



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

EFEECTO DE TRATAMIENTO CON PLASMA EN TIEMPO  
DE VIDA DE PORTADORES EN SUPERFICIES DE  
SILICIO TEXTURIZADO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

OSCAR ARTURO ROMERO FLORES

TUTOR:

DR. CARLOS DAVID RAMOS VILCHIS



CDMX, Ciudad Universitaria 2024



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.

## 1. Datos del alumno

Romero  
Flores  
Oscar Arturo  
56 34 55 92 51  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
316312284

## 2. Datos del tutor

Dr  
Carlos David  
Ramos  
Vilchis

## 3. Datos del sinodal 1

Dr  
Guillermo  
Santama  
Rodríguez

## 4. Datos del sinodal 2

Dra  
Alejandra  
López  
Suárez

## 5. Datos del sinodal 3

Dra  
María Beatriz  
De la Mora  
Mojica

## 6. Datos del sinodal 4

Dra  
Lourdes  
Soledad  
Bazán  
Díaz

## 7. Datos del trabajo escrito

Efecto de tratamiento con plasma en tiempo de vida de portadores en superficies de silicio texturizado  
85 p.  
2024

*Dedicatoria ...*

A mi universidad y todo científico y científica en busca de conocimiento en el área del silicio. A los futuros miembros del equipo MAVER, espero que este trabajo les resuelva buena parte de las dudas que surgen en el camino.

# Agradecimientos

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIME PE105324 por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto.

Agradezco a mi prometida, Eugenia Arellano. De quién siempre he tenido apoyo incondicional y todos los días me motiva a seguir adelante. Gracias por ser no solo el amor de mi vida, también mi mejor amiga.

Agradezco al Dr. Carlos Ramos Vilchis por su paciencia y tiempo. Por sus completas y detalladas explicaciones y la guía que nos brindó al equipo de trabajo desde el primer momento en el laboratorio.

Al Dr. Guillermo Santana le agradezco que me haya abierto las puertas al equipo de MAVER. Así como agradezco su orientación, dedicación y observaciones para el presente trabajo escrito.

Al Dr. Ignacio Figueroa Por el apoyo desde el inicio de este trabajo escrito.

Al Dr. Andrés Galdámez, por su tiempo y guía.

A la Dra. Patricia Gutiérrez por siempre estar disponible a resolver las dudas que surgieron por el camino.

Al Dr. Ateet Dutt por sus consejos y observaciones siempre tan acertados.

Al Dr. Rafael Salinas por el tiempo que se dió para enseñarnos usar muchos de los equipos.

A la Dra. Mercedes Sánchez su guía al inicio del proyecto

A los sinodales que revisaron mi trabajo escrito y me ofrecieron retroalimentación que fue de gran ayuda para mejorar esta tesis: Alejandra Lopez Suarez, Maria de la Mora, Lourdes Soledad Bazán Díaz.

A mis compañeros de laboratorio con quienes siempre se mantuvo un ambiente de

apoyo y respeto mutuo, Gracias Diego, Ivonne y Elizabeth.

A los compañeros que estuvieron antes que yo llegara y me guiaron con su experiencia. Gracias a Jeiko, Iván, Fernando, Norma, Sara

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: C. Gónzales, G.A. Lara, O. Novelo, C. Flores, A Tejeda, A Pompa, E. Hernández, F. Sílvor, K.E. Reyes, R. Reyes, A Bobadilla, F. García, y J. Romero.

# Abreviaturas

Si	Silicio
b-Si	Silicio negro (black silicon)
mono-Si	Silicio monocristalino
PV	Fotovoltaica
kWh	kilovatios por hora
FEA	Factor de empaquetamiento atómico
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
BP	Banda prohibida
SRH	Shockley-Read-Hall
mc-Si	Silicio multicristalino
HF	Ácido fluorhídrico
$HNO_3$	Ácido nítrico
DI	Agua des-ionizada
$SiO_2$	Óxido de silicio
$KOH$	Hidróxido de potasio
$C_3H_8O$	2-Propanol
$H_2SiF_6$	Ácido hexafluorosilícico
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>RIE</i>	Ataque por ion reactivo
<i>MACE</i>	Metal Assisted Chemical Etching
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
RF	Radiofrecuencia
LABE	Low Angle Backscattered Electrons
SE	Secondary Electrons
BSE	Backscattered Electrons
SEI	Secondary Electron Image
BEI	Backscattered Electron Image
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
PL	Fotoluminiscencia
LASER	Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation

# Notación

$\delta$	Densidad atómica superficial
$\sigma$	Conductividad
$n$	Densidad de electrones
$p$	Densidad de huecos
$\sigma_n$	Movilidad del electrón
$\sigma_p$	Movilