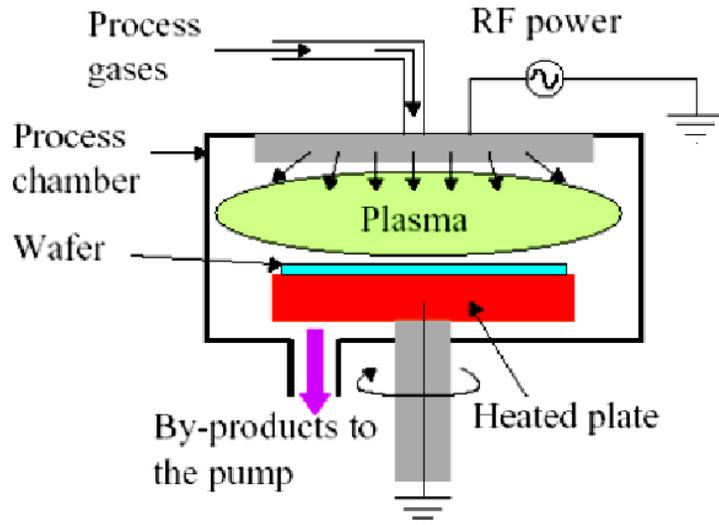


Fig. 15 Esquemático de sistema PECVD

El proceso PECVD consiste en la activación de las diferentes especies químicas que formarán el depósito y se produce mediante una descarga de radiofrecuencia (RF), por lo que la temperatura aplicada al sustrato (T_s) es mucho menor. El electrodo inferior está conectado a una resistencia que permite su calentamiento hasta una temperatura específica a través de un controlador asociado al calefactor. Una fuente de RF conectada al electrodo superior (aislado eléctricamente) permite la creación del plasma entre los dos electrodos de la cámara, con una frecuencia de excitación de 13.56 MHz. Mediante los controles utilizados para el acoplamiento del plasma se puede regular la potencia de RF incidente para controlar la temperatura y la densidad electrónica. Esto se relaciona directamente con la densidad y el tipo de especies activas dentro de la zona de la descarga. Asimismo, se puede acoplar manualmente la impedancia del sistema para minimizar la potencia reflejada en el plasma. Las reacciones químicas que se producen en el plasma se llevan a cabo fuera del equilibrio termodinámico y quedan restringidas por las especies que se crean, entre las cuales se destacan: descomposición térmica, pirolisis, reducción/oxidación, hidrólisis. Debido a que la temperatura electrónica en el plasma puede alcanzar los 2000 K, muchos de los procesos pueden ser energéticamente favorables.



Fig. 16 Equipo de depósito PECVD en grupo de trabajo

En la Fig. 16 se muestra una imagen del equipo utilizado en este trabajo, fabricado por la empresa Intercovamex, S. A. de C. V., respectivamente. El equipo cuenta con entrada de gases, para controlar individualmente el flujo de cada precursor. Para alcanzar el vacío base requerido, se cuenta con un sistema que consta de una bomba mecánica, con potencia de $\frac{1}{4}$ de hp y una bomba roots, con capacidad de alcanzar presiones (p) en intervalo de 10^{-3} Torr en la cámara de depósito y que, a través del puerto de salida, se remueven los subproductos generados durante el acoplamiento de plasma. Para alcanzar condiciones de alto vacío ($p \sim 10^{-5}$ Torr) se utiliza una bomba turbomolecular marca Pfeiffer modelo TMH 261P. Para el control de la presión de proceso, utiliza una válvula de conductancia variable. De los electrodos, se cuenta con el cátodo, que es conectado directamente a la fuente de poder de plasma, y de un ánodo, que es eléctricamente aterrizado a tierra. Ambos electrodos están fabricados de acero inoxidable 316, con área de 128 cm^2 y para este trabajo, se localizan entre ellos una distancia fija en 1.5 cm.

- i) Introducción de los gases precursores a la cámara de depósito: el flujo de cada gas es regulado mediante un controlador de flujo másico,

previamente calibrado, que permite controlar la concentración de cada gas.

- ii) Activación del plasma, donde los átomos presentes en la fase gaseosa, al ser sometidos a un campo eléctrico, pueden ionizarse liberando electrones al medio con la energía suficiente para colisionar con otras especies químicas, generando así una cadena de reacciones químicas en fase gaseosa.

- iii) Generación de especies reactivas en el plasma con barreras energéticas inferiores a las especies precursoras, promoviendo reacciones químicas a bajas temperaturas sobre el sustrato.

La movilidad de las especies en la superficie de crecimiento depende principalmente de la temperatura del sustrato y, de la morfología de este (rugosidad). Ello se debe a que la temperatura controla en gran medida la cinética de adsorción y desorción de las especies químicas que se generan en el plasma, siendo determinante para el control de la cantidad de defectos en el material. Las especies neutras que se generan en el plasma durante el proceso de depósito se difunden en todas las direcciones hasta llegar a la superficie del sustrato, incorporándose en este mediante adsorción física o química⁵⁶.

En dependencia de la energía con que las especies llegan a la superficie del sustrato (o que pueden obtener a partir de la temperatura de la superficie) pueden moverse sobre esta. Los átomos buscan sitios favorables que minimicen la energía total del sistema, tales como, enlaces sueltos, defectos o regiones donde exista afinidad química. En el caso de áreas con temperaturas bajas, la longitud de difusión de las especies químicas disminuye, dificultando que los nuevos átomos de silicio en la superficie puedan situarse de forma ordenada. Para temperaturas altas (sin alcanzar la temperatura de cristalización >600 °C), la activación de centros de nucleación se inicia, favoreciendo enlaces químicamente estables que, en consecuencia, se reducen defectos o enlaces metaestables

Controlando la potencia que se induce en el sistema, se establece energía no térmica que favorece la generación de iones y partículas altamente reactivas durante la presencia del plasma. La presión de trabajo, determina la velocidad y homogeneidad de difusión de las especies en fase gaseosa hacia el sustrato. El tiempo de depósito permite controlar el espesor de la película, siendo la tasa de depósito de la película regulada mediante las tasas de flujo másico de los gases precursores, la presión en la cámara o la potencia de RF disipada en el plasma.

El tratamiento superficial ante la inducción de plasma en materiales también se aplica para pasivación de defectos o de enlaces metaestables en superficies e interfaces. El caso del silicio, con superficie que contiene altos contenidos de enlaces sueltos o defectos. Los defectos inducidos por la naturaleza del proceso, como lo son la formación de obleas y texturizado. Estos defectos favorecen la recombinación de portadores fotogenerados, lo que limita de manera importante la conversión energética, reduciendo significativamente la movilidad y el tiempo de vida de portadores de carga^{55,40,55,57-63}.

En las celdas solares, la pasivación de superficies e interfaces es un punto clave para reducir la densidad de defectos en su estructura e incrementar el tiempo de vida de los portadores (Ec.1) y así mejorar la densidad de corriente fotogenerada, el (Voc) y factor de llenado (FF)⁶⁴

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde τ_b y τ_s corresponden al tiempo de vida en bulto y en la superficie, respectivamente, τ_{eff} es el tiempo de vida de los portadores.

A partir de la Ec. 11, se asume que el tiempo de vida de los portadores depende de la trayectoria que los portadores generados recorren antes que estos sean recombinados (Longitud de difusión), ya sea banda a banda (radiativa), por transferencia de calor (Auger) o ante la presencia de defectos en la red (SRH). El aumento de la longitud de difusión se debe a un mayor tiempo de vida de los portadores es mayor, infiriéndose menos defectos en el silicio.

A diferencia de tratamientos térmicos, que son procesos que usualmente duran horas, y con temperaturas que suelen ser mayores a 600°C, la técnica PECVD ha mostrado eficientemente incrementar la cristalización de las superficies de silicio, así como inducir enlaces más estables. De esta manera, se favorece la movilidad y transporte de portadores de carga. Se han publicado por parte del grupo de trabajo, el uso de amoniaco como fuente de nitrógeno para realizar tratamientos de plasma en atmosfera de amoniaco con la técnica PECVD y así realizar procesos de pasivación mediante la reducción de defectos en superficies de silicio.

Una gran cantidad de procesos y materiales se estudian para conocer el efecto de su implementación ante la remoción de defectos o “pasivación” sobre la superficie de silicio. La pasivación se realiza mediante dos vías, que es la neutralización de cargas (field-effect passivation), o bien saturando químicamente sus enlaces débiles⁵⁸

TRATAMIENTO DE PLASMA

Se ha observado que el silicio texturizado y poroso muestra intensas propiedades de luminiscencia. Reportes destacan sus propiedades estructurales y opto electrónicas. Para el caso de la luminiscencia, ésta puede variar conforme el material es expuesto al ambiente y depende de la estructura y su estabilidad química, mismos que están relacionados con la formación de enlaces Si-O, que usualmente se forman por la presencia de enlaces sueltos en su superficie. La exposición de estos enlaces a ambientes de plasma de amoniaco a baja potencia ha mostrado que estos pueden ser reducidos^{29,40}. Los radicales de tipo N-Hx interactúan con la superficie llena de enlaces tipo Si-O, modificando la estructura a manera de generar enlaces Si-N y/o Si-NH_x en la superficie y O₂^{65,66}. Estudios muestran una reducción de enlaces Si-O (FTIR), e incrementando químicamente la composición N₂ (RBS). Se ha reportado experimentalmente y demostrado a través de simulaciones que este proceso de nitruración elimina los mecanismos de

recombinación que presentan la luminiscencia a modo de eliminarlos por completo⁶¹.

Tratamientos superficiales utilizando ambientes de plasma de hidrógeno se ha utilizado principalmente para la limpieza de sustratos de silicio. A pesar de mejorar la calidad cristalina, también hay posibilidad de inducir daño superficial por impacto iónico y por tanto incrementa densidad de defectos. En conjunto con tratamiento térmico, la velocidad de recombinación y densidad de defectos se reducen significativamente [L Zhang et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 165305]. De igual manera a la pasivación con NH_3 , el tratamiento con H_2 satura los enlaces débiles. El tiempo de vida de los portadores está fuertemente ligado con la potencia de plasma y temperatura. Por otro lado, el control del flujo de hidrógeno altera fácilmente este factor⁶⁷.

La remoción de especies oxidantes en el silicio está relacionada con la transferencia de momentum durante la presencia de plasma, así como la temperatura aplicada. Los iones de hidrógeno generados por el plasma son considerablemente bajos. En contraparte, al controlar la temperatura es posible favorecer la transferencia de momentum e incrementar la remoción de los defectos superficiales.

El tratamiento de plasma de hidrógeno se ha utilizado en películas de silicio amorfo hidrogenado, incrementándose el tiempo de vida de los portadores comparado con muestras que no fueron sometidas a este. Esto puede ser por la transición del silicio amorfo-cristalino⁶⁸

El uso de este tratamiento puede incrementar significativamente el tiempo de vida de los portadores. Por mencionar algunos resultados, se ha visto que puede ser desde 42 ms hasta 430 ms⁶⁹.

Otra alternativa de procesos de pasivación consiste en el depósito de una película muy delgada de silicio amorfo hidrogenado⁷⁰. Este material puede ser depositado a bajas temperaturas y potencias de trabajo, evitando inducir daños sobre la superficie del silicio y saturando enlaces. La combinación de esta última con una

película de nitruro de silicio que recubre a la película delgada de silicio polimorfo⁶¹, se juntan las ventajas de pasivación a bajas temperaturas y el uso de capa antirreflejantes y pasivantes. La compatibilidad del silicio polimorfo con nitruro de silicio abre la posibilidad como agente pasivante versátil que ha sido inclusive implementado en celdas comerciales.

Con el espesor óptimo de este material antirreflejante, es posible que se logre que la onda que es reflejada desde la superficie interfiera destructivamente con la luz que se refleja desde la superficie del silicio, (ondas desfasadas en un cuarto de longitud de onda); efecto que conduce a una disminución considerable de la reflectancia.

Complementando las propiedades antirreflejantes que ofrece el nitruro de silicio, la incorporación de nanocristales de silicio en su matriz amorfa posibilita la modificación del espectro solar que incide sobre el material absorbente de una celda⁷¹, incrementando así, la posibilidad de generación de portadores fotogenerados. Esta doble capa, se ha demostrado ser útil como material antirreflejante, convertidora de frecuencia y material pasivante al mismo tiempo.

Dado lo anterior estas particularidades, se utilizó la técnica PECVD con precursores: amoniaco (NH_3), hidrógeno (H_2), y diclorosilano (DCS). El primer paso fue exponer durante 1 minuto las muestras ante NH_3 y/o H_2 , seguido de depositar una capa de silicio polimorfo y terminando con una capa de nitruro de silicio.

CARACTERIZACIÓN

La estructura de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). También se utilizaron diferentes equipos de caracterización indispensables para el análisis y estudio de las características ópticas y eléctricas de las películas y superficies. Además, se utilizó un sistema de cuatro puntas que nos permitió medir resistividad de las muestras antes y después de los procesos de impurificación efectuando mediciones de I-V en oscuridad y bajo iluminación.

A partir de estas mediciones se determinó el comportamiento de las características I-V en función de la estructura resultante. La realización de estos estudios permite identificar las características de las muestras a efecto de los procesos de texturizado y ante los estados de pasivación planteados.

Microscopía SEM

El microscopio electrónico de barrido, (SEM, por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”), es un instrumento capaz de ofrecer un variado intervalo de información procedente de la superficie de la muestra, por lo tanto, es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies [53]. Su funcionamiento se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz (utiliza fotones del espectro visible) por un haz de electrones (barrido) sobre la muestra (un área específica), mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que haya disponibles. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Cuando el haz de electrones llega a la superficie se generan principalmente las siguientes partículas:

Electrones secundarios (SE): estos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas, poseen baja energía (menor a 50eV) y ofrecen la imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

Electrones retrodispersados (BSE): estos provienen de las interacciones elásticas y poseen una alta energía (cerca de la del haz incidente, mayor a 50 eV). Pueden interactuar con átomos de la muestra para generar por ejemplo electrones secundarios u otras señales. Son utilizados para obtener imágenes de contraste ya que son sensibles a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie (a mayor número atómico mayor intensidad). Su resolución es menor a la de los electrones secundarios por lo cual ofrece una

imagen de superficie de contraste topográfico (Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra un esquema de un microscopio SEM

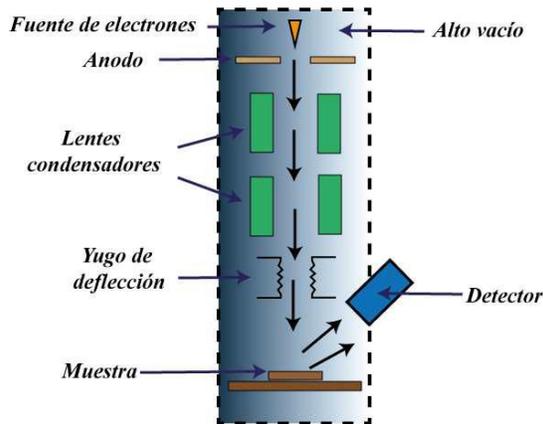


Fig. 17 Diagrama de un microscopio SEM

- Señales como los rayos X y otras partículas menos significativas.

El microscopio se encuentra equipado internamente con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes:

- Detector de electrones secundarios (SEI - Secondary Electron Image), con los que obtenemos imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados (BEI - Backscattered Electron Image), Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: (EDS - Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Perfilometría

La perfilometría es una técnica de análisis superficial (2D) que permite medir espesores de películas delgadas. Su funcionamiento se basa en el recorrido de una punta móvil, aplicando una fuerza constante (ajustable para diferentes superficies), sobre la superficie de la película. La punta está conectada a un sistema de medición que registra los desplazamientos verticales que se producen en ella durante el recorrido a lo largo de la superficie, determinando así cambios en el espesor de la misma. El conjunto de datos que se obtienen da lugar a un perfil lineal que permite calcular el espesor a partir de la altura promedio que se mide en la zona de depósito de la película.

En este trabajo se realizan mediciones de perfilometría para monitorear los espesores de aluminio y plata que se depositaron sobre la estructura. Para obtener una medida más certera, previo al depósito, se cubre una zona del sustrato que servirá como superficie de referencia. El equipo que se utiliza es de marca Sloan Dektak IIA.

Mediciones de resistividad por el método de 4 puntas

El sistema de medición a cuatro puntas es un método muy utilizado para medir la resistividad de bulto o de películas delgadas. La diferencia fundamental con el método de dos puntas es que la corriente circula por contactos diferentes a los que miden el voltaje. Esto permite eliminar de la medición el sobrepotencial de electrodo y da una medida más confiable de la resistencia del material. El problema en este caso es que la medida es muy dependiente de la geometría de los contactos y su distribución espacial.

En general las medidas se realizan en ausencia de contactos con equipos comerciales bien calibrados. Estos equipos han sido ampliamente estudiados y el fabricante ofrece todos los datos técnicos necesarios para el cálculo del factor

geométrico. El sistema de medición de cuatro puntas empleado consta de un arreglo de cuatro puntas metálicas de tungsteno perfectamente colineales, igualmente espaciadas y con un radio definido (Fig. 18). Cada punta está soportada por resortes, para minimizar el daño sobre la muestra durante la medición. Para suministrar la corriente a través de las dos puntas externas se utiliza una fuente de corriente y el voltaje se mide con un voltímetro con muy alta impedancia de entrada entre las dos puntas internas. El espaciado entre las puntas (s) de nuestro instrumento es de 1 mm.



Fig. 18 Esquemático de cabezal de 4 puntas para medir resistividad.

Si se está midiendo la resistencia en bulto, donde el diámetro de la muestra es mucho mayor al espaciado entre las puntas ($t \gg s$) (espaciado clásico de un milímetro), se asume que las puntas son infinitesimales y las muestras son semi-infinitas en la dimensión lateral. Se asume una esfera de corriente que emana de las puntas externas hacia dentro del bulto, siendo la resistencia diferencial:

$$dR = \frac{dx}{A} \quad \text{Ec. 12}$$

Se realiza la integración de la resistencia a lo largo de la distancia entre las dos puntas internas donde se efectúa la medición de voltaje y se obtiene que:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(1 - \frac{1}{x}\right) = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi} \quad \text{Ec. 13}$$

Debido a que el espaciado s es uniforme y a la superposición de la corriente en las dos puntas externas, se considera entonces que $R = \frac{V}{2I}$ y llegamos a la siguiente expresión para la resistividad de bulto:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right) \quad \text{Ec. 14}$$

Esta expresión es independiente del espaciado de las puntas s , a diferencia de la expresión para la resistividad de bulto. Esta expresión es frecuentemente utilizada para caracterizar películas semiconductoras como es el caso de regiones $n+$ difundidas en un substrato tipo p . En general la resistencia laminar está definida como $R_s = \frac{\rho}{t}$ con unidades $\frac{\Omega}{\square}$ que expresan la resistencia en una muestra cuadrada y al sustituir en la ecuación anterior puede expresarse como:

$$R_s = k \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 15}$$

donde el factor k es un factor geométrico y además R_s es independiente del espesor. En el caso de una lámina delgada semi-infinita, $k = \frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$, obtenido de la integración. El factor k será diferente para muestras no ideales y cuando la distancia entre las puntas es diferente a 1mm.

Para medir la resistividad en bulto cuando el espesor de la película o muestra es menor que la mitad del espaciado entre las puntas $t < s/2$ (substratos menores de 500 micras) [57], la ecuación de Schroder quedaría:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \left(\frac{V}{I}\right) = 4.53t \left(\frac{V}{I}\right) \quad \text{Ec. 16}$$

Todas estas ecuaciones son una aproximación donde se considera que la medición está efectuada de manera que la distancia entre cualquiera de las puntas de medición y el borde de la muestra sea de al menos 5s. Dado el caso en el que esta distancia sea menor a 5s, Valdés y colaboradores han derivado factores de corrección para seis diferentes configuraciones de frontera, tal que $\rho = a\rho$ donde a es el factor de corrección.

La resistividad es un parámetro importante en los semiconductores debido a que está relacionada directamente con el contenido de impurezas de la muestra, las cuales reducen la movilidad de los portadores. Además de los efectos de las impurezas sobre la movilidad de los portadores, ésta también se ve afectada por la densidad de defectos en el cristal y la dependencia con la temperatura.

El inverso de la resistividad nos establece la conductividad σ del material. Cuando el material no está expuesto a la luz la conductividad medida se denomina conductividad en oscuro ρ_{oscuro} . En caso de exposición a la luz se denomina conductividad en iluminación $\rho_{iluminación}$.

La celda solar

La celda solar es un dispositivo electrónico constituido por una unión p-n que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Al incidir la luz sobre una celda solar genera una corriente que circula por un circuito externo y al mismo tiempo un voltaje entre sus terminales, produciendo una potencia $P = I*V$ que es disipada por una resistencia de carga R_c .

La radiación solar incidente es absorbida por el semiconductor creando pares electrón-hueco fuera del equilibrio los cuales poseen la energía del fotón incidente. En la región-p los huecos, fuera del equilibrio, creados por la absorción de la luz, no modificarán el número de huecos en equilibrio sustancialmente, sin embargo, en la misma región-p, los electrones originados por la radiación solar experimentarán un cambio en la concentración respecto a su concentración de equilibrio. Análogamente ocurre con los huecos fuera del equilibrio en la región-n,

de manera que los portadores minoritarios, electrones en la región-p y huecos en la región-n son los que gobiernan el mecanismo de conducción. Los pares electrón-hueco que arriban a la zona de empobrecimiento son separados por el campo interno (el valor aproximado de este campo es de 10^5V/cm.) contribuyendo a la corriente. Los pares que no alcanzan la región de la unión p-n se recombinan y transforman su energía en calor.

Los pares electrón-hueco creados por la luz no generan en sí mismo una potencia, porque para ello se necesita que aparezca un voltaje entre los terminales del diodo el cual surge mediante un proceso conocido como efecto fotovoltaico. La separación de huecos y electrones debido al campo eléctrico de la unión provoca que los electrones se muevan hacia la región-n y los huecos hacia la región-p. Bajo la condición de corto circuito ($V = 0$) la corriente que fluye por el circuito exterior es la corriente generada por la luz I_L ya que no existe una barrera potencial.

Sin embargo, si existe una resistencia de carga no todos los pares electrones y huecos separados en la región de la unión pueden salir del diodo, entonces estos portadores de carga causan un incremento de la concentración de electrones en la región-n y de huecos en la región-p. Esta separación de las cargas crea un campo eléctrico adicional en la zona de empobrecimiento, el cual es opuesto al ya existente en esta región, provocando una disminución de la barrera. Así, el flujo por difusión de electrones y huecos se incrementa de la misma forma a cuando la unión es polarizada en directa. Un nuevo equilibrio es alcanzado en el cual un voltaje aparece a través de la región de la unión. La corriente que circula ahora por el circuito externo es la diferencia entre I_L y la corriente polarizada en directa. Bajo condición de circuito abierto, el voltaje de la unión polarizado en directa incrementa hasta que la corriente generada por la luz es totalmente compensada por la corriente de difusión que circula en dirección opuesta, entonces: $I_T = 0$.

De manera tal que los mecanismos físicos básicos en la operación de una celda solar son:

- a) creación en el semiconductor de pares electrón-hueco generados por la absorción de la radiación solar
- b) separación de los pares electrón-hueco por el campo de la unión p-n generando una corriente I_L
- c) aparición de un voltaje entre los terminales de la celda solar
- d) Disipación de la potencia a través de una carga

En la Fig. 19 se observan las partes constitutivas de una celda solar, la región n+, el emisor, la región-p, la base, la zona de empobrecimiento, una capa antirreflejante, que se deposita en la cara superior que recibe la radiación solar, cuya función es que la mayoría de la radiación solar sea absorbida por el semiconductor, y los contactos eléctricos anteriores y posteriores por donde se extrae la corriente.

El emisor debe tener un espesor lo más pequeño posible de manera que la mayor parte de la radiación solar sea absorbida en la base. Ya que sus grosores son delgados, el emisor debe ser altamente impurificado, n+, para evitar que esta capa posea una alta resistencia laminar lo que provocaría pérdidas de calor por efecto Joule. La región de la base debe tener un espesor lo suficientemente ancho para absorber la mayor cantidad posible de radiación solar. Por supuesto, no puede tampoco ser muy ancho porque encarecería los costos de la celda. La base en general debe tener una buena perfección cristalina para garantizar un alto valor de la longitud de difusión, lo que garantizaría que los pares electrón-hueco alcancen la zona de empobrecimiento. La fabricación de los contactos eléctricos también requiere de un compromiso, mientras más sean menor será la resistencia, pero quedará expuesta menor superficie a la radiación solar.

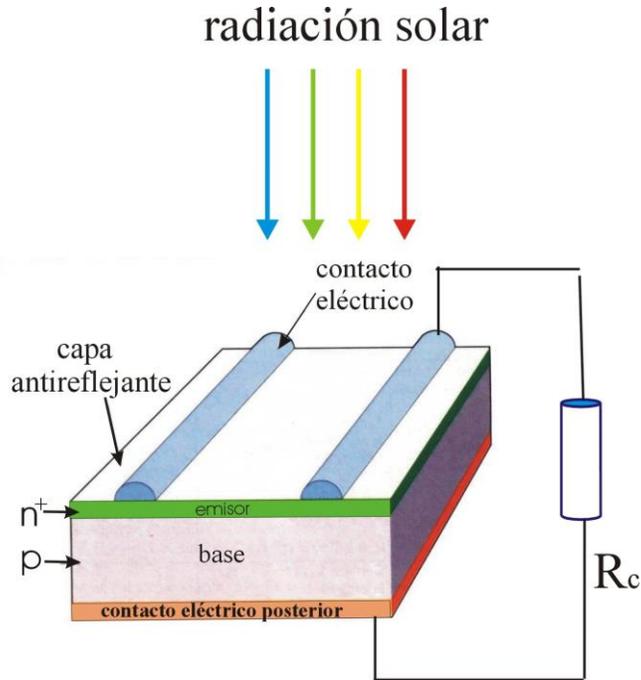


Fig. 19 Esquema de una celda solar

Característica volt-ampérica de una celda solar

La curva volt-ampérica (I - V) de una celda solar bajo iluminación es la curva I - V de un diodo en oscuridad a la cual se le superpone la corriente generada por la luz tal como se muestra en la Fig. 20, en donde también se dibuja el circuito equivalente de una celda solar: un diodo semiconductor que se convierte en generador de corriente cuando sobre él incide la luz.

Entonces, la luz tiene el efecto de desplazar la curva I - V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo. Si a la corriente oscura del diodo se le suma la corriente generada por la luz se tiene:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Ec. 17}$$

Donde I_L es la corriente generada por la luz, I_0 la corriente oscura inversa del diodo y n es el factor ideal del diodo, que generalmente varía entre 1 y 3

A partir de una curva I - V , varios son los parámetros importantes para caracterizar a una celda solar, a saber, la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} , y el factor de llenado FF .

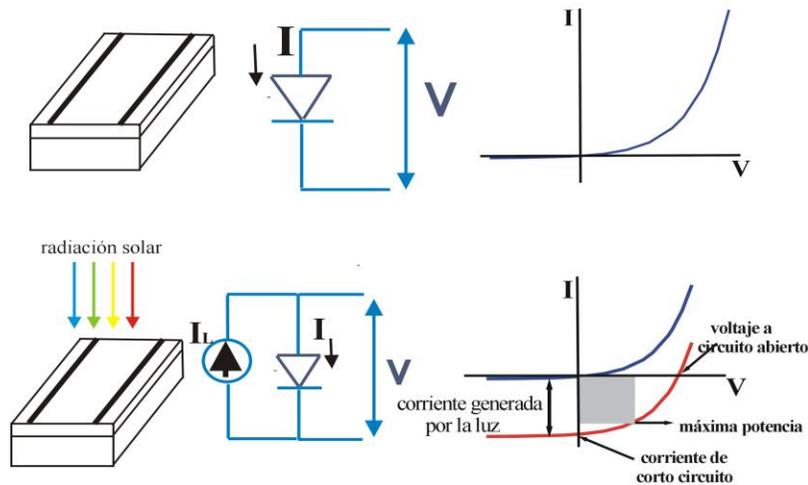


Fig. 20 La dependencia I - V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. También se muestran los circuitos correspondientes a ambos casos.

Corriente de corto circuito

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda solar está cortocircuitada. El valor de I_{sc} depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz. Para una buena celda solar, donde las pérdidas resistivas no son significativas, la corriente de cortocircuito es la corriente generada por la luz, esto es, $I_{sc} = I_L$, de tal forma que la corriente de cortocircuito es el máximo de corriente que puede ser extraída de la celda.

La corriente de cortocircuito depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento. Basado en este razonamiento varios factores pueden enumerarse:

- a) El área de la celda solar. Por supuesto mientras mayor sea más fotones son absorbidos. Generalmente para evitar esta dependencia, se reporta la densidad de corriente J en vez de la corriente I entonces es posible comparar dos celdas con independencia de su área.
- b) El número de fotones incidentes. En muchos casos la corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente, de manera que mientras mayor sea la intensidad de la luz mayor será el valor de I_{sc} .
- c) El espectro de la radiación incidente. Por ejemplo: el espectro de la radiación solar en el espacio extraterrestre es más intenso y amplio que en la superficie terrestre, debido a la absorción de las capas atmosféricas; el espectro de la radiación solar en las altas latitudes de la Tierra es diferente al de las bajas, porque la luz en ese caso recorre un mayor camino óptico.
- d) Las propiedades ópticas del material semiconductor, es decir, cuanto absorbe y cuanto refleja el material. Así un material semiconductor que tenga un mayor coeficiente de absorción debe tener un mayor valor de I_{sc} . Por ejemplo, una celda de GaAs debe tener una corriente de cortocircuito superior a la de Si ya que su coeficiente de absorción es mayor para energía del fotón mayor al del valor de la banda prohibida del semiconductor en cuestión. Pero por otra parte el Si absorbe radiaciones solares con longitud de onda mayores que el GaAs porque su brecha energética es menor. Para semiconductores con brecha energética menor, mayor espectro de radiación es absorbido.
- e) Las propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de volumen y superficial de los portadores. Dos parámetros esenciales en este punto son: la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (v_R). En una celda con superficie perfectamente pasivadas, $v_R \sim 0$ y generación uniforme en el volumen se tiene:

$$J_{sc} \approx qG(L_n + L_p) \quad \text{EC. 18}$$

Donde G es la razón de generación, L_n y L_p son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente. No siempre esta ecuación se cumple en todas las celdas solares, debido esencialmente a las fuertes suposiciones que se

realizan, pero lo que si queda definitivamente establecido es que la J_{sc} depende de las longitudes de difusión de electrones y huecos y que mientras mayores sean sus valores también será mayor el valor de la corriente de corto circuito. Así, un material semiconductor de buena pureza cristalina poseerá mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de cortocircuito. Por supuesto, celdas con altos valores de longitud de difusión propiciará que mayor número de pares electrón-hueco alcance la zona de la unión.

Voltaje a circuito abierto

El voltaje a circuito abierto (V_{oc}) es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar y ocurre para valores de corriente nulos. El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización en directa de la unión p-n cuando la luz incide sobre la celda solar. Si en la ecuación 17 la corriente se hace cero, el voltaje a circuito abierto viene expresado por:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad \text{Ec. 19}$$

Obsérvese que V_{oc} depende de manera logarítmica de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente inversa de saturación. Ahora bien, I_L varía poco, en tanto I_0 lo puede hacer en varios órdenes, de manera que el valor de V_{oc} está fuertemente condicionado por los valores de I_0 . La corriente inversa de saturación depende fuertemente de los mecanismos de recombinación, es decir de aquellos procesos en los cuales los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción. Mientras menos portadores se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y mayores valores se obtienen del voltaje a circuito abierto. La corriente de saturación depende de la temperatura, cuando ésta incrementa el valor de I_0 aumenta y V_{oc} disminuye. El valor del voltaje de corto circuito también depende de la brecha energética, mientras mayor sea el valor de ésta, mayor es el valor de V_{oc} . De manera que existe un efecto antagónico, mayor brecha energética en el semiconductor menor I_{sc} y mayor V_{oc} .

Factor de llenado

La corriente de cortocircuito y el voltaje a circuito abierto son los máximos valores de corriente y voltaje que se pueden extraer de una celda solar, sin embargo, en estos puntos de operaciones la potencia $P = I \cdot V = 0$. Por ello es necesario encontrar un punto de la curva I - V en donde el producto $I \cdot V$ posea un máximo valor; en la Fig. 21 se muestra que este punto corresponde a (I_{mp}, V_{mp}) .

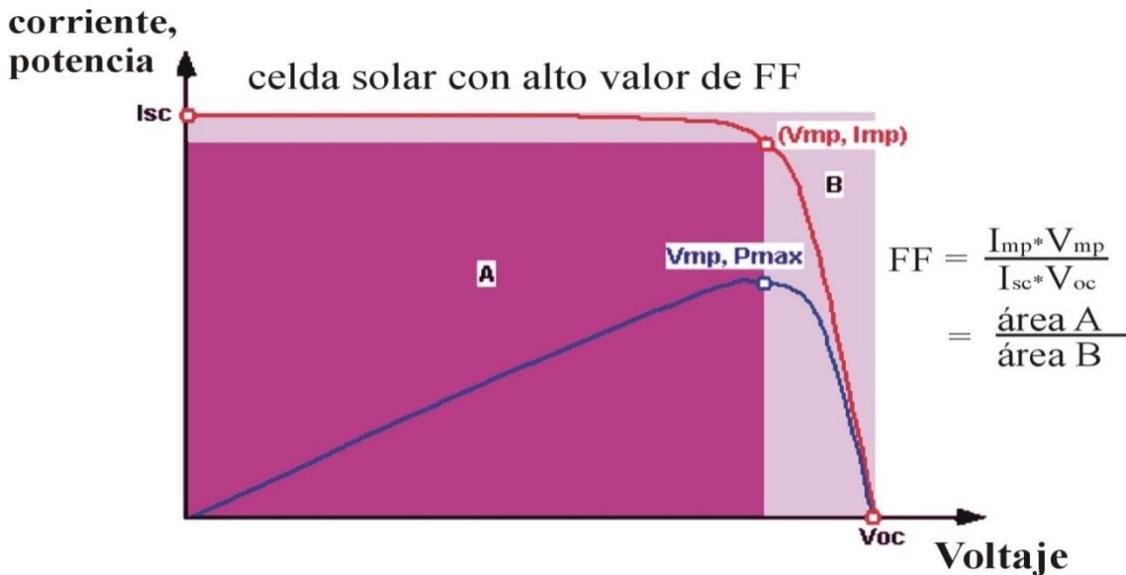


Fig. 21 Curva I - V (línea roja) y curva de potencia versus voltaje (línea azul). el área A es el producto de $I_{mp} \cdot V_{mp}$ (Área roja) en tanto el área B es el producto de $I_{sc} \cdot V_{oc}$.

En esta figura la dependencia I - V se ha graficado en el primer cuadrante por simple comodidad. El factor de llenado, es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda solar para una radiación solar dada y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto $I_{sc} \cdot V_{oc}$:

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Ec. 20}$$

Gráficamente el FF es una medida de la cuadratura de la curva I - V siendo el producto $I_{mp} \cdot V_{mp}$ la mayor área del rectángulo que se puede insertar bajo la curva (ver Fig. 21).

El máximo valor teórico del FF puede obtenerse a partir de:

$$\frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0 \quad \text{Ec. 21}$$

Encontrándose:

$$V_{mp} = V_{oc} - \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{qV_{mp}}{nkT} + 1 \right] \quad \text{Ec. 22}$$

Sin embargo, se acostumbra a simplificar el proceso utilizando la expresión empírica:

$$FF = \frac{\frac{qV_{oc}}{nkT} - \ln \left[\frac{qV_{oc}}{nkT} + 0.72 \right]}{\frac{qV_{oc}}{nkT} + 1} \quad \text{Ec. 23}$$

Aparentemente podría pensarse que un aumento de V_{oc} implicaría un posible aumento de FF , pero esto es poco probable en celdas solares comunes donde prácticamente el V_{oc} viene determinado esencialmente por el valor del ancho de la banda prohibida del material semiconductor utilizado y por los mecanismos de recombinación. Por otra parte, el factor de idealidad varía en la práctica entre valores 1-3, en dependencia de cuál es el mecanismo de transporte. Mientras mayor es n menor será el valor de FF , pero al mismo tiempo valores altos de n indican la presencia de mecanismos que se diferencian del de la difusión y entonces V_{oc} también decrece haciendo disminuir aún más el valor de FF . La ecuación empírica tiene un alto valor práctico porque indica el máximo valor de FF que se puede alcanzar en una celda que posea un determinado valor de V_{oc} . La diferencia entre el valor teórico y práctico reflejará las pérdidas óhmicas de la celda solar.

Eficiencia de conversión

La eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica es la figura de mérito de toda celda solar. La eficiencia de conversión o simplemente eficiencia (η) se define como la razón de la potencia eléctrica que suministra la celda entre la potencia (P) de la radiación solar que ella absorbe:

$$\eta = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{P} = \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P} FF \quad \text{Ec. 24}$$

La eficiencia depende de muchos factores, por ejemplo, del espectro o intensidad de la radiación incidente, no es lo mismo la radiación solar en el espacio extraterrestre, que en un país del trópico o uno nórdico. También depende de la temperatura a la cual se realiza la medición, de la intensidad de la radiación, de los mecanismos de recombinación, en fin, de la suma de factores de los cuales dependen I_{sc} , de V_{oc} y FF . Por ello, se ha establecido un conjunto de normas para poder comparar el funcionamiento de unas celdas con otras. En general, se trata de obtener altos valores de corriente de corto circuito, voltaje a circuito abierto y factor de llenado para alcanzar elevados valores de conversión de energía solar en eléctrica.

El esquema de medición de la característica volt-ampérica de una celda solar se muestra en Fig. 22.

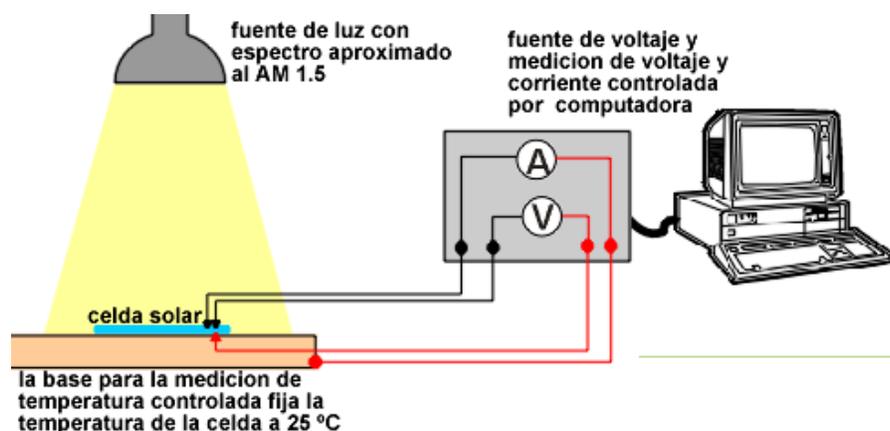


Fig. 22 Esquema de medición de la característica volt-ampérica

Una fuente de luz de intensidad controlada a través de un sensor incide sobre una celda solar a la cual mediante una fuente de potencia se le aplica una rampa de voltaje y se miden automáticamente los valores de voltaje y corriente. Una interfaz gobernada por la computadora registra los valores de voltaje y corriente graficando posteriormente la característica I-V.

Recolección de los pares electrón-hueco.

En epígrafes anteriores se ha hecho énfasis que sólo los pares electrón-hueco que arriban a la zona de empobrecimiento, o región de la unión p-n, son separados por el campo eléctrico interno que crean los átomos ionizados, participando entonces en la corriente generada por la luz. La radiación luminosa en azul es absorbida cerca de la superficie, de manera que estos fotones interactúan con los electrones de valencia del átomo, creando un par electrón-hueco que si arriba a la superficie se recombina sin dar aporte a la corriente (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

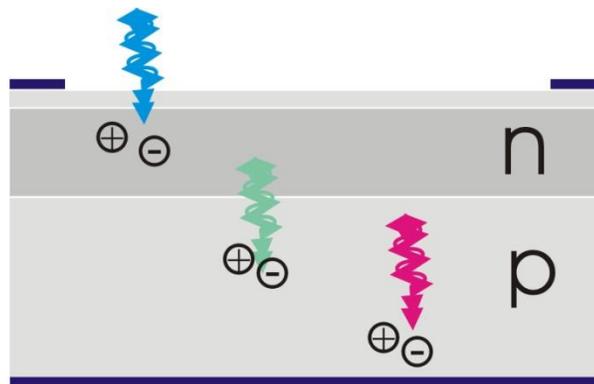


Fig. 23 Esquema de la absorción de la radiación luminosa en una celda solar

En la medida que la superficie tenga menos defectos, esto es, se encuentre pasivada, mayor número de pares electrón-hueco creados por la radiación en azul arriban a la unión p-n. Recordar que el emisor, donde se absorbe la radiación en azul, generalmente es de pequeño espesor, menor que la longitud de difusión,

entonces el parámetro fundamental en esta región es la velocidad de recombinación superficial.

Por otra parte, la radiación en el rojo es absorbida en la región de la base, y los pares electrón-hueco se originan a una cierta distancia de la unión p-n, y entonces aquí si influye tanto la velocidad de recombinación superficial como la longitud de difusión en la conversión de los pares electrón-hueco en corriente. Para fotones con energía intermedia, la absorción ocurre más cerca de la unión lo que se muestra en Fig. 24. La probabilidad de recolección es un parámetro que indica la probabilidad que los pares electrón-hueco creados por la absorción de la luz en alguna región del semiconductor arriben a la unión p-n y sean separados por el campo eléctrico interno contribuyendo a la corriente en la celda solar generada por la luz. Este parámetro depende de a que distancia de la zona de empobrecimiento el par electrón-hueco es absorbido; si la longitud de difusión es mayor que esta distancia entonces la probabilidad de recolección aumenta y contrariamente si son creados más allá de una distancia equivalente a la longitud de difusión su valor disminuye. Por otra parte, si los pares son creados en la zona de la unión p-n entonces todos contribuyen a la corriente generada por la luz y el valor de la probabilidad de recolección es la unidad. Similarmente si la superficie posee un alto valor de la recombinación superficial, esto es, la superficie no está pasivada, entonces el valor de la probabilidad de recolección disminuye para aquellos pares electrón-hueco creados cercanos a la superficie, esto es, menos pares arriban a la unión recombinándose en la superficie. Contrariamente, si la superficie está pasivada el valor de la probabilidad de recolección aumenta. La influencia de la longitud de difusión y la velocidad de recombinación en el valor de la probabilidad de recolección es mostrada en la Fig. 24.

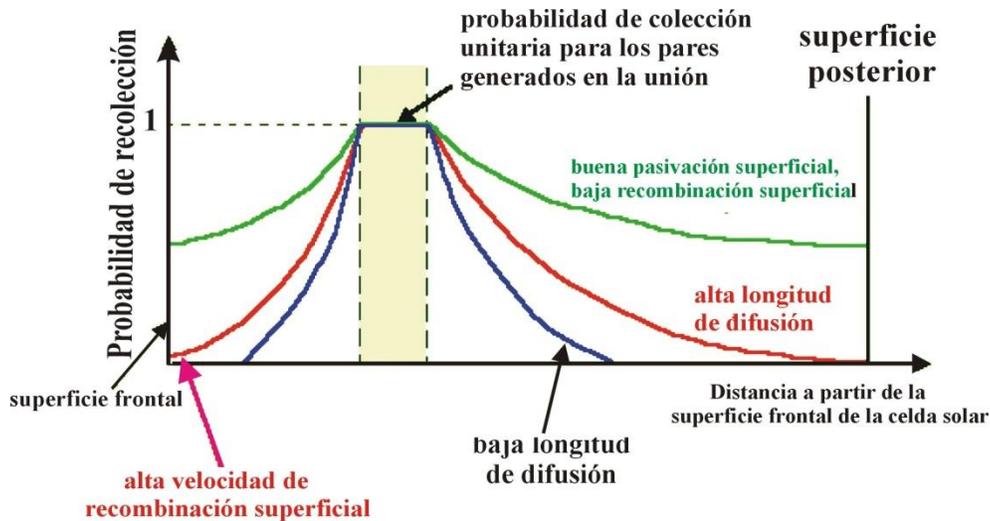


Fig. 24 Probabilidad de recolección en dependencia de la distancia a partir de la superficie frontal de la celda solar como función de la longitud de difusión y de la velocidad de recombinación superficial.

EFICIENCIA CUÁNTICA EXTERNA

Medición de la respuesta espectral de celdas solares.

Introducción teórica.

La respuesta espectral y la eficiencia cuántica de una celda solar son dos conceptos relacionados y parecidos entre sí. Comenzaremos definiendo la eficiencia cuántica (QE) que no es más que el cociente o la razón entre la cantidad de pares electrón-hueco generados y el número de fotones para cada longitud de onda o energía incidentes en una celda solar. Una curva de QE para una celda solar ideal se muestra abajo. La QE idealmente debería tener la forma rectangular que se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, sin embargo, en la realidad esta eficiencia ideal es reducida debido a los efectos de la recombinación.

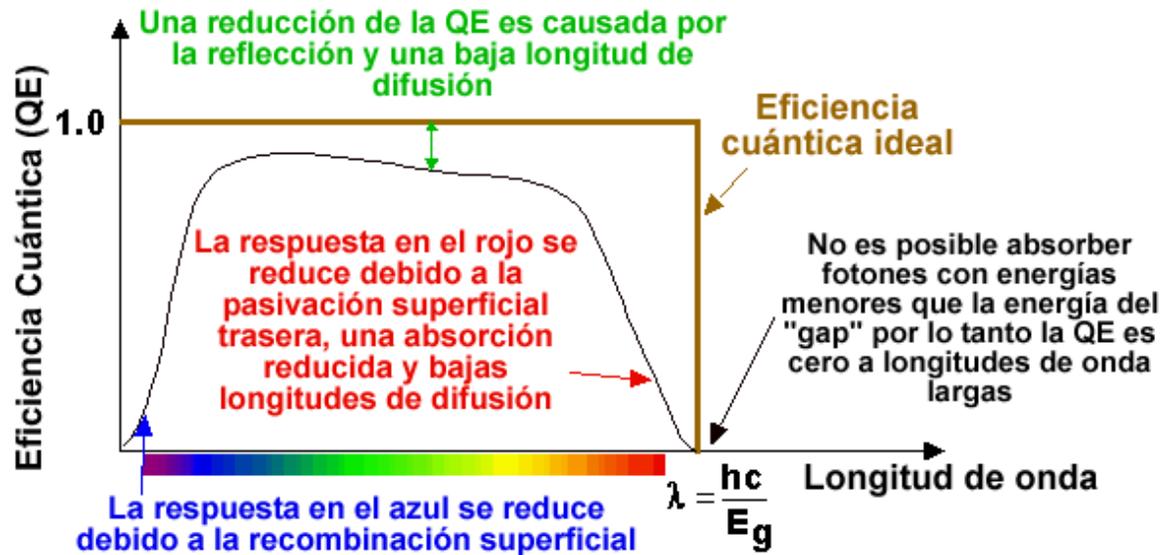


Fig. 25 Eficiencia cuántica de una celda solar de silicio. La eficiencia cuántica usualmente no se mide para longitudes de onda por debajo de los 350 nm debido a que la potencia del espectro AM1.5 para esas longitudes de onda tiene muy poca potencia.

Por otro lado, la respuesta espectral (SR) es conceptualmente similar a la QE. La SR es la razón entre la corriente generada por la celda y la densidad de potencia de luz incidente en la misma. Un ejemplo de una curva de respuesta espectral se muestra en la Fig. 26. La respuesta espectral ideal está limitada en las bajas longitudes de onda por la incapacidad del semiconductor de absorber fotones con energías menores que el "gap". Este límite es el mismo que encontramos anteriormente en la curva de QE. Sin embargo, a diferencia de la forma cuadrada de las curvas de QE, la respuesta espectral decrece a longitudes de onda pequeñas, debido a que para estas longitudes de onda cada fotón tiene una energía grande y por lo tanto la relación fotón-potencia es reducida.

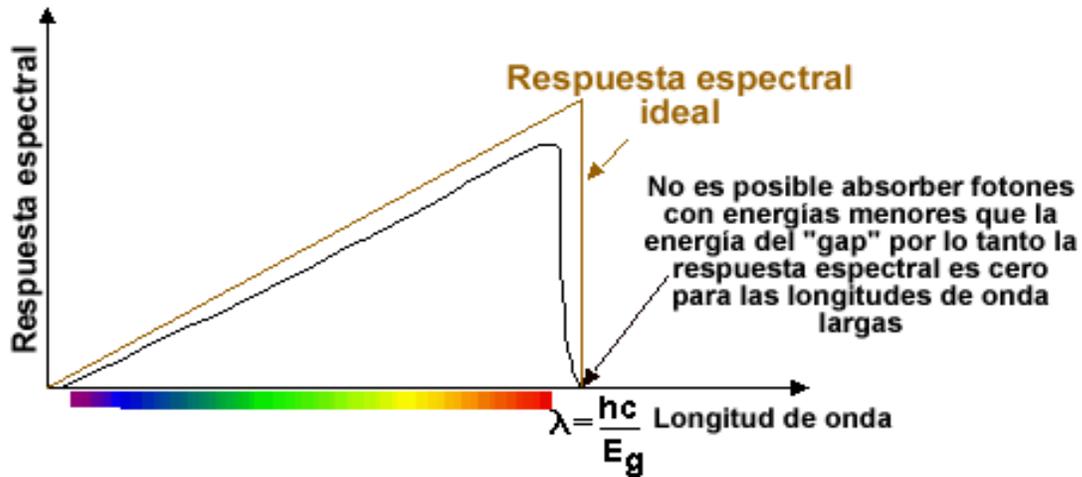


Fig. 26 Respuesta espectral de una celda solar

Cualquier energía mayor que la energía del "gap" no es utilizada por la celda solar y es convertida en calor. La incapacidad de la celda de utilizar toda la energía incidente para las altas energías, y a su vez la incapacidad de absorber las bajas energías de la luz representa una pérdida de potencia significativa en las celdas solares consistentes de una juntura *p-n* simple. La SR es importante ya que es un parámetro que es posible medir en una celda solar y a partir de ella es posible calcular, por ejemplo, la QE.

Montaje experimental.

La medición de SR forma parte de las mediciones de espectroscopia óptica. Por regla general, las mediciones de espectroscopia óptica requieren de un sistema monocromador de luz y un bloque de fotodetección con su correspondiente electrónica de amplificación. En nuestro caso el montaje experimental es como se muestra en la Fig. 27.

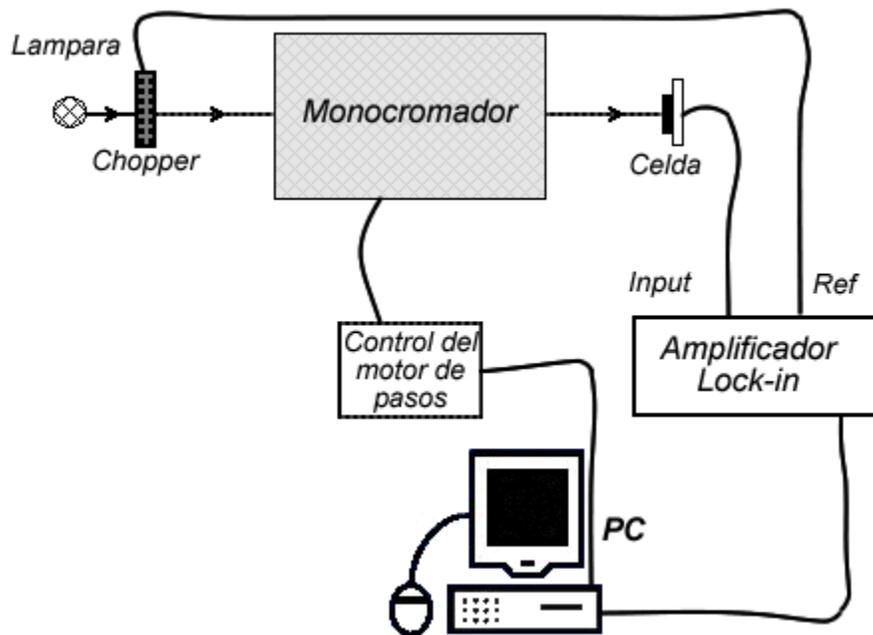


Fig. 27 Esquema del montaje experimental utilizado para medir SR.

Más detalladamente, las partes componentes de nuestro sistema de medición son la lámpara, que no es más que nuestra fuente de radiación consistente en una lámpara de Xenón de 300 watt de potencia; el monocromador que es un dispositivo mediante el cual podemos separar la luz proveniente de la lámpara en sus diferentes longitudes de onda para hacerlas incidir en la celda, y su control del motor de pasos de la red de difracción que tiene el monocromador en su interior, mediante el cual podemos controlar por medio de una PC la longitud de onda deseada a la salida del monocromador; y además el amplificador *lock-in* (LIA) que es un instrumento que se basa en la detección sincrónica de una señal modulada a una frecuencia dada, atenuando las señales de ruido que interfieren la información a frecuencias diferentes, gracias a este mecanismo se pueden medir señales muy débiles, prácticamente indetectables con amplitud de varios ordenes inferior al ruido que los enmascara. El “*chopper*” (obturador mecánico o modulador de la luz) es el dispositivo utilizado para modular periódicamente el haz de luz y proporcionarle la señal de referencia al LIA. También contamos con una celda calibrada que permite tener una referencia para la medición. Finalmente tenemos

una PC la cual se comunica con el LIA y el control del motor de pasos del monocromador para así poder realizar estas mediciones de forma automatizada.

Medición de SR.

En estos experimentos se medirán la SR a las celdas con diferentes niveles de texturado superficial y diferentes esquemas de pasivación para ver su influencia en la forma final de la eficiencia cuántica externa (EQE). A partir de estas mediciones se suministrarán los ficheros de datos para ser procesados posteriormente.

A partir del análisis de la respuesta espectral se pudiera también determinar la longitud de difusión de los portadores minoritarios utilizando la siguiente expresión:

$$J_{sc} = q(1 - R)f \frac{I_n}{I_n + \frac{1}{\alpha}} \quad \text{Ec. 25}$$

$$\frac{1}{\alpha} = (x - 1)I_n \quad \text{Ec. 26}$$

Donde X son los valores de la respuesta espectral para longitudes de onda pertenecientes a la caída en la zona del infrarrojo.

A partir de un gráfico de $1/\alpha$ vs $X-1$ se puede estimar el valor de la longitud de difusión de los portadores minoritarios a partir del cálculo de la pendiente en la zona más recta de la curva.

Los valores del coeficiente de difusión en función de la longitud de onda pueden ser encontrados en las bases de datos del silicio y considerando un coeficiente medio para los electrones dentro del material tipo p también se podría estimar el tiempo de vida medio de ellos portadores minoritarios.

HIPÓTESIS.

- La exposición de la oblea de silicio “as cut” ante una solución alcalina, dará como resultado un efecto de texturizado piramidal a través de toda la superficie
- La difusión de fósforo a las temperaturas establecidas durante este trabajo dará como resultado una estructura, que tenga efecto tipo diodo ante la exposición de una lámpara simuladora solar.
- Los distintos recubrimientos que se han denominado como “esquemas de pasivación”, reducirá defectos intrínsecos e inducidos sobre toda la superficie de silicio. Esto se verá reflejado sobre la mejora en propiedades optoelectrónicas de una juntura tipo PN

OBJETIVO GENERAL

- Elaborar celdas solares de juntura tipo p-n sobre obleas de silicio monocristalinos con diferentes grados de texturización, que sirva como prototipo de un dispositivo conversor de energía y se comparará la diferencia en sus propiedades optoelectrónicas ante diferentes esquemas de pasivación.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer y adecuar los procedimientos químicos para garantizar la repetibilidad y optimización del texturizado alcalino para la formación de estructuras piramidales.
- Realizar estudios por micrografías SEM para evaluar la superficie de silicio después a la exposición alcalina.
- Establecer los procedimientos adecuados que permita la difusión de fósforo en una superficie texturizada de silicio.

- Establecer los parámetros adecuados para el texturizado nanométrico mediante la técnica MACE garantizando superficies totalmente negras.
- Fabricar celdas solares con diferentes grados de texturizado superficial y diferentes esquemas de pasivación superficial.
- Se analizarán las propiedades eléctricas antes y después de los depósitos de estos recubrimientos y/o tratamientos en plasma. Se analizará la eficiencia cuántica externa (EQE) resultante.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente apartado se exponen los protocolos que se establecieron para la fabricación de las muestras partiendo de la preparación de los substratos. Por el peso que tuvo a lo largo de este proyecto, se resalta también el diseño y la fabricación de algunos componentes auxiliares que resultaron necesarios para la manipulación y sujeción de las muestras en los equipos de síntesis y caracterización utilizados.

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

A partir de obleas comerciales de silicio tipo p con orientación cristalina [100] y resistividad entre 5 y 10 ohm-cm, se cortaron piezas con área de 1.5 x 1.5 cm². Se pulieron los bordes y las esquinas con el propósito de remover los defectos provocados por el corte y provocar futuras fugas que afecten las caracterizaciones planeadas. Inmediatamente, se sometieron a un proceso de limpieza con C₂HCl₃ (tricloroetileno) C₃H₆O (acetona), H₂O y C₃H₈O (IPA).

Estas piezas fueron caracterizadas mediante Reflectancia en el intervalo 300-1100 nm del espectro. Además, se obtuvo de manera individual la resistividad por medio de la técnica de 4 puntas. A partir de estos valores se monitoreará su variación para saber cómo es que influye cada paso del proceso.

MUESTRAS TEXTURIZADAS

Para implementar el equipo adecuado de texturizado se necesitó fabricar soporte de teflón para 6 muestras de silicio, capaz de sostenerse a distancia y con fácil manipulación para introducir y sacarlo de la solución alcalina.

Se preparó una solución de H₂O, KOH e IPA. Con porcentajes w/w de 2%, y 2.4%, respectivamente. La mezcla se realizó con agitador magnético y calentador Science Med MS7-H550-S con termopar. Durante la agitación, se calentó la solución hasta alcanzar una temperatura 80°C. Al alcanzar dicho valor, las muestras se sumergen en la solución alcalina. El tiempo de exposición fue de 30 minutos. Es importante mencionar que a causa de pérdida de IPA por evaporación, se encontró que es necesario compensarla añadiendo 2mL extra cada 5 minutos.

Al terminar el proceso, se retiró el soporte con los silicios y se sumerge de inmediato en un vaso de precipitados con agua desionizada con el objetivo de retirar el exceso de solución alcalina y detener las reacciones que dan lugar al texturizado. Por último, se enjuagan por separado con agua destilada y se secan con N₂. Para evitar la formación de óxido nativo (SiO₂), los sustratos se guardan en un frasco con IPA.

TEXTURIZADO QUÍMICO NANOMÉTRICO ASISTIDO POR METAL, (MACE)

En el caso del texturado nanométrico se introducen las muestras de manera individual dentro de un equipo de depósito por medio de la técnica Sputtering marca Cressington modelo 108. Se inicia realizando un vacío dentro del equipo para evitar cualquier especie contaminante. En estos experimentos se realizaron dos corridas, cuyo parámetro variable entre cada uno fue el depósito de Au o Ag como material catalizador.

Al alcanzar una presión base de 0.07mbar, se introduce Ar a manera de alcanzar una presión de depósito de 0.15 mbar. La corriente inducida al equipo se establece en 7mA y se deposita en las obleas de silicio una película de 1nm del catalizador metálico ya sea oro o plata.

Terminando el depósito, los sustratos recubiertos se sumergen en dos soluciones de manera consecutiva, que consisten con las siguientes proporciones:

Solución I: HF:H₂O₂: H₂O en proporción 1:5:10.

Solución II: HCl: HNO₃ en proporción 3:1.

La solución I sirve para crear el texturizado nanométrico, mientras que la solución II (agua regia) remueve el metal remanente. El tiempo de inmersión en cada solución es de 60s, siendo enjuagadas con agua desionizada y secadas con nitrógeno.

DEPÓSITO DE CONTACTO DE ALUMINIO

Se colocan las muestras en un equipo de evaporación térmica marca Intercovamex, modelo H2, con porta sustrato integrado de 5" de diámetro. Las muestras se cubren con una máscara de aluminio y luego son colocadas con el lado opuesto a la difusión de fósforo expuesto a la fuente de evaporación, que consiste en una canastilla de tungsteno que contiene 325 mg de aluminio. Se cierra el equipo para iniciar el proceso de vacío, hasta alcanzar una presión de 5.5 E⁻⁶ torr dentro del equipo.

Se induce 10 A/min a la canastilla de tungsteno, con una fuente de poder de corriente directa, hasta alcanzar una corriente de trabajo de 80 amperes. La evaporación tiene una duración aproximada de 10 minutos. Al observarse que ya no hay aluminio en la canastilla, se disminuye la corriente de inducción a 0A: las muestras se mantienen en vacío por media hora para ser enfriadas en vacío. El equipo se ventea y se sacan las muestras.

Para el proceso de difusión del aluminio en la parte trasera de la celda solar para generar el campo eléctrico posterior (BSF) por sus siglas en inglés, se introducen las muestras en un horno tubular de 3 zonas marca INTECILAB. El horno es acondicionado tal como se hizo para realizar la juntura. Se establece la temperatura de trabajo a 700 °C. Cuando el horno llega a esta temperatura, se confirma la temperatura de trabajo y se deja fluir nitrógeno (30mL/min). El soporte de cuarzo con los sustratos se mantiene en la entrada del tubo del horno por 10 minutos. Al término de este tiempo los sustratos se transfieren al centro del horno, manteniendo el flujo de nitrógeno, por un periodo de 20 minutos. Finalmente, los sustratos se dejan enfriar. Posteriormente los sustratos se lavan con una solución de HF al 10% para retirar todo el óxido de aluminio generado durante el proceso.

DEPÓSITO DE CONTACTO DE PLATA.

Se colocan las muestras en un soporte con una mascarilla con la forma de los contactos delanteros y se introducen en el equipo de evaporación térmica. Las muestras se colocan frente a una canastilla de tungsteno que contiene 100 mg de plata. Se cierra el equipo para iniciar el proceso de vacío. Al alcanzar una presión de 5.5 E^{-6} torr, se induce en los electrodos una rampa de corriente de 5 A/min hasta alcanzar una corriente de trabajo de 50 amperes y luego subir súbitamente la corriente a 70 amps para que la evaporación inicie. Este proceso tiene una duración aproximada de 7 minutos. De igual manera que el proceso térmico anterior, se dejan enfriar las muestras y se sacan del equipo. Terminando este proceso, se voltean las muestras y colocan máscaras para obtener la geometría cuadrada del contacto trasero. Para cesar con esta etapa de proceso, con los mismos pasos arriba descritos.

Para los procesos de tratamiento térmico de los contactos, se establece en el horno de trabajo una temperatura de trabajo de 300 °C, con tiempo de proceso de 15 minutos con flujo estable de nitrógeno a flujo de (30mL/min).

JUNTURA P-N

Para la formación de la juntura p-n a partir de un procesos de difusión, los sustratos de silicio se colocan en parrilla de calentamiento con termopar incorporado. A una temperatura de 80°C se agregan $\approx 0.12\text{mL}$ de (H_3PO_4) sobre cada sustrato. Posteriormente, los sustratos se calientan progresivamente en una rampa de 20 grados cada 5 minutos hasta alcanzar los 150 °C. La temperatura se mantiene constante por 20 minutos.

Terminado el proceso, las obleas de silicio se introducen en el horno de trabajo mediante un soporte de cuarzo. Durante esta etapa, se acondiciona el horno a 1000 °C por 20 minutos y se establece después la temperatura de trabajo de 900 °C durante 30 minutos. Cuando el horno llega a esta temperatura, se introduce dentro del horno un termopar con un medidor de temperatura. Este paso es importante porque se conoce de manera precisa la temperatura a la que se realizará el proceso de difusión de fósforo. Antes de transportar el soporte con muestras, se saca el termopar y se deja fluir nitrógeno (90mL/min); se coloca el soporte con los sustratos en la entrada del tubo del horno por 10 minutos. Posteriormente los sustratos se transfieren al centro del horno, dejando fluir oxígeno inmediatamente a un flujo de 30mL/min, manteniendo el flujo de nitrógeno, por un periodo de media hora. Finalmente, se transporta el soporte a la orilla del horno para enfriarse al mismo flujo de N_2 . Los sustratos se someten a un ataque con una solución de HF al 10% para retirar todo el fosfosilicato generado en la superficie de la oblea durante el proceso de difusión de fósforo.

Para manipular las muestras, fue necesario diseñar y fabricar portasustratos, a manera que se pueda manipular desde los extremos sin que se contamine las muestras durante el proceso.



Fig. 28 Horno donde se han realizado todos los procesos térmicos realizados durante la fabricación de las celdas solares.

En la Fig. 28 se muestra el equipo que se utilizó para este paso del proceso. Durante el proceso de calibración, se establece que es posible garantizar 6 muestras de silicio, con distribución homogénea de PSG en la superficie. En el diagrama de abajo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se muestra de manera esquemática todo el proceso de fabricación de las celdas solares con superficie negra y diferentes esquemas de pasivación.

Esquema de pasivación

Una vez fabricadas y caracterizadas las celdas solares, se introducen a un equipo PECVD. Se alcanza dentro de la cámara una presión base de 5×10^{-5} torr para garantizar que no hay presencia de algún gas contaminante en el sistema. El proceso de pasivación consta de 2 pasos; 1) se crea una capa de silicio intrínseco durante 1 minuto, posterior a depositar nitruro de silicio no estequiométrico con espesor de 76 nm. Los parámetros de crecimiento y flujos de precursores se muestran en la siguiente tabla

Presión de trabajo	250 mtorr
Temperatura	300 °C
Flujo de DCS	15 sccm
Flujo de NH3	5 sccm

Tabla 1 parámetros de crecimiento para la pasivación superficial de las celdas solares

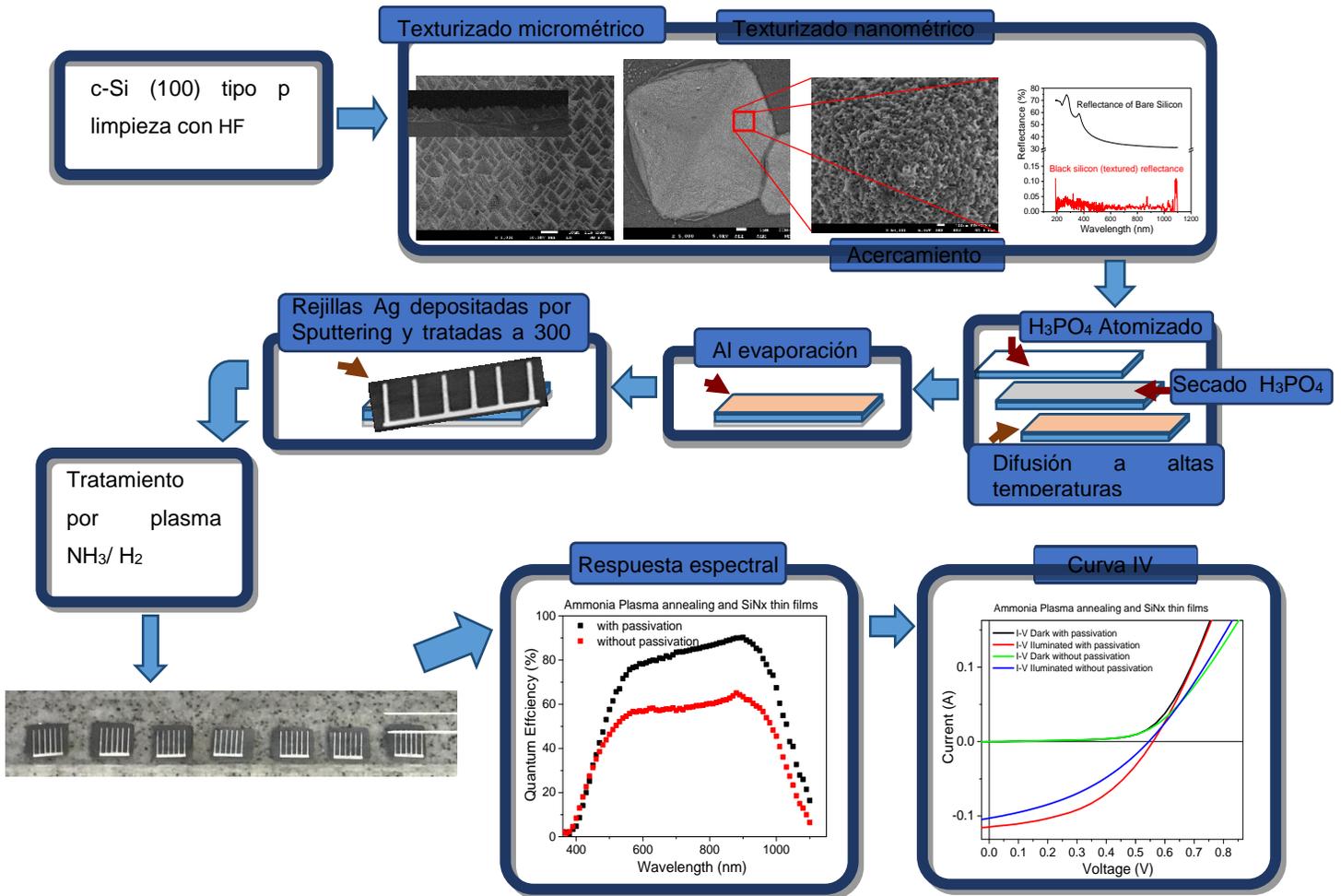


Fig. 29 Esquema de fabricación de una celda solar

Análisis de resultados

TEXTURIZADO MICROMÉTRICO.

Se muestra en la micrografía (Fig. 30) el resultado del ataque utilizando la solución alcalina. Después de ajustar el equipo para obtener muestras reproducibles, se obtuvo en la superficie de silicio una estructura piramidal, tal como se observa en la siguiente figura. No se percibe porosidad aparente en las pirámides. La altura de las pirámides va desde 4 micrómetros, hasta 5.6 micrómetros.

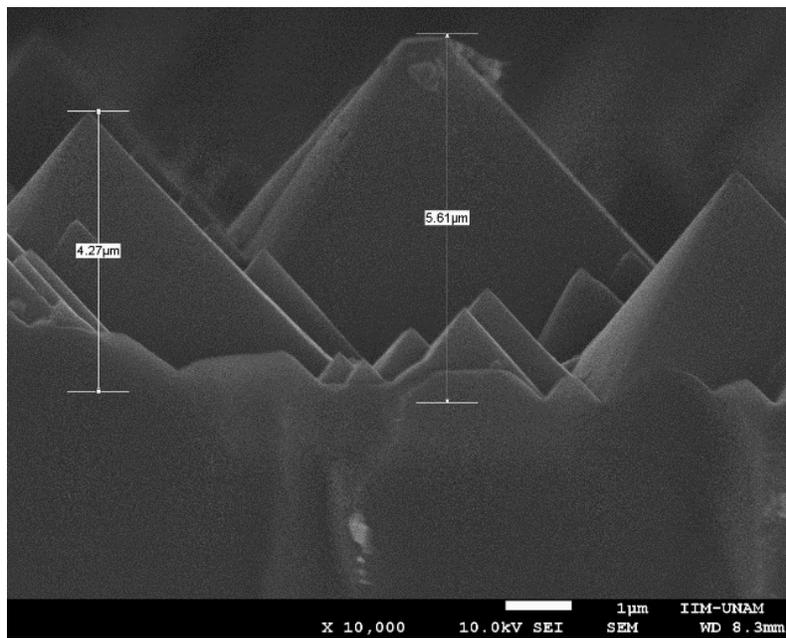


Fig. 30 Micrografía de una superficie texturizada en nuestro laboratorio según los procesos descritos anteriormente.

Durante las primeras pruebas realizadas se observó, que la precisión en el control del texturizado, fue menor si la composición se incrementa por arriba del 10%. Se infiere que dado al tener mayor concentración de KOH, el ataque por unidad de área es más agresiva, por lo que el tiempo para obtener una textura similar es menor, aunque con menor homogeneidad. T. Defforge et al⁷². realizaron pruebas para conocer el efecto en la concentración de los reactantes y encontró que al subir la concentración a 20%, y con tiempo cerca de 10 minutos es posible obtener la misma tasa de ataque, aunque con la formación de pirámides no definidas, mientras que a 2% e incrementando el tiempo de reacción (misma concentración

de C_3H_6O), le fue posible obtener superficies con una tasa de ataque similar con estructura piramidal más definida en la superficie.

No solamente las condiciones de exposición son importantes; el mantener lo más aislado posible el porta muestras dentro de la solución también afecta a la producción de micropirámides. Durante los experimentos se encontró que al exponer al ambiente la solución alcalina mientras se realiza el proceso, es decir sin tatarla, la gran cantidad de burbujas generadas (H_2) que permean la superficie del silicio pueden abandonar más fácilmente la solución alcalina evitando que se presente el proceso de ataque inhomogéneo.

Con base en los resultados obtenidos, y después de un gran número de experimentos en los que se varió los parámetros, se determinó una relación de 2% de KOH y 2% de IPA, ya que con estos valores fue posible obtener una superficie más homogénea con coloración gris.

Como primera caracterización, se hizo espectroscopía UV-Vis para ver el efecto en la reflectancia, evidencia que se muestra a continuación

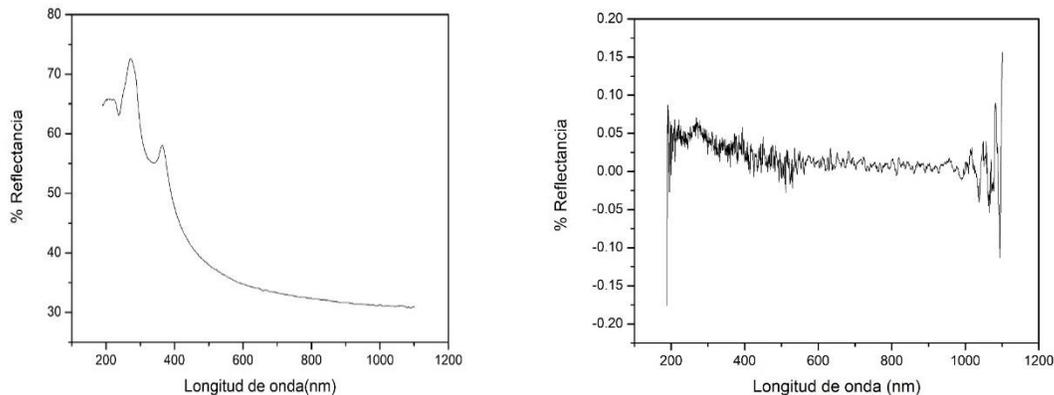


Fig. 31 Espectros de reflectancia de sustrato de silicio as grown (izquierda) y de silicio microtexturizado (derecha).

Haciéndose la caracterización en zonas variadas de las muestras, se observa, en la Fig. 32 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Fig. 32 la formación de una superficie piramidal, determinando después de varias pruebas y análisis, un tiempo base de

ataque de 30 minutos a una temperatura de 80°C, reduciendo, así, la reflectancia en todo el rango visible (Fig. 32).

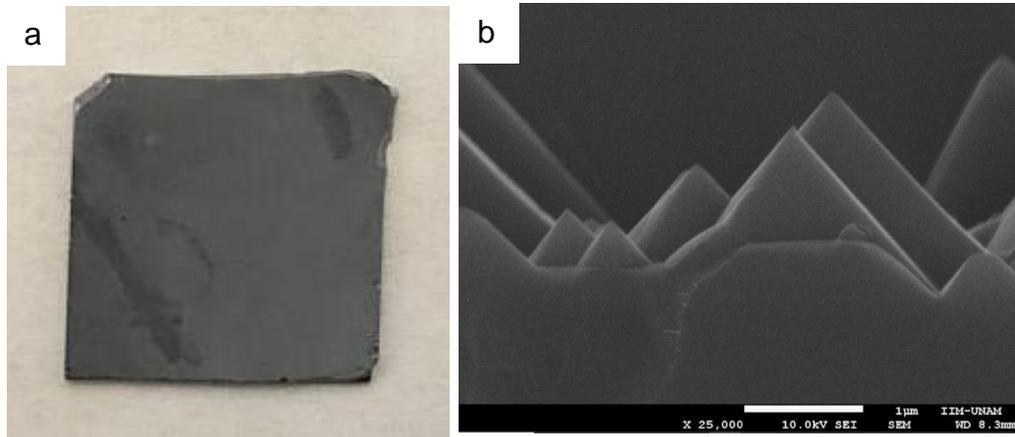


Fig. 32 ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

TEXTURIZADO NANOMÉTRICO (MACE)

Una vez optimizados los ataques micrométricos con base en procesos alcalinos, se comenzaron a optimizar los ataques nanométricos sobre las superficies de las pirámides basado en el proceso MACE de las siglas en ingles de Metal Assisted Chemical Etching. Se hicieron corridas distintas en las que se varió el metal utilizado como catalizador. En particular se utilizaron dos metales nobles el Au y la Ag. Para el caso de aquellas muestras donde se utilizó Ag, no hay evidencia notoria en la modificación de la forma de pirámides o sobre ataque. En contraparte, se observó una superficie con apariencia porosa y con respecto a las primeras pruebas, se observa que ésta se ve modificada drásticamente con el incremento en el depósito del metal. En la Fig. 33 se puede observar la apariencia final de los sustratos después de ser sometidos al proceso MACE.



Fig. 33 Muestra sometida a texturizado mediante el proceso MACE

El cambio en el aspecto de las pirámides en Fig. 34 se puede entender el mecanismo de crecimiento del catalizador. Por la estructura y los ambientes inertes durante el depósito, el crecimiento puede ser regido por el mecanismo Volmer-Weber⁷³, que consiste en pequeñas aglomeraciones, separadas entre sí y que se van uniendo conforme va llegando el material a la superficie.

Puesto que a 1 nm, no puede definirse formalmente como “película”, los espacios en donde está expuesta la superficie del silicio son puntos de acceso de los reactivos que inician el proceso de texturizado. Aunado a esto, el tiempo de residencia de los reactantes en la interfaz metal/Si, principalmente H_2O_2 , interviene en la relación de aspecto en los poros generados.

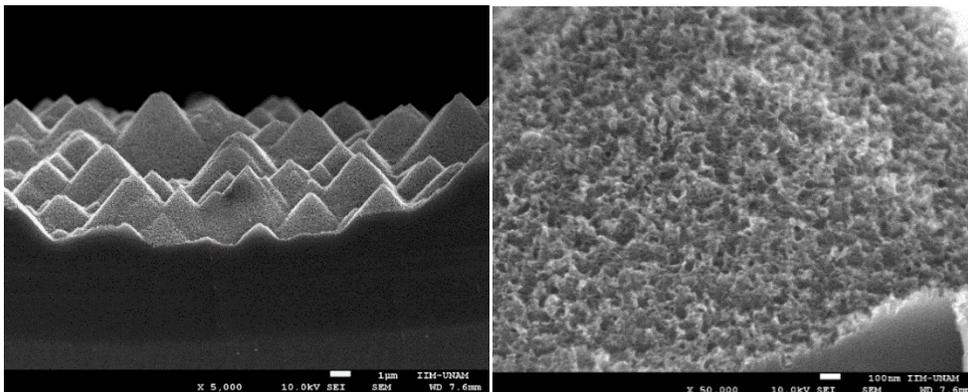


Fig. 34 Micrografía SEM de muestra texturizada con Ag. Vista en ángulo de la superficie de silicio (izquierda). Textura resultante sobre las pirámides (derecha)

Para el caso de Ag, (Fig. 34), se observa que la estructura final tiene una estructura tipo coralina, que es igual para todas las pirámides sin que estas sean afectadas.

La Fig. 36, muestran el resultado de utilizar Au como material catalizador. Las pirámides aparentan una superficie menos porosa que las de Ag, generándose nanobarras. En algunas zonas, además, se observa pirámides dañadas, que se pueden atribuir al corte de la muestra (clivado), para obtener la micrografía.

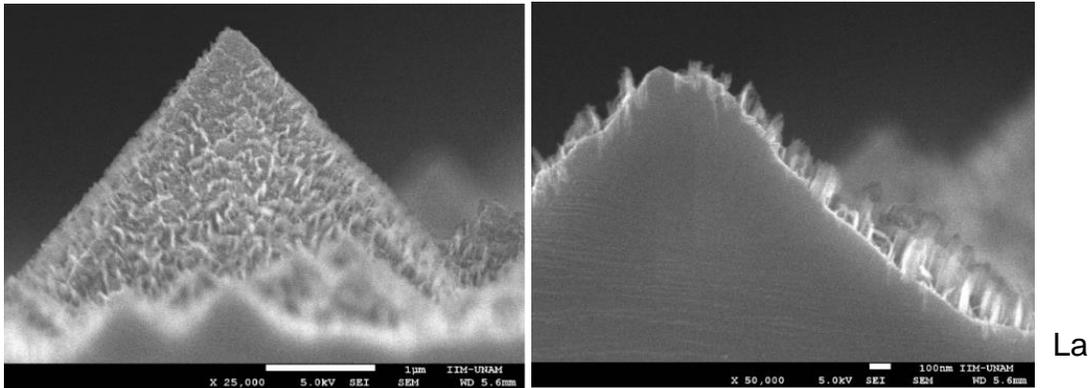


Fig. 35 Micrografía SEM de muestra texturizada con Au. Vista en ángulo de la superficie de silicio (derecha). Textura resultante sobre las pirámides (izquierda)

estructura resultante en ambos casos puede explicarse a partir del modo en que cada uno de estos se depositan. El depósito de Au consiste generalmente en partículas densas, siendo las nano islas más grandes separadas por unas más pequeñas. El conformar nano islas relativamente compactas y sin estar conectadas, da lugar a la posibilidad de formar poros definidos y separados entre sí⁷⁴.

En contraparte, el depósito de Ag genera nano islas que están entrelazadas entre sí, haciendo que también se generen espacios vacíos aun dentro de la isla, haciendo la estructura tipo coral⁷⁵. Los poros que se forman parecen ser menos definidos y con mayor rugosidad que los generados por el Au⁷⁶.

Dado que el ataque por el H_2O_2 se da a través de la interfaz Si/Au, y considerando el empaquetamiento o densidad de las partículas de oro, se esperaría que el ataque fuera con una estructura definida y homogeneidad en los poros generados. Acerca de Ag, la disminución en el empaquetamiento así como su entrelazado, el H_2O_2 podría entrar más fácilmente a través de la Ag y su ataque sería más agresivo. Como consecuencia, el ataque de Ag genera una superficie más amorfa en cuanto a tamaño y profundidad de refiere. La estructura tipo coralina puede

observarse más profunda y con diversos relieves en las pirámides. La fig. 37 muestra cómo es que varió la reflectancia a consecuencia del texturizado nanométrico (MACE).

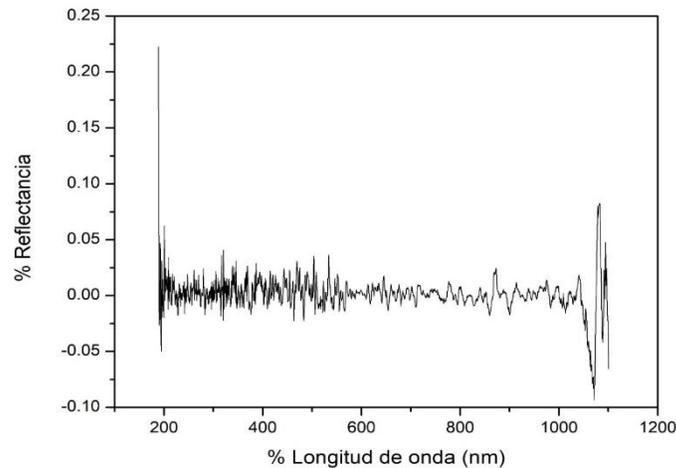


Fig. 36 Espectro de reflectancia de un silicio con texturizado nanométrico.

JUNTURA P-N

Concentración del precursor dopante H_3PO_4 , temperatura, tiempo y concentración de O_2 son los principales parámetros para controlar el proceso de difusión de P en la oblea de silicio utilizada como sustrato. La concentración de precursor y temperatura son los que tienen mayor efecto durante los procesos de difusión. Tal efecto es más tangible al conocer inicialmente los datos que gobiernan en las propiedades de las obleas de partida que se utilizaron. A diferencia de las obleas que se utilizan más comúnmente en la fabricación de las celdas solares de silicio cristalino (tipo p con orientación (100) y resistividad de 0.5 a 1 ohm-cm), las muestras desarrolladas en este proyecto constan de distintos valores de resistividad entre 5 y 10 ohm-cm. El punto de partida es conocer la resistividad de las obleas que se utilizaron. Mediante la técnica de 4 puntas, es posible calcular este valor mediante la ecuación siguiente:

$$\rho = 4.53 \frac{V}{I} = \left[\frac{\text{ohm}}{\blacksquare} \right] \text{ Ec. 27}$$

A lo anterior se conoce como resistencia laminar y es dado en ohm por cuadro. Si ese valor se multiplica por el espesor de la oblea o el esperado que tenga el emisor difundido se puede calcular la resistividad de la capa difundida y de la oblea de partida. Con ayuda de las curvas de Irvin mostradas anteriormente en el capítulo de teoría, se puede estimar la concentración de fósforo en la superficie de la celda solar o la de boro en el sustrato de partida. Los valores obtenidos al analizar las obleas utilizadas como sustratos se muestran a continuación, junto con los valores de resistividad

Datos de oblea antes de proceso				
Voltaje (mV)	Corriente (mA)	ρ (Ω/\blacksquare)	Espesor (μm)	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
111.6	3	168.516	380	6.4
110.8	3	167.308	380	6.3
112.1	3	253.9065	380	9.6

Tabla 2 resistividad de las muestras a utilizar como sustratos

Los parámetros utilizados durante el proceso de formación de la juntura, que se presentan durante el tiempo de difusión a alta temperatura, dan lugar a la generación de silicatos basados en fósforo (PSG). La generación de dicho PSG es clave en la formación de la juntura, puesto que sirve como fuente infinita de fósforo y de barrera de difusión del fósforo hacia el ambiente, favoreciendo su incorporación en la matriz de silicio. En contraparte, quizás la ausencia de PSG incrementa la probabilidad de migración de P en fase vapor. Finalizando el tiempo de difusión, se observó que el tubo del horno contiene una solución viscosa ácida (medido con papel pH). Esto es posible que se genere durante el momento de introducir las muestras hacia el centro del horno, así como el P que no participó en la generación de PSG.

Después de fabricar la juntura, se tomaron valores de corriente y voltaje, mediante la técnica de 4 puntas, sobre la superficie con el PSG y después de remover la superficie con una solución de HF al 10% y un enjuague con abundante agua desionizada. Se espera tener mayores valores de resistencia laminar al medir sobre el vidrio (PSG) y muy bajos valores de resistencia laminar si la difusión del fósforo ocurrió de manera exitosa. A continuación en la tabla 2 se muestran los valores obtenidos de resistencia laminar antes y después de ser eliminado el PSG.

Antes remoción PSG			Después remoción PSG		
Voltaje (mV)	Corriente (mA)	(Ω/\blacksquare)	Voltaje	Corriente	(Ω/\blacksquare)
84	4		12.43	4	0.05
85.1	4		15.60	4	0.63
78	4		15.15	4	0.62

Tabla 3 Valores de Corriente/Voltaje obtenidas de las muestras antes y después de difusión

Se encontró que antes de remover el PSG se muestran valores de resistencia laminar más elevados, debido a un comportamiento semi-aislante puesto que el recubrimiento es similar a la composición de vidrio conductor. Se tomaron medidas en varias zonas para confirmar que se tuviera el mismo rango de resistencia laminar. Es importante resaltar que, las muestras que mostraron mayor PSG en su superficie después de la difusión, constan de menor resistencia laminar que aquellas que lo contienen en menor cantidad. Este comportamiento puede ser atribuido a una menor incorporación de átomos foráneos donadores en la red.

Después de tomar lectura de voltaje y corriente en las muestras posteriormente de remover PSG, se obtuvieron micrografías de las muestras (Fig. 38). Se observa variación en la apariencia de las pirámides. Durante el proceso de difusión, también se da lugar a la oxidación de las pirámides. Considerando que la superficie ya no tiene la misma área expuesta, y parte de las pirámides se

oxidaron más en una región que en otra el resultado del ataque superficial en solución de HF al 10 %, provoca un ataque adicional a manera de deformar la superficie.

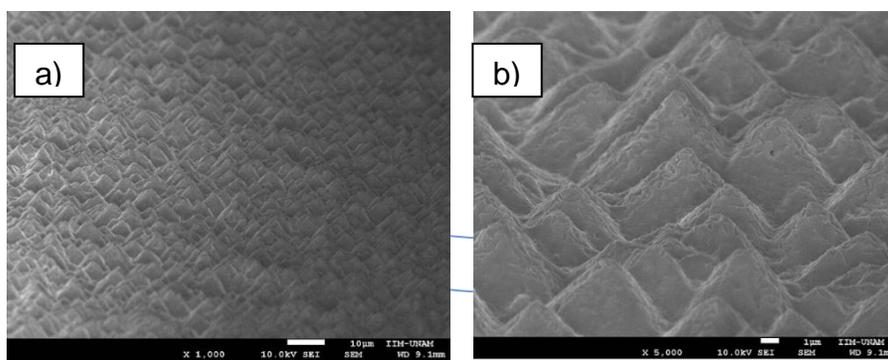
En la tabla siguiente se muestran los valores de resistividad de las muestras más representativas del proceso de difusión. La reducción en resistividad es a consecuencia de la incorporación de átomos de fósforo dentro de la matriz de silicio. Mediante la técnica SIMS (no mostrado aquí), se tuvo un perfil que alcanza una profundidad máxima de 400 nm o sea del orden de una media micra que es lo acostumbrado en este tipo de dispositivo. Asimismo, se obtiene la concentración de los átomos donadores N_D consultando la curva de Irvin, a partir de los datos de voltaje y corriente obtenidos. Así, se obtiene:

	ρ [ohm-cm]	Concentración de impurezas N_D (cm^{-3})
M1	5×10^{-4}	1×10^{20}
M2	8×10^{-4}	9×10^{19}
M3	8×10^{-4}	9×10^{19}

Tabla 4 Resistividad de muestras después de la difusión

Modificación superficial debido a difusión

Para decidir el orden en que se debe hacer la difusión y el ataque nanométrico, fue necesario conocer qué efecto tendría la exposición de las muestras a la temperatura y a la actividad de la solución ácida en la superficie. Se hicieron experimentos adicionales para evaluar si el ataque nanométrico es efectivo antes o después de difusión.



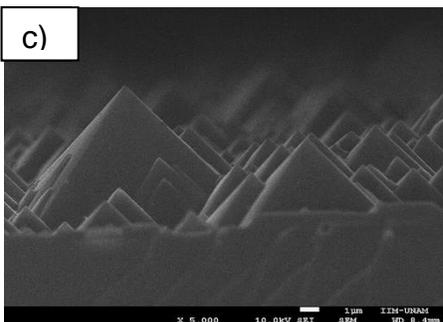


Fig. 37 Comparativa de superficies antes y después de difusión. a) Vista de superficie después de difusión, b) Acercamiento de a). c) Texturizado antes de difusión. d) Acercamiento de c).

La evidencia que se obtuvo, y que se presentan en los siguientes párrafos e imágenes, nos da a plantear la siguiente lógica; una superficie pulida de silicio, que se conforma de enlaces covalentes en el bulto y enlaces sueltos en la superficie que reciben oxígeno a fin de crear el óxido nativo, la exposición al HF que se encarga de removerlo, se considera un ataque homogéneo. El ataque micrométrico se da en planos específicos dando la superficie en forma (en este caso), piramidal, con enlaces covalentes que la conforman. A efecto del texturizado, se incrementa la concentración de enlaces débiles y rugosidad en la superficie del silicio, tal como se muestra en la Fig. 37 c y d. La superficie en este paso, sufre un debilitamiento que puede ser modificada, trascendiendo a una fase de recristalización. Para el caso de ser expuesta a HF, la textura en la superficie de las pirámides puede erosionarse de manera excesiva y no homogénea sobre y a través de los poros probablemente generados dando una apariencia con distinta coloración en la superficie.

En otro caso, en donde se observa una textura piramidal no definida, ambos con cierta concentración de poros, la generación de óxido mientras se introduce al horno y durante la difusión, se da a través de la longitud y dentro de los nanohilos,

y dentro de la estructura tipo coral, y que al removerse este, derrumbaría los nanohilos y erosionaría la estructura porosa de los corales, reduciendo en ambos casos la rugosidad. Esta teoría se confirma al ver el resultado de superficies con estructura de nanohilos con ataque nanométrico con limpieza de HF.

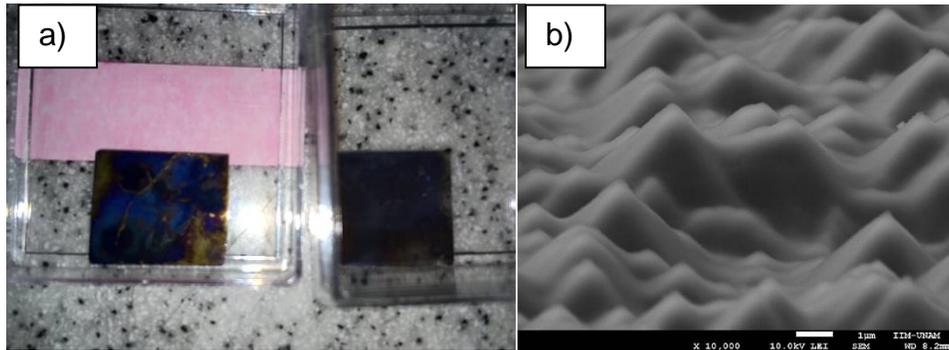


Fig. 38 a) Coloración del silicio sometido a sobreataque b) Micrografía de silicio sobre atacado.

En la Fig. 38 se observa que además de perderse los nanohilos, se observa una acumulación de materia entre las pirámides, que no se observaba antes de la difusión, que puede dar lugar incorporación excesiva de fósforo y que puede estar relativamente puro o disuelto en PSG.

Después de la difusión se ve el efecto del ataque nanométrico, observado en las Fig. 39. Es importante mencionar que los ataques micro y nanométrico no mostraron alterar la resistividad superficial.

Para complementar el efecto que tiene la difusión, se hicieron pruebas de ataque nanométrico después de este. No se observa algún efecto que se imponga al ataque por la técnica MACE y es independiente del metal catalizador que se utilice. Con esto, se establece que el ataque nanométrico debe hacerse después del proceso de difusión

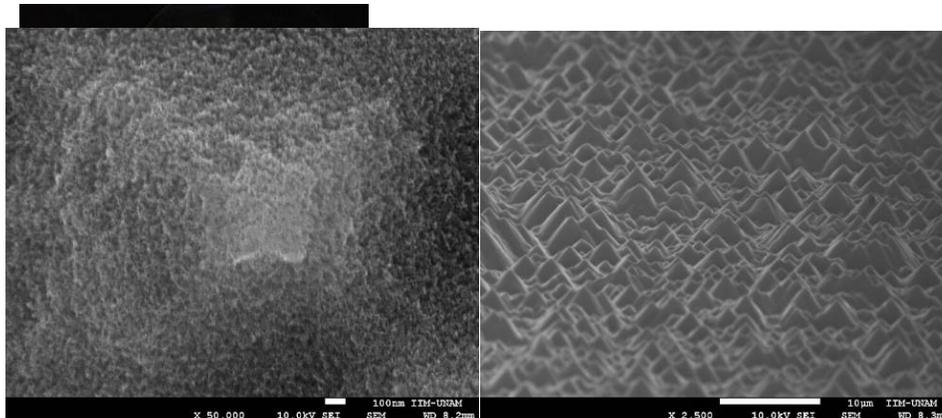


Fig. 39. La aparición del ataque nanométrico también se ve efectivo después de la difusión

Defectos superficiales

En una superficie tan grande como la que puede llegar a tener el *bSi* se tiene una enorme cantidad de defectos que pueden venir de los procesos que involucran el ataque superficial. El oxígeno es la impureza más importante y es absorbida pocos minutos después de exponerse la muestra al ambiente²⁹. A consecuencia de la oxidación, el *bSi* adquiere propiedades luminiscentes con energía que oscila en el intervalo de 600-700 nm de longitud de onda. En la FIG. 40, se observa la luminiscencia obtenida en las muestras de *bSi* recién sintetizadas, con superficie en donde puede presentarse enlaces de tipo SiO_xN_y . Los sitios que se inducen dentro del bandgap del silicio, evitan que los portadores que pueden fotogenerarse logren alcanzar la banda de conducción y que en consecuencia, se logren extraerse.

a)

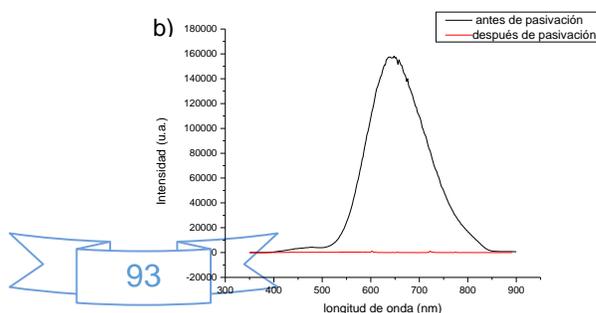


Fig. 40 a) Respuesta luminiscente de las muestras recién sintetizadas de b-Si. b), espectro de emisión de las muestras b-Si antes de la pasivación (negro) y después de la pasivación (rojo)

La exposición de las muestras a ambientes de plasma trae como consecuencia la eliminación de luminiscencia (quenching) en el silicio. Para el caso del uso de H_2 , da inicio a la generación de enlaces estables de tipo Si-H, mientras que ante la exposición de plasma de amoníaco, se generan enlaces de tipo Si-NH. En ambos casos, su energía de enlace es químicamente más estable que aquellos asociados con la oxidación superficial.

Dado lo anterior, las propiedades ópticas y morfológicas que afectarían a la implementación del b-Si como superficie en una celda solar, pueden soslayarse que marca. Los esquemas de pasivación establecidos en los procesos de plasma eliminan la oxidación y la energía que antes era emitida, ahora se absorberá dentro del silicio oscuro y podrá modificar la concentración de portadores fotogenerados.

CARACTERIZACION DE CELDAS

Considerando la gráfica mostrada en la Fig. 41, las curvas IV en oscura (negra) e iluminada (verde), antes del proceso de pasivación (celda sin texturizado), es posible conocer las resistencias y factor de llenado intrínseca. Para el caso de I_{sc} , en donde $V=0$, se tiene un valor de 29 mA. Similarmente, el valor de V_{oc} ($I=0$), tiene un valor de 517 mV.

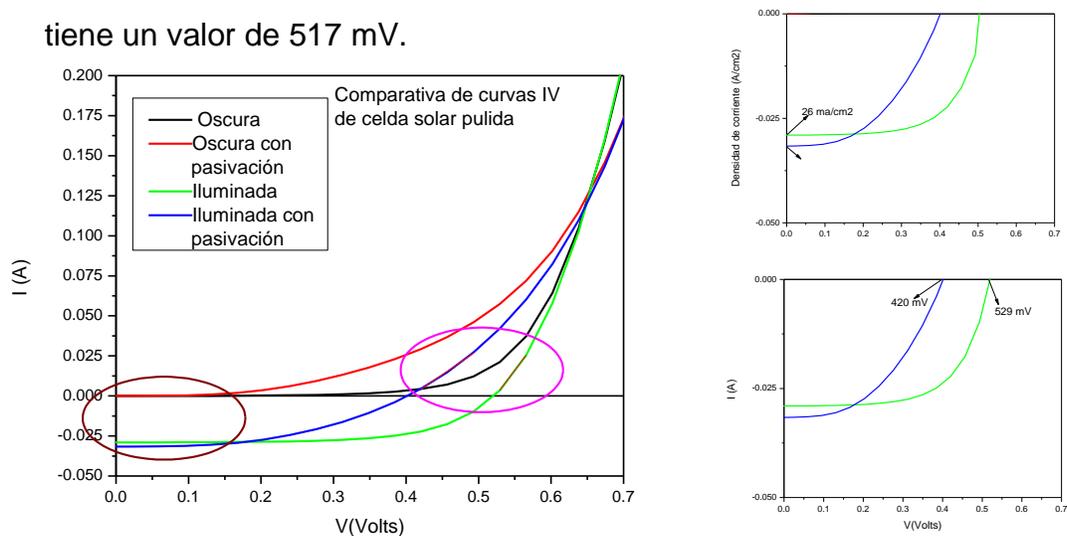


Fig. 41 Comparación de curvas I-V antes y después de pasivación celda pulida

Al hacer acercamientos en las secciones de I_{sc} y de V_{oc} , se aprecian los cambios después de la pasivación de las muestras con amoníaco. Antes de la pasivación, se observa como en la sección de V_{oc} se traslapan las curvas de oscura e iluminada, dando a pensar que la resistencia en serie no se ve afectada antes y después de la excitación solar. Tal comportamiento se aprecia también en el caso de la curva en oscura antes y después de ser pasivado el dispositivo, en la sección de I_{sc} ; aunque si existe un cambio notorio en el valor de la pendiente.

A pesar de disminuir el factor de llenado producido en las muestras, como se aprecia en la Fig. 41, después del tratamiento con plasma se nota un incremento de I_{sc} tomando valores de 32 mA, mientras que para el caso de V_{oc} , disminuyó a 400 mV lo cual puede ser debido a efectos de micro cortocircuitos y fugas producidas por efectos del tratamiento en plasma.

Para calcular las resistencias en las muestras, se obtiene la pendiente en la región de I_{sc} y V_{oc} de cada curva. Así, al obtener el inverso de éstas, se obtiene la resistencia en serie y en paralelo, antes y después de que la celda se exponga al

simulador solar (Fig. 41). Los valores de las resistencias se resumen en la siguiente tabla.

Celda solar pulida	R serie (Ω)	R paralelo (Ω)
Oscura	0.69	2500
Oscura Pasivada	0.41	2487.56
Iluminada	0.72	1754
Iluminada Pasivada	0.42	303

Tabla 5 Resistencia en serie y en paralelo de diferentes sustratos

Además de haber hecho experimentos utilizando amoniaco como precursor para la pasivación de las celdas, también se hicieron experimentos ocupando hidrógeno (H_2) como pasivante superficial. El efecto de la pasivación de ambos reactantes se comparó a través de la caracterización de las celdas, obteniendo sus curvas IV, como se muestra en la Fig. 42.

El comportamiento de las celdas antes de la pasivación es muy similar, incluso se obtiene el mismo valor de densidad de corriente de saturación $J_0 = 4.09 \times 10^{-6}$, para ambos gráficos. Por otra parte, se observó que las celdas pasivadas con hidrógeno tenían una disminución en el factor de llenado en comparación con las celdas pasivadas con amoniaco. En el gráfico de la curva IV con tratamiento en plasma de hidrógeno se observaba casi una línea recta tanto al realizar el experimento en oscuridad como en iluminación.

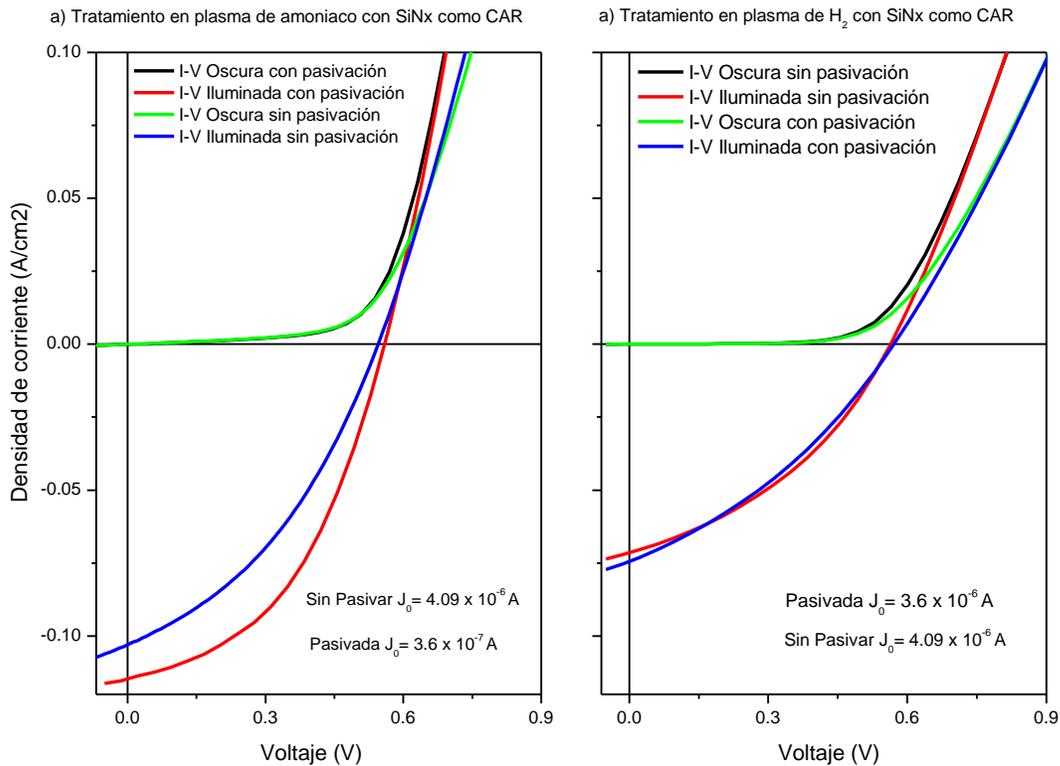


Fig. 42 Curvas IV de muestras con pasivación de amoniaco e hidrógeno.

La disminución en el factor de llenado en una curva IV depende principalmente de la I_{sc} y el V_{oc} , parámetros que se ven afectados a su vez por la resistencia en serie y en paralelo. La resistencia en serie produce una disminución en la I_{sc} y la resistencia en paralelo produce una disminución en el V_{oc} . Ambas alteraciones originan la pérdida de cuadratura y la posible linealización de una curva IV

La diferencia entre las gráficas se atribuye a la interacción de los compuestos formados por el precursor del tratamiento de plasma con los átomos en la superficie del sustrato. Para el caso del amoniaco la formación de aminas (N-H) sobre la superficie de la celda genera enlaces más estables a comparación de la formación de los enlaces Si-H generados por el tratamiento con hidrógeno, pues estos pueden exodifundirse, dejando enlaces sueltos y favoreciendo

recombinaciones en la superficie de la celda, lo que genera resistencia en serie y una disminución en el factor de llenado.

De las muestras realizadas con texturizado superficial, se obtuvieron las curvas IV de la muestra más representativa de los experimentos realizados con área de 1 cm² en oscura e iluminada; ver la FIG. 43

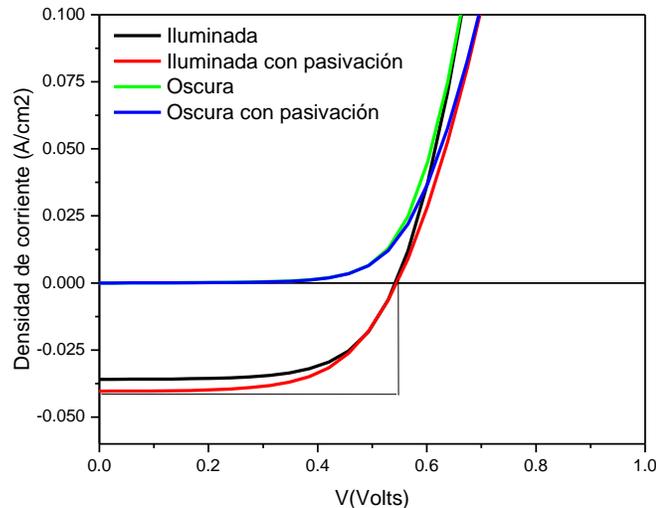


Fig. 43 Curvas IV representativas de muestras realizadas y pasivadas con amoniaco.

En la FIG. 43, se tienen las curvas de oscura e iluminada antes y después de la pasivación con amoniaco. El comportamiento de la curva I-V en oscura antes y después de la pasivación es muy similar. Esto abre la posibilidad que el proceso no modifica las características de la celda solar en oscura en cuanto a resistencias serie y paralelo. Es importante notar un aumento importante en la I_{sc} después de la pasivación con amoniaco y un ligero incremento en el V_{oc} para las muestras pasivadas. Lo anterior apunta que el texturizado superficial incrementó fuertemente el atrapamiento de los fotones mejorando en más de 10 mA la corriente de corto circuito. También se puede observar un mejoramiento en el factor de llenado que se debe a la disminución de la velocidad de recombinación

superficial y la disminución de la corriente inversa de saturación, mismo que se ve reflejado en un ligero incremento de la resistencia paralelo.

El efecto que tiene los mecanismos involucrados debido a la presencia del plasma, no muestra un efecto benéfico o perjudicial ante la resistencia superficial (resistencia laminar parte importante de la resistencia en serie total del dispositivo), puesto que pudo verse afectado incluso ante una posible erosión del contacto metálico que fuera contaminante en la superficie, incluyendo también la posibilidad de que no modificó estructural o químicamente la superficie del metal que ocasionaría oxidación o incorporación de algún contaminante por exponerse al ambiente después del proceso de tratamiento en plasma de amoniaco.

Con las curvas IV de las celdas expuestas al simulador solar, se tiene que en las muestras se tiene efecto fotovoltaico; en la siguiente tabla se muestra la corriente de corto circuito así como el voltaje de circuito abierto.

Muestra con texturizado	Rseries (Ω/cm^2)	Rparalelo (Ω/cm^2)
	Derecha	Derecha
Oscura	0.46	1642.03
oscura pasivada	0.82	1642.03
iluminada	0.45	666.673
iluminada pasivada	0.81	555.56

Tabla 6 Resistencia de celdas en serie y en paralelo obtenidas de la Curva IV

Se tiene que las resistencias en serie de ambas muestras incrementaron. La Resistencia en Serie (R_s) está conformada por la resistencia en las interfaces dentro de material, resistencia en la superficie (laminar) y resistencia de los metales.

Las resistencias en paralelo (R_{sh}), se mantuvieron prácticamente constantes en el caso de las curvas en oscura, mientras que, en iluminada disminuyeron antes y después de la pasivación. Además, el valor de R_{sh} depende de la corriente de

saturación dentro del dispositivo, de modo que la alteración que éste tenga ante el fenómeno de iluminación o de generación de defectos, se verá reflejado directamente proporcional a la R_{sh} .

Los defectos durante la colección funcionarán como trampas para la corriente fotogenerada, lo que disminuirá el factor de llenado de la celda y por tanto, su eficiencia^{77,78,79}.

Con la Fig. 44, es posible obtener valores que darán el efecto de la pasivación sobre la eficiencia de las celdas realizadas. El cómo se tomaron los datos de la celda con superficie pulida y texturizada se muestra en la siguiente figura y se explicará a continuación

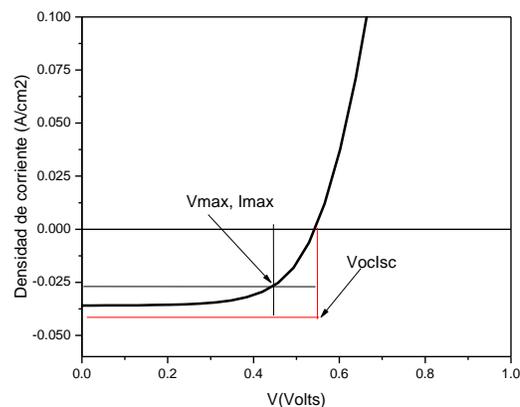


Fig. 44 Curva IV Ejemplo de la obtención de datos.

Basándonos en una curva IV como representación, se observa en la Fig. 44 líneas de 2 colores; negro y rojo. Con las líneas negras, se obtiene el voltaje (V_{mp}) y corriente (I_{mp}) máximos, que es la potencia máxima que daría la celda solar durante funcionamiento. Por otra parte, trazando las líneas como se hace con la línea roja, se obtiene el voltaje de circuito abierto V_{oc} y corriente de corto circuito I_{sc} . Ya con estos datos obtenidos, es posible obtener la eficiencia mediante las ecuaciones:

$$P_{max} = V_{oc} I_{sc} FF \quad \text{EC. 28}$$

En el que el factor de llenado, o FF, es la relación de la potencia máxima que puede dar la celda solar con respecto la obtenida utilizando el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito:

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad \text{Ec. 29}$$

De esta manera, la eficiencia está dada por:

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \quad \text{Ec. 30}$$

Los datos obtenidos de las celdas en cuestión, se tiene:

Celda texturizada sin pasivación		Celda con pasivación
V_{mp} (mV)	375	380
I_{mp} (mA)	31	35
V_{oc} (mV)	531	547
I_{sc} (mA)	35	40

Tabla 7 Comparación de la celda pasivada y sin pasivar

La concentración de defectos en la superficie de las celdas es susceptible a las condiciones y reactantes. La influencia de la difusión de P y el medio ácido pueden ser los más agresivos. La acumulación de fósforo en la superficie de la celda podría generar centros de carga que actúan como sitios de recombinación⁸⁰. La dificultad de remover completamente el PSG y su acumulación en zonas como lo puede ser en los espacios entre las pirámides sería influencia de producir zonas aislantes.

Conforme se incrementa el tiempo de ataque en HF para remover el PSG por completo inducirá a su vez un ataque que no sería precisamente homogéneo y en consecuencia, afectaría el V_{oc} .

La reducción de V_{oc} “liberaría” la trayectoria de los portadores fotogenerados hacia los contactos, y representaría una superficie químicamente más estable, tal como

se observa en la TABLA 7, después de la pasivación. Similarmente, se muestra una reducción de V_{mp} hasta menos de 400 mV.

A pesar de la disminución considerable del voltaje, se observa un aumento después de pasivar la superficie, pero no así a más de 5 mV. La incorporación de radicales generados por el plasma, estabilizan los defectos por la presencia de enlaces más fuertes, haciendo menos posible la activación de defectos durante el tiempo de operación. No está demás mencionar que por la punta de los electrodos que se utilizan para la caracterización por 4 puntas, puede verse afectada tanto la muestra pulida como la muestra texturizada.

La variación de los portadores que se colectan se ve afectado por las resistencias parásitas, tanto por cambios abruptos por interfaces, resistencias en contactos así como en las resistencias laminares. A efecto de la pasivación, se observa también el incremento de los valores de corriente. Es importante mencionar que la pasivación por el plasma influye en la desactivación de defectos y, en cuyo caso, podría reducir los defectos que están en los contactos, mas no en las superficies abruptas de la celda.

Comparando los valores de voltaje y corriente de la muestra texturizada, con aquella pulida, se observa solamente incremento en R_s y R_p en oscura. La incorporación de defectos en esta celda puede atribuirse a la presencia de argón que se inyecta para acoplar el plasma.

Como se aprecia en la fig de arriba, es posible obtener los valores máximos de V_{oc} , factor de llenado y la eficiencia máxima. Con esto, es posible comparar la eficiencia que se logró con los datos reales.

La participación del argón en el caso de crecimiento de materiales, consiste en bombardear la superficie para crear sitios de recombinación o bien, para la remoción de óxido nativo en obleas de silicio. Esto se relaciona en la superficie pulida y texturizada a modo de justificar que la concentración de defectos se haga presente y además se incremente, influyendo en un incremento notorio en el factor de llenado.

Hasta el momento, se visto que la variación en la corriente y voltaje se ven influenciados de igual manera proporcional por el efecto de la pasivación, beneficiándose en cuanto a la estabilidad de la celda solar tanto en la absorción de luz y una disminución evidente en ambos tipos de resistencias. El incremento de la corriente es a su vez el resultado de la luz absorbida. Pero, ¿Qué energía tienen los fotones que en realidad participan en la generación de portadores?.

La respuesta puede aclararse al obtener la respuesta espectral de las muestras (EQE). Las variaciones benéficas mencionadas anteriormente tienen un impacto importante sobre EQE, con resultado que se evidencia en la Fig. 45

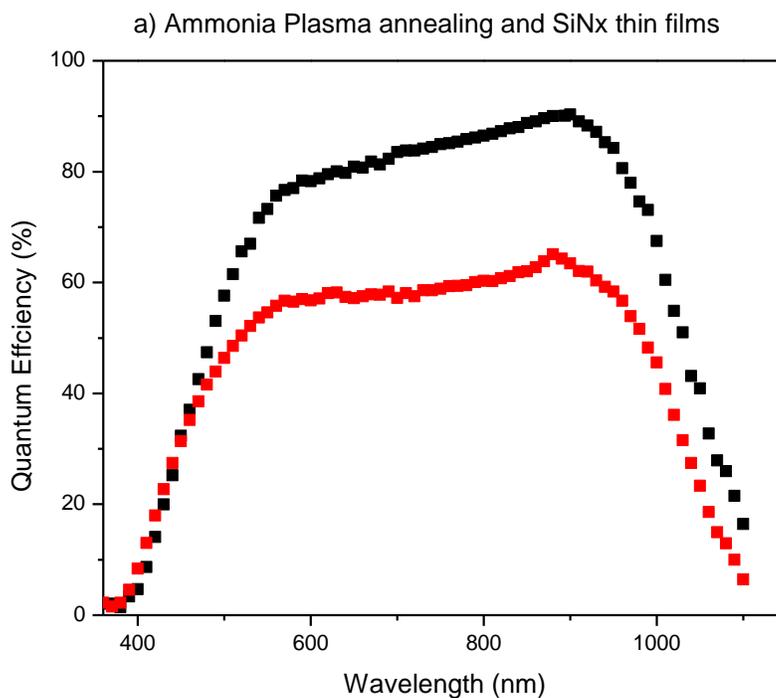


Fig. 45 Eficiencia cuántica externa antes (rojo) y después (negro) de la pasivación. Además de observarse un aumento que va desde 60% hasta por encima del 80%, también se ve modificada la forma de la gráfica.

El notable incremento en la eficiencia cuántica externa de la celda solar, misma que es proporcional en la forma que se presenta antes de la pasivación. El efecto de la pasivación sobre el comportamiento de las celdas que se hicieron, se ve

reflejado en el incremento rebasando a más del 80% por todo el espectro visible del espectro. Además, a bajas longitudes de onda (azul), se nota una ligera disminución de portadores fotogenerados. Posiblemente esto se da por defectos que se generarían a causa del bombardeo iónico producido por el argón durante el plasma.

Aún así manteniendo la forma de la gráfica, se ve un mayor incremento en la región infrarroja del espectro, mejorando así la colección de fotones que absorbe preferentemente las celdas solares de silicio. La disminución de defectos por el plasma a las condiciones que se establecieron, favoreció la respuesta espectral de la celda solar con superficie texturizada.

La probabilidad que se activen nuevamente los defectos que se removieron por el plasma después de un tiempo persiste. Los enlaces que se generaron fueron principalmente Si-Si, Si-Cl y Si-N, cada uno con energías de formación de 226, 391 y 335 KJ/mol. Para el caso de los enlaces Si-Si, consta de una mayor estabilidad. Para el caso de los enlaces de Si-Cl es más probable que reaccionen ante el ambiente, generando enlaces más estables como Si-O.

Los enlaces que pueden generarse con el tiempo corresponden a aquellos con oxígeno. De entre varias técnicas cualitativas utilizadas es la luminiscencia. Los defectos inducidos en el silicio tienen una respuesta luminiscente bastante estudiada y reportada. Para el caso de procesos de crecimiento, se ha reportado por el mismo grupo de trabajo, que la luminiscencia se hace presente después de estar expuestas las muestras al ambiente en un tiempo variable. Para nuestro caso no se observó respuesta luminiscente en las celdas fabricadas.

Eficiencia de celdas

Como es que se relacionan los datos anteriores?. La respuesta puede reducirse a obtener la eficiencia de las celdas que se fabricaron y ver el impacto definitivo al implementar la eficiencia de las celdas ante la celda de referencia y las celdas texturizadas. El resumen sobre la eficiencia de las celdas solares se observan en la tabla 8.

Es claro que para inferir la mejora de las celdas es necesario obtener la máxima eficiencia o cuáles son los valores máximos que estas pueden aportar. Los datos que se obtienen por 4 puntas, es posible obtener datos importantes. Por ejemplo, Voc suponiendo que la celda no contiene defectos, así como concentración de portadores que son fotogenerados. Estos datos son de importancia puesto que se puede conocer los valores máximos o ideales a los que podría aspirar las celdas. en la Fig. 46 se expone los máximos valores de Voc y eficiencia que se lograron en la celda pulida de referencia, los cuales se adquirieron mediante un equipo de caracterización marca SINTON. Para el caso de las celdas texturizadas micro y nanométricas, se reportan las gracias en el anexo 2 ubicado al final del presente documento. La eficiencia de cada celda se aprecian en la Tabla 8

En las curvas IV, expuestas en el Anexo 1. Se observa que la corriente de corto circuito es el parámetro que es modificado durante cada etapa del proceso. La celda pulida utilizada como referencia, tuvo un valor de 26 ma /cm², conforme se texturizó la superficie, se incrementa este valor hasta un valor de 35 ma/cm². Con la exposición de las muestras ante plasma de amoniaco, se obtuvo 42 ma/cm². Para el caso de Voc, se mantuvo en un valor cercano a 500 mV, inclusive después de la pasivación.

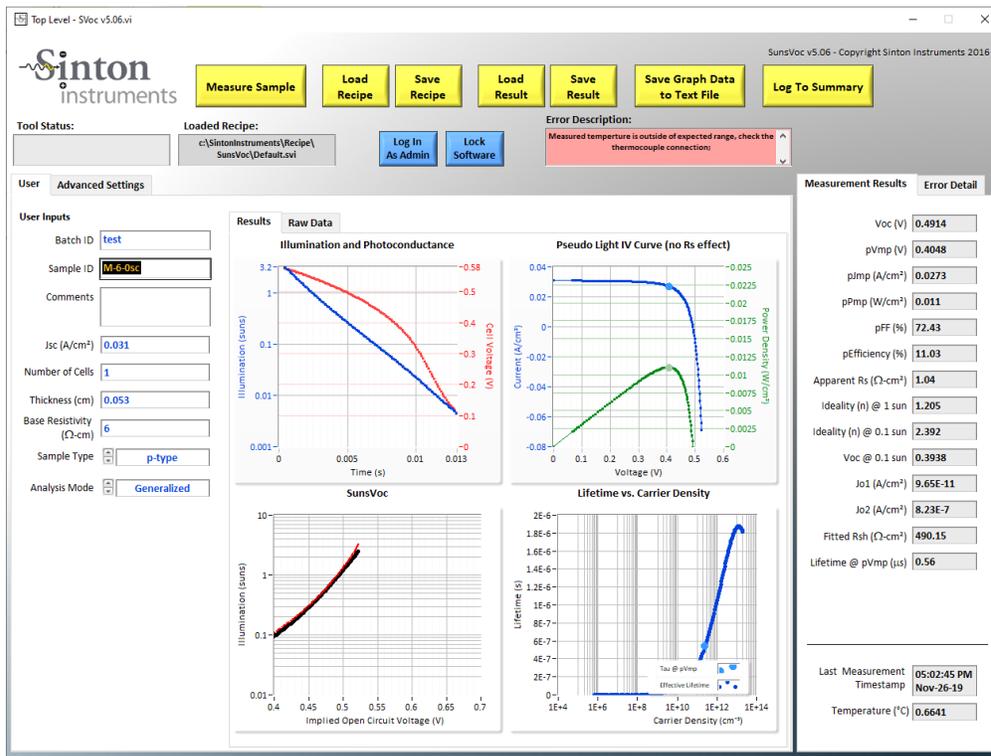


FIG. 46. Caracterización de las celdas mediante equipo SINTON.

Celda	Eficiencia real	Eficiencia ideal
Pulida	9.71715702	11.03
Texturizada	11.1314876	12.22
MACE	11.4588843	14.17
Pasivada	14.4431405	14.94

Tabla 8. Comparativa de eficiencia ideal y eficiencia teórica de celdas

La estabilidad en las interfaces de los distintos materiales, la estabilidad de cada uno de ellos, e incluso de los átomos que participan en la juntura PN, no están expuestos durante la pasivación, por lo que podría esperarse que el voltaje no se vea afectado de manera evidente.

La concentración de portadores que no se recombinan a través de la celda, se incrementa si los defectos localizados a través de toda la superficie del material se eliminan. El incremento en los portadores en el caso de las celdas conforme se avanza en el proceso de texturizado. Puesto que el área superficial se incrementa, en conjunto con la reducción de reflectancia cercana a cero, la concentración de fotones absorbidos también se incrementa. Por lo que el incremento de I_{sc} se da por el efecto de la pasivación superficial.

En la tabla 8 se comparan las eficiencias de las celdas. Se observa que hay ligero incremento en las celdas en los procesos de texturizado micrométrico manteniendo las condiciones de difusión constantes. Para el caso de la eficiencia real, se aprecia un incremento mayor después del proceso de pasivación, mientras que las eficiencias ideales se favorecen después del proceso MACE y pasivación.

Es importante mencionar que, para el caso de las eficiencias después de la pasivación son más similares que las anteriores, posiblemente a que el plasma removió en porcentaje mayor de defectos con respecto a las demás, mientras que la celda solamente con MACE tiene mayor diferencia, atribuyéndose tal efecto a la inducción no intencional de defectos por el texturizado. La diferencia de la celda con pasivación se puede deducir que fue posible alcanzar muy cercano la eficiencia máxima a adquirir. Además, la eficiencia obtenida después de MACE, la variación es notoria, posiblemente por los defectos que fueron inducidos, los cuales fueron removidos por los esquemas de pasivación que se propusieron

CONCLUSIONES

- Se establecieron parámetros para obtener superficies de silicio oscuro (bSi) para ser implementados en celdas solares, teniendo éstos estructura piramidal no nanoestructuras en la superficie, ante el uso de solución diluida de KOH.
- Se logró obtener mediante ataque alcalino, superficie con estructuras de tipo piramidal que van de 5 a 7 μm de altura. De acuerdo con las micrografías, no obtuvo en la superficie estructuras definidas.
- Con el precursor propuesto, se obtuvo una juntura tipo PN que funcionara como celda solar. Con los parámetros establecidos, se obtuvo una juntura tipo PN con un perfil de fósforo de 400 nm. el efecto de la juntura fue confirmada al ser ésta expuesta ante el simulador solar y obtener efecto fotovoltaico.
- Se encontraron los parámetros en los que se logró texturizado en pirámides ante el uso de Au (nanomuros), y la de Ag (coralina), no afectó en las propiedades ópticas ni en degradación de las muestras.
- Se obtuvo diferencia en las muestras después de exponerse a plasma de hidrógeno o amoniaco. De estos dos, se obtuvo un mayor incremento en el factor de llenado las aquellas expuestas ante amoniaco.
- Se obtuvieron valores por arriba de 35 mA/cm^2 en las celdas generadas, favoreciéndose aún más el valor de corriente fotogenerada por las condiciones que se establecieron para el acoplamiento del plasma para pasivación.
- Las condiciones que se establecieron como esquemas de pasivación impactaron benéficamente, incrementando la eficiencia de las celdas solares fabricadas. Las mejoras no fueron solamente en la absorción de luz, sino también en la generación de portadores fotogenerados.
- Las celdas pasivadas por el plasma de amoniaco, tuvieron eficiencia real muy cercana a la teórica

Referencias

1. Mohammad Bagher, A. Types of Solar Cells and Application. *Am. J. Opt. Photonics* **3**, 94 (2015).
2. Valdes-Barrón, M., Riveros-Rosas, D., Arancibia-Bulnes, C. A. & Bonifaz, R. The Solar Resource Assessment in Mexico: State of the Art. *Energy Procedia* **57**, 1299–1308 (2014).
3. Liu, D. *et al.* The Nature of Photocatalytic “Water Splitting” on Silicon Nanowires. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 2980–2985 (2015).
4. Bonilla, R. S. & Wilshaw, P. R. Stable field effect surface passivation of n-type Cz silicon. *Energy Procedia* **38**, 816–822 (2013).
5. Koynov, S., Brandt, M. S. & Stutzmann, M. Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 248–251 (2006).
6. Li, D. *et al.* Silicon nitride and intrinsic amorphous silicon double antireflection coatings for thin-film solar cells on foreign substrates. *Thin Solid Films* **583**, 25–33 (2015).
7. Ghosh, H., Mitra, S., Saha, H., Datta, S. K. & Banerjee, C. Argon plasma treatment of silicon nitride (SiN) for improved antireflection coating on c-Si solar cells. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **215**, 29–36 (2017).
8. Asad, M., Kowsari, M. & Sheikhi, M. H. Enhancement of nano-/microtextured crystalline silicon solar cells efficiency using hydrogen plasma surface treatment. *Optik (Stuttg)*. **126**, 5762–5766 (2015).
9. Barrio, R., González, N., Cárabe, J. & Gandía, J. J. Texturization of silicon wafers with Na₂CO₃ and Na₂CO₃/NaHCO₃ solutions for heterojunction solar-cell applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 1–9 (2013).
10. Alvi, P. a *et al.* a Study on Anisotropic Etching of (100) Silicon in Aqueous Koh Solution. *Interntional J. Chem. Sci.* **6**, 1168–1176 (2008).

11. Papet, P. *et al.* Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2319–2328 (2006).
12. Kim, D. S. *et al.* The Effects of Various Surface Texturing on Crystalline Silicon Solar Cell Efficiency. in *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)* 1022–1024 (2018).
doi:10.1109/PVSC.2018.8548300.
13. Fallahzad, P., Naderi, N., Eshraghi, M. J. & Massoudi, A. Optimization of Chemical Texturing of Silicon Wafers Using Different Concentrations of Sodium Hydroxide in Etching Solution. *Adv. Ceram. Prog.* **3**, 16–18 (2017).
14. Proust, J. *et al.* Chemical Alkaline Etching of Silicon Mie Particles. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1280–1286 (2015).
15. Zhang, J. *et al.* High-performance lithium-ion battery with nano-porous polycrystalline silicon particles as anode. *Electrochim. Acta* **208**, 174–179 (2016).
16. Yoo, J. S. *et al.* Black silicon layer formation for application in solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3085–3093 (2006).
17. Xia, Y., Liu, B., Liu, J., Shen, Z. & Li, C. A novel method to produce black silicon for solar cells. *Sol. Energy* **85**, 1574–1578 (2011).
18. Zaidi, S. H., Ruby, D. S. & Gee, J. M. Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells. *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 1200–1206 (2001).
19. Semenenko, M. O. *et al.* Effect of Plasma, RF, and RIE Treatments on Properties of Double-Sided High Voltage Solar Cells with Vertically Aligned p-n Junctions. *Int. J. Photoenergy* **2016**, (2016).
20. GREEN, M. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 40). *Ieee Trans Fuzzy Syst* **20**, 1114–1129 (2012).

21. Sai, H. (齋均), Matsui, T. (松井卓矢) & Matsubara, K. (松原浩司). Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 183506 (2016).
22. Yoo, J., Yu, G. & Yi, J. Black surface structures for crystalline silicon solar cells. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **159–160**, 333–337 (2009).
23. Kato, S. *et al.* Optical assessment of silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1–6 (2013).
24. Macdonald, D. H. *et al.* Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells. *Sol. Energy* **76**, 277–283 (2004).
25. Pincik, E. *et al.* About the optical properties of oxidized black silicon structures. *Appl. Surf. Sci.* **395**, 185–194 (2017).
26. Koynov, S., Brandt, M. S. & Stutzmann, M. Black multi-crystalline silicon solar cells. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **1**, (2007).
27. Lv, J., Zhang, T., Zhang, P., Zhao, Y. & Li, S. Review Application of Nanostructured Black Silicon. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, (2018).
28. McSweeney, W., Geaney, H. & O'Dwyer, C. Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes. *Nano Res.* **8**, 1395–1442 (2015).
29. Serpenguzel, A. Luminescence of black silicon. *J. Nanophotonics* **2**, 021770 (2008).
30. Dai, X. *et al.* The influence of surface structure on diffusion and passivation in multicrystalline silicon solar cells textured by metal assisted chemical etching (MACE) method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **186**, 42–49 (2018).
31. Chern, W. *et al.* Nonlithographic patterning and metal-assisted chemical etching for manufacturing of tunable light-emitting silicon nanowire arrays. *Nano Lett.* **10**, 1582–1588 (2010).

32. Lai, C. Q., Cheng, H., Choi, W. K. & Thompson, C. V. Mechanics of catalyst motion during metal assisted chemical etching of silicon. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20802–20809 (2013).
33. Li, X. Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of characteristics and applications in photovoltaics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 71–81 (2012).
34. Ramos, C. *et al.* A new passivation scheme for the performance enhancement of black silicon solar cells. *Mater. Today Commun.* **20**, 100556 (2019).
35. Liu, X. *et al.* Black silicon: Fabrication methods, properties and solar energy applications. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3223–3263 (2014).
36. Jansen, H., De Boer, M., Legtenberg, R. & Elwenspoek, M. The black silicon method: A universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. *J. Micromechanics Microengineering* **5**, 115–120 (1995).
37. Balasundaram, K. *et al.* Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires. *Nanotechnology* **23**, (2012).
38. Xiao, G., Liu, B., Liu, J. & Xu, Z. The study of defect removal etching of black silicon for solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **22**, 64–68 (2014).
39. Otto, M. *et al.* Black silicon photovoltaics. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 147–164 (2015).
40. Rahman, T., Bonilla, R. S., Nawabjan, A., Wilshaw, P. R. & Boden, S. A. Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 444–453 (2017).
41. Hsu, C. H. *et al.* Fabrication and characteristics of black silicon for solar cell applications: An overview. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **25**, 2–17 (2014).
42. Yae, S., Morii, Y., Fukumuro, N. & Matsuda, H. Catalytic activity of noble

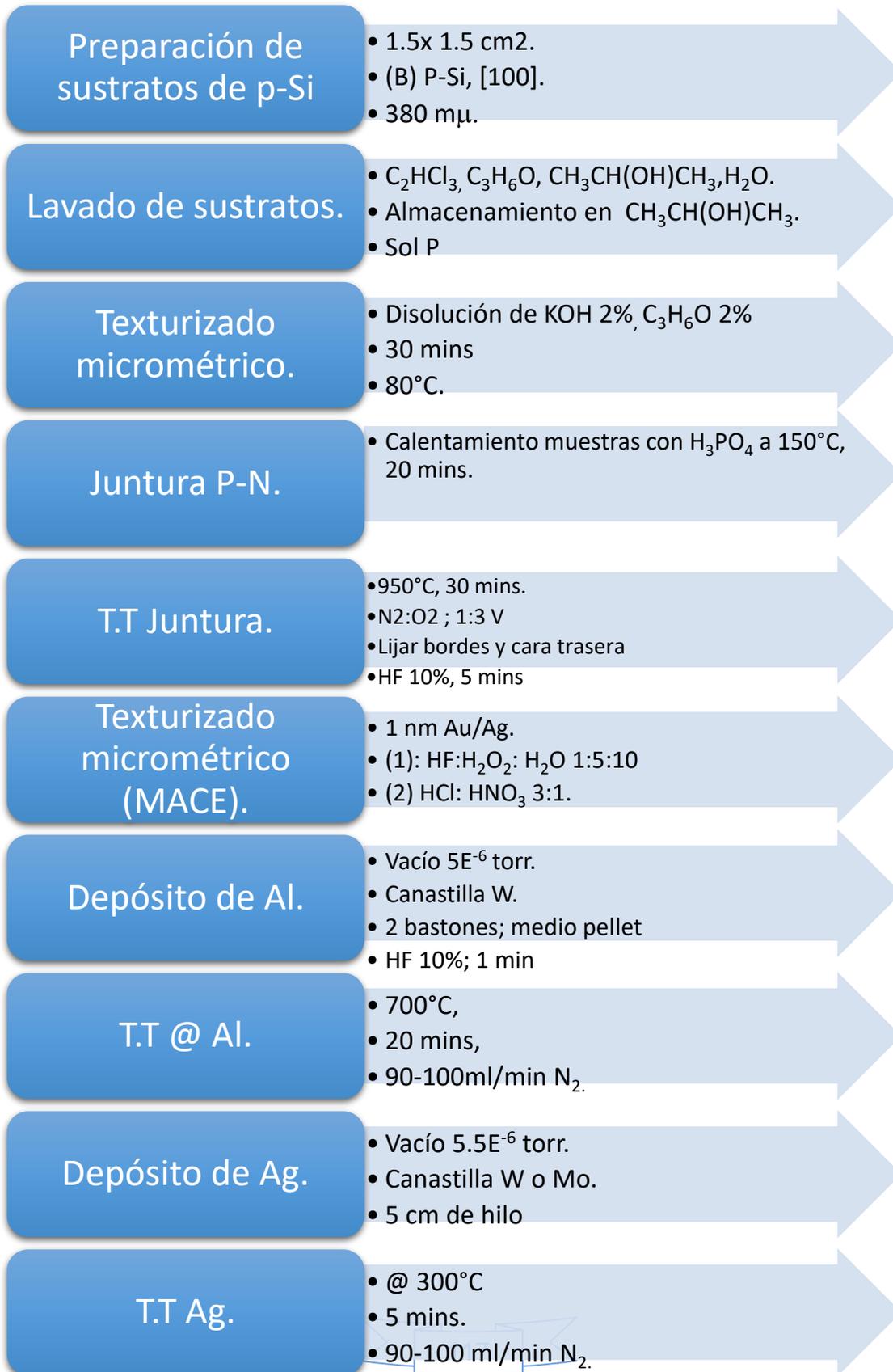
- metals for metal-assisted chemical etching of silicon. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–14 (2012).
43. Geyer, N., Fuhrmann, B., Leipner, H. S. & Werner, P. Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4302–4308 (2013).
 44. Poster, O. & Silicon, C. Wet-Chemical Etching of Silicon. 1–4 (2011).
 45. Su, G. *et al.* The study of the defect removal etching of black silicon for diamond wire sawn multi-crystalline silicon solar cells. *Sol. Energy* **170**, 95–101 (2018).
 46. Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B. & Sinke, W. C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science (80-.)*. **352**, (2016).
 47. Kerr, M. J., Cuevas, A. & Campbell, P. Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **11**, 97–104 (2003).
 48. Richter, A., Werner, F., Cuevas, A., Schmidt, J. & Glunz, S. W. Improved Parameterization of Auger Recombination in Silicon. *Energy Procedia* **27**, 88–94 (2012).
 49. Baker-Finch, S. C. & McIntosh, K. R. Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **19**, 406–416 (2011).
 50. Schröder, H., Obermeier, E. & Steckenborn, A. Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal. *J. Micromechanics Microengineering* **9**, 139–145 (1999).
 51. Savin, H. *et al.* Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 624–628 (2015).
 52. Oh, J., Yuan, H. C. & Branz, H. M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell

- achieved through control of carrier recombination in nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 743–748 (2012).
53. Kelly, P. J. & Arnell, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* **56**, 159–172 (2000).
 54. Mattox, D. M. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1105–1114 (1989).
 55. Zhang, X. *et al.* Hydrogen-induced effects on the CVD growth of high-quality graphene structures. *Nanoscale* **5**, 8363–8366 (2013).
 56. Bagatur'Yants, A. A. *et al.* Silicon nitride chemical vapor deposition from dichlorosilane and ammonia: Theoretical study of surface structures and reaction mechanism. *Surf. Sci.* **486**, 213–225 (2001).
 57. Stegemann, B. *et al.* Passivation of textured silicon wafers: Influence of pyramid size distribution, a-Si:H deposition temperature, and post-treatment. *Energy Procedia* **38**, 881–889 (2013).
 58. Mews, M., Schulze, T. F., Mingirulli, N. & Korte, L. Hydrogen plasma treatments for passivation of amorphous-crystalline silicon-heterojunctions on surfaces promoting epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **102**, (2013).
 59. Descoeurdes, A. *et al.* Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 1–4 (2011).
 60. Cousins, P. J. & Cotter, J. E. Minimizing lifetime degradation associated with thermal oxidation of upright randomly textured silicon surfaces. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 228–240 (2006).
 61. Pérez, M. *et al.* Effect of ammonia plasma treatment on the luminescence and stability of porous silicon. *Mater. Lett.* **216**, 277–280 (2018).
 62. Rahman, T., Bonilla, R. S., Nawabjan, A., Wilshaw, P. R. & Boden, S. A. Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 444–453 (2017).

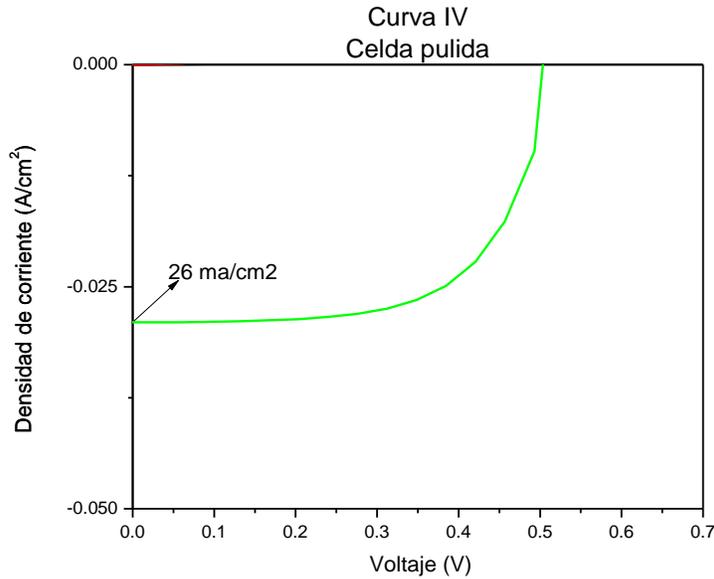
63. Saseendran, S. S., Raval, M. C. & Kottantharayil, A. Impact of post-deposition plasma treatment on surface passivation quality of silicon nitride films. *IEEE J. Photovoltaics* **6**, 74–78 (2016).
64. Liu, W. *et al.* Controllable a-Si:H/c-Si interface passivation by residual SiH₄ molecules in H₂ plasma. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **174**, 233–239 (2018).
65. Gundel, P., Schubert, M. C. & Warta, W. Simultaneous stress and defect luminescence study on silicon. *Phys. status solidi* **207**, 436–441 (2010).
66. Sobolev, N. A. Defect engineering in implantation technology of silicon light-emitting structures with dislocation-related luminescence. *Semiconductors* **44**, 1–23 (2010).
67. Descoeurdes, A. *et al.* Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 123506 (2011).
68. Neumüller, A. *et al.* Improved amorphous silicon passivation layer for heterojunction solar cells with post-deposition plasma treatment. *Nano Energy* **43**, 228–235 (2018).
69. Schulze, T. F., Korte, L. & Rech, B. Impact of a-Si:H hydrogen depth profiles on passivation properties in a-Si:H/c-Si heterojunctions. *Thin Solid Films* **520**, 4439–4444 (2012).
70. Schüttauf, J.-W. A. *et al.* Excellent crystalline silicon surface passivation by amorphous silicon irrespective of the technique used for chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 153514 (2011).
71. Gómez-González, L. A. *et al.* Size distribution and visible luminescence of silicon nanoparticles embedded in SiN_x thin film: Role of RF power in PECVD. *Funct. Mater. Lett.* **10**, 1750014 (2016).
72. Defforge, T. *et al.* Effect of low temperature and concentration KOH etching on high aspect ratio silicon structures. *Phys. status solidi c* **8**, 1815–1819 (2011).

73. WINKLER, C., CAREW, A., RAVAL, R., LEDIEU, J. & McGRATH, R. SCALING PARAMETERS FOR GOLD AND COPPER CLUSTER GROWTH ON AN ALUMINA SINGLE CRYSTAL SURFACE. *Surf. Rev. Lett.* **08**, 693–697 (2001).
74. Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., De Boor, J. & Gösele, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Adv. Mater.* **23**, 285–308 (2011).
75. Dawood, M. K. *et al.* Influence of catalytic gold and silver metal nanoparticles on structural, optical, and vibrational properties of silicon nanowires synthesized by metal-assisted chemical etching. *J. Appl. Phys.* **112**, (2012).
76. Fang, H., Wu, Y., Zhao, J. & Zhu, J. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays. *Nanotechnology* **17**, 3768–3774 (2006).
77. Schuss, C. *et al.* Detecting Defects in Photovoltaic Cells and Panels and Evaluating the Impact on Output Performances. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **65**, 1108–1119 (2016).
78. Tobnaghi, D. M. Experimental study on the variation of degraded silicon solar cells parameters. *J. Eng. Sci. Technol.* **12**, 2528–2535 (2017).
79. Schuss, C. *et al.* Detecting Defects in Photovoltaic Panels With the Help of Synchronized Thermography. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **67**, 1178–1186 (2018).
80. Basher, M. K. *et al.* Study and investigation of phosphorus doping time on emitter region for contact resistance optimization of monocrystalline silicon solar cell. *Results Phys.* **10**, 205–211 (2018).

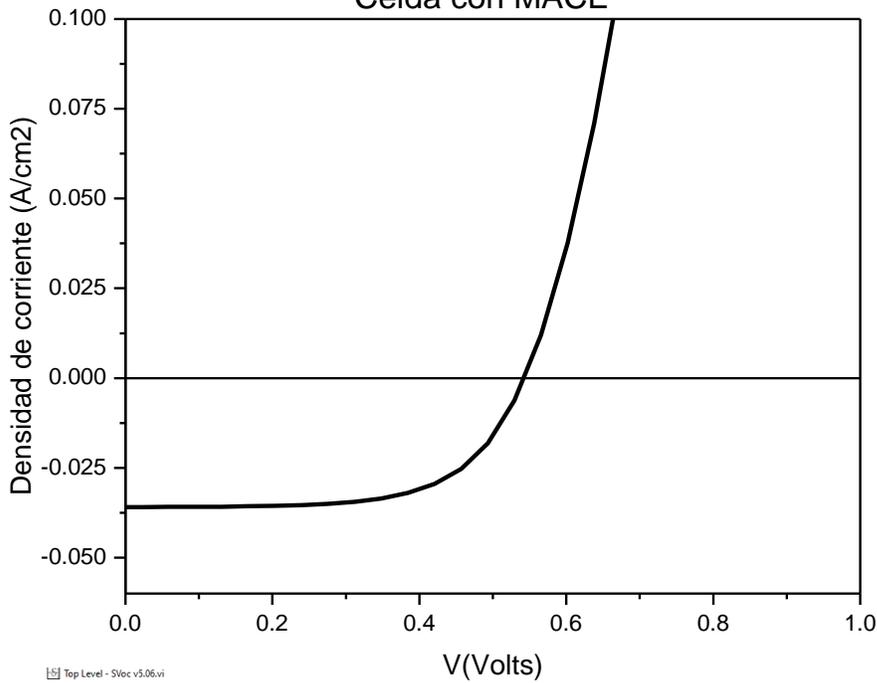
Anexo 1. Diagrama del proceso de fabricación de celdas solares de bSi con superficies pasivadas



Anexo 2. Curvas IV de celdas pulidas, texturizadas, con MACE y pasivadas



Curva IV Celda con MACE



Top Level - SVoc v5.06.vi

SunsVoc v5.06 - Copyright Sinton Instruments 2016

Measure Sample
Load Recipe
Save Recipe
Load Result
Save Result
Save Graph Data to Text File
Log To Summary

Tool Status: c:\SintonInstruments\Recipe\SunsVoc(Default.vi) Log In As Admin Lock Software

Error Description: Measured temperature is outside of expected range, check the thermocouple connections

User: Advanced Settings

User Inputs

Batch ID: test

Sample ID: Derecha-01

Comments:

Jsc (A/cm²): 0.035

Number of Cells: 1

Thickness (cm): 0.053

Base Resistivity (Ω-cm): 6

Sample Type: p-type

Analysis Mode: Generalized

Results Raw Data

Illumination and Photoconductance

Pseudo Light IV Curve (no Rs effect)

SunsVoc

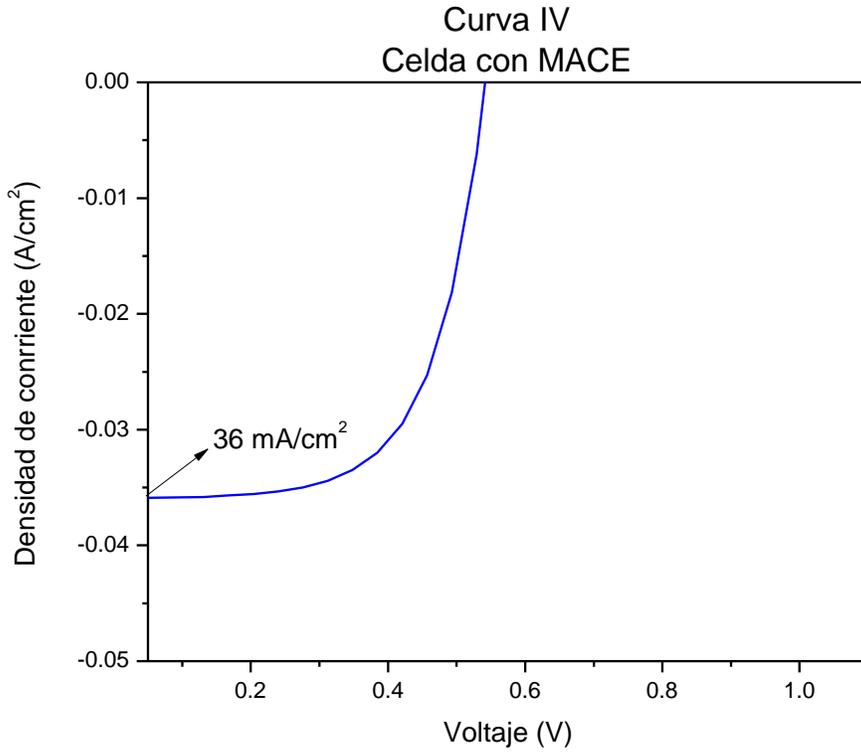
Lifetime vs. Carrier Density

Measurement Results Error Detail

Voc (V)	0.5022
pVmp (V)	0.4128
pImp (A/cm ²)	0.0296
pPmp (W/cm ²)	0.0122
pFF (%)	69.5
pEfficiency (%)	12.22
Apparent Rs (Ω-cm ²)	1.148
Ideality (n) @ 1 sun	1.233
Ideality (n) @ 0.1 sun	3.8
Voc @ 0.1 sun	0.3756
Jo1 (A/cm ²)	6.03E-11
Jo2 (A/cm ²)	1E-6
Fitted Rh (Ω-cm ²)	273.03
Lifetime @ pVmp (μs)	0.56

Last Measurement Timestamp: 04:18:43 PM Nov-26-19

Temperature (°C): 0.6644



Top Level - SVoc v5.06.vi

SunsVoc v5.06 - Copyright Sinton Instruments 2016

Measure Sample
Load Recipe
Save Recipe
Load Result
Save Result
Save Graph Data to Text File
Log To Summary

Tool Status: Loaded Recipe: c:\Sinton\Instruments\Recipe\SunsVoc(Default).svi Log In As Admin Lock Software

Error Description: Measured temperature is outside of expected range, check the thermocouple connection.

User Inputs

Batch ID: test

Sample ID: derecha-01

Comments:

Jsc (A/cm²): 0.0406

Number of Cells: 1

Thickness (cm): 0.053

Base Resistivity (Ω-cm): 6

Sample Type: p-type

Analysis Mode: Generalized

Results Raw Data

Illumination and Photoconduance

Pseudo Light IV Curve (no Rs effect)

SunsVoc

Lifetime vs. Carrier Density

Measurement Results Error Detail

Voc (V): 0.5021

pVmp (V): 0.4127

plmp (A/cm²): 0.0343

pPmp (W/cm²): 0.0142

pFF (%): 69.49

pEfficiency (%): 14.17

Apparent Rs (Ω-cm²): 1.329

Ideality (n) @ 1 sun: 1.236

Ideality (n) @ 0.1 sun: 3.827

Voc @ 0.1 sun: 0.3755

Jo1 (A/cm²): 7.87E-11

Jo2 (A/cm²): 1E-6

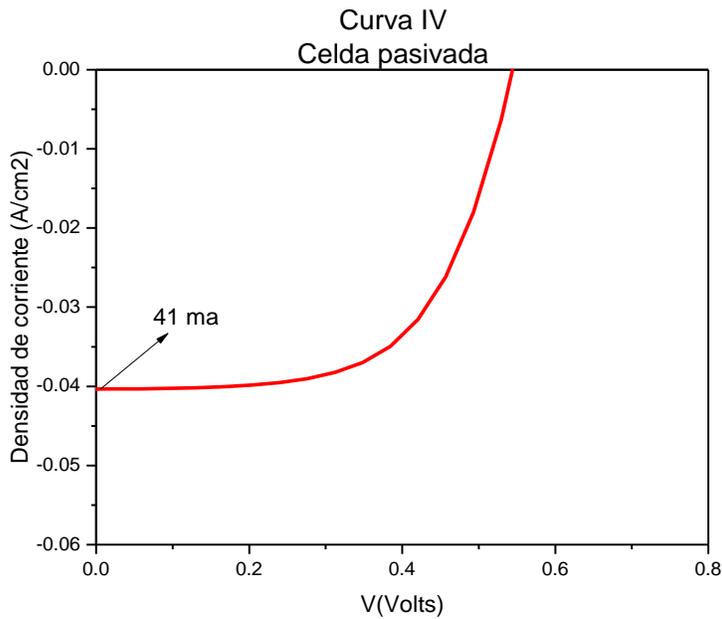
Fitted Rsh (Ω-cm²): 223.63

Lifetime @ pVmp (μs): 0.48

Last Measurement Timestamp: 04:41:01 PM Nov-26-19

Temperature (°C): 0.6642

Curva en computadora



Top Level - SVoc v5.06.vi

SunsVoc v5.06 - Copyright Sinton Instruments 2016

Measure Sample
Load Recipe
Save Recipe
Load Result
Save Result
Save Graph Data to Text File
Log To Summary

Tool Status: c:\SintonInstruments\Recipe\SunsVoc\Default.svi

Loaded Recipe: c:\SintonInstruments\Recipe\SunsVoc\Default.svi

User: Advanced Settings

Log In As Admin **Lock Software**

Error Description: Measured temperature is outside of expected range, check the thermocouple connection.

User Inputs

Batch ID:

Sample ID:

Comments:

Jsc (A/cm²):

Number of Cells:

Thickness (cm):

Base Resistivity (Ω-cm):

Sample Type:

Analysis Mode:

Results **Raw Data**

Illumination and Photoconductance

Pseudo Light IV Curve (no Rs effect)

SunsVoc

Lifetime vs. Carrier Density

Measurement Results **Error Detail**

Voc (V):

pVmp (V):

pImp (A/cm²):

pPmp (W/cm²):

pFF (%):

pEfficiency (%):

Apparent Rs (Ω-cm²):

Ideality (n) @ 1 sun:

Ideality (n) @ 0.1 sun:

Voc @ 0.1 sun:

Jo1 (A/cm²):

Jo2 (A/cm²):

Fitted Rsh (Ω-cm²):

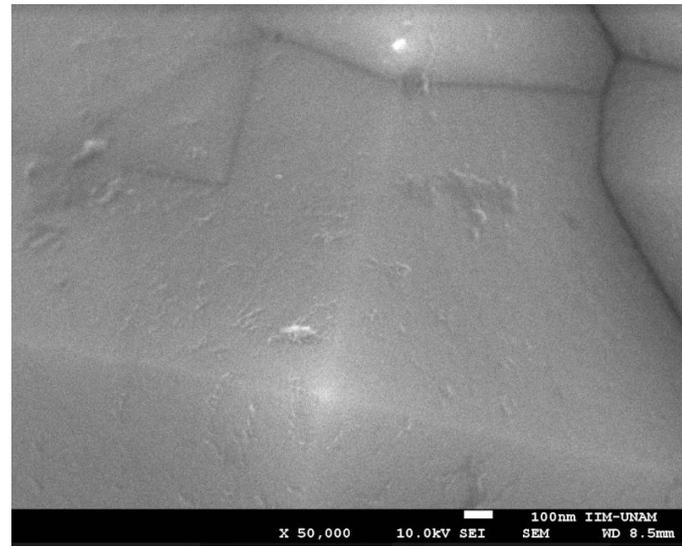
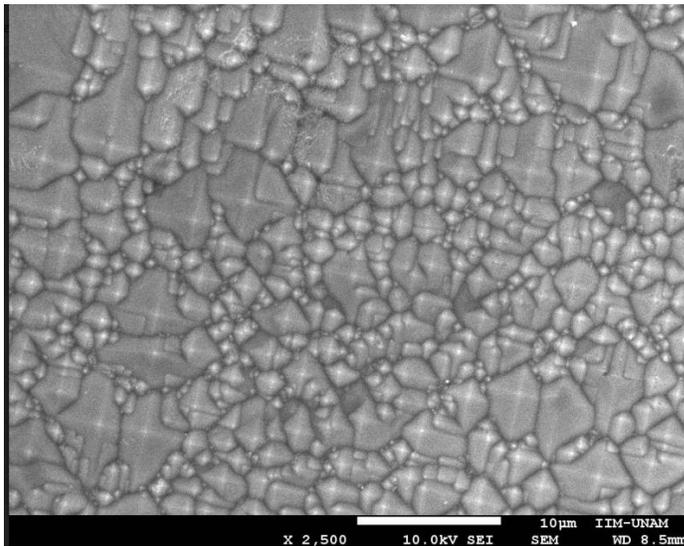
Lifetime @ pVmp (μs):

Last Measurement Timestamp:

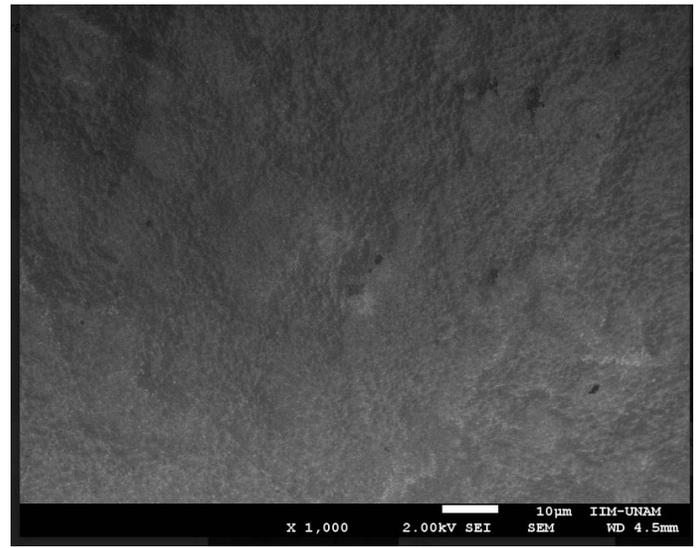
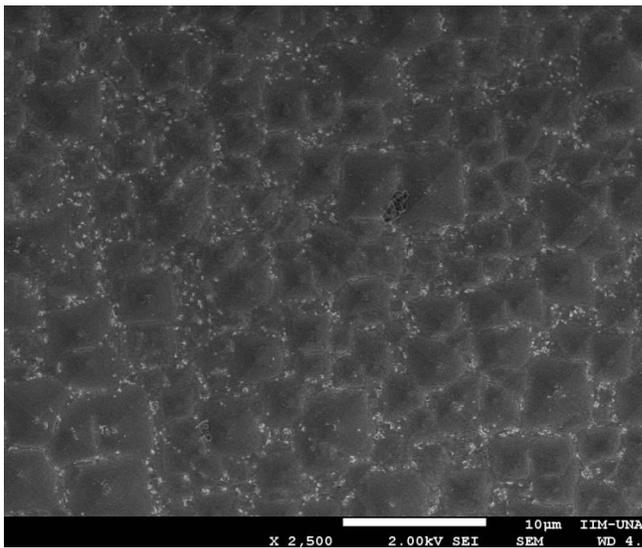
Temperature (°C):

ANEXO 3 MICROGRAFÍAS SEM DE MUESTRAS

Muestras sin tratamiento térmico



Muestra 2% KOH



Muestra 2.5 % KOH

Muestras con MACE

MACE con Au

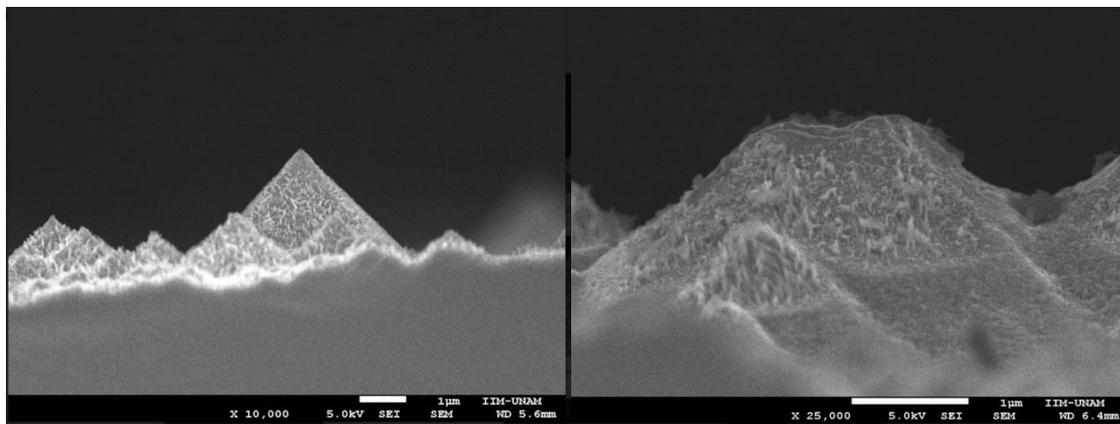


Fig. 47 Vista panorámica de celdas solares con superficie nanométrica utilizando Au

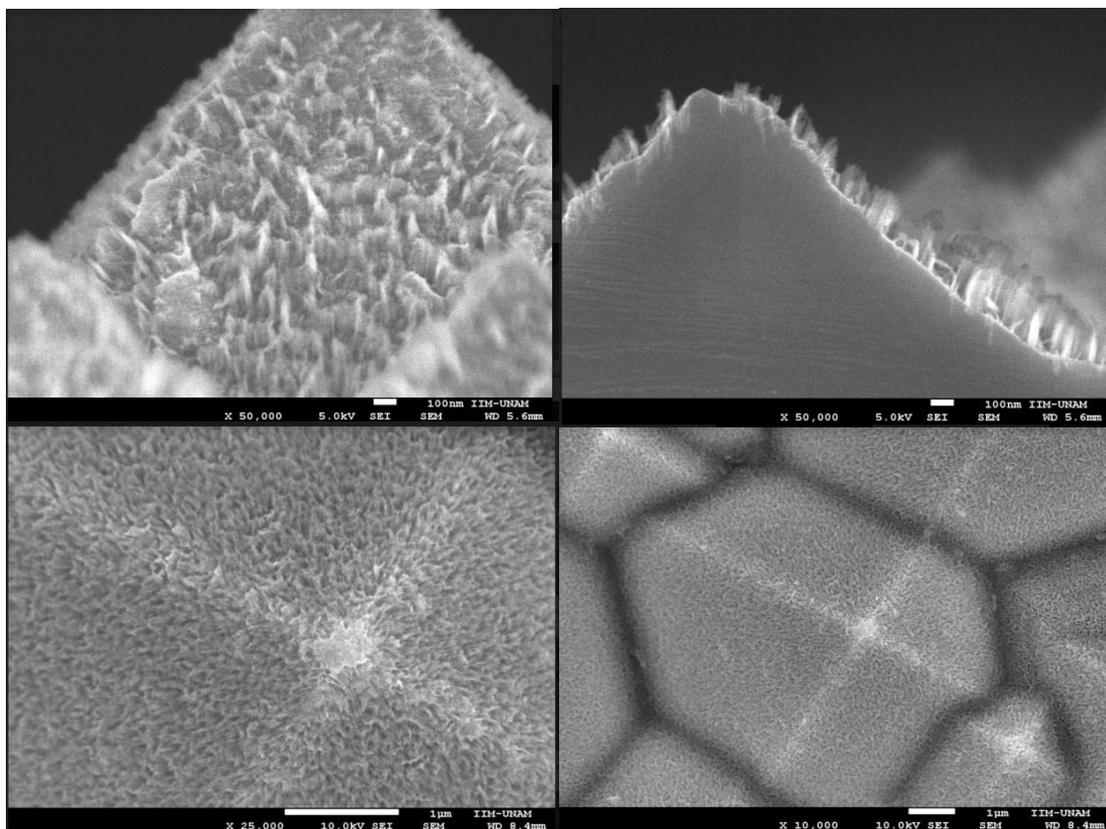


Fig. 48 Acercamientos a superficies piramidales que conforman celdas MACE con Au

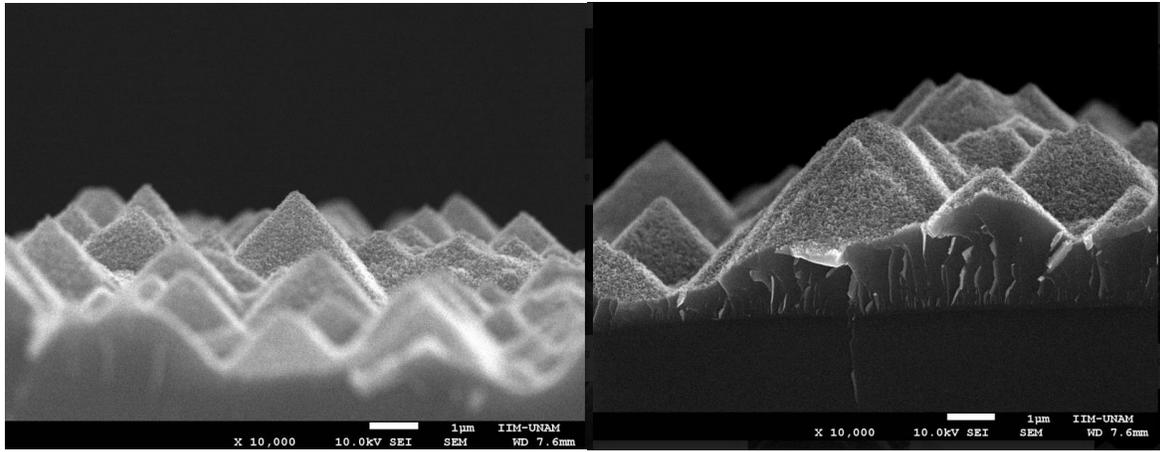


Fig. 49 Vista panorámica con de celdas con superficie tipo coralina utilizando Ag

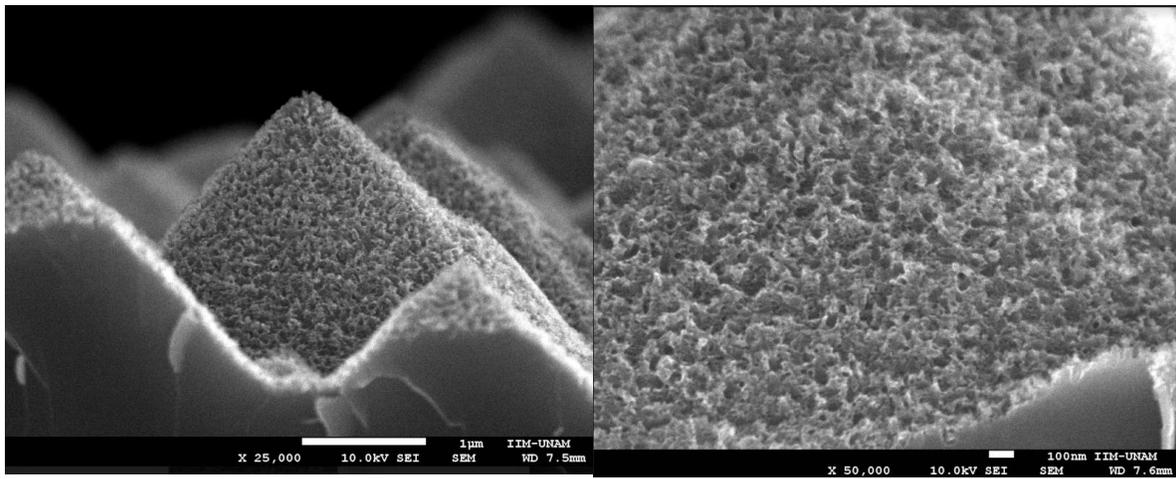


Fig. 50 Acercamientos a superficies piramidales que conforman celdas MACE con Au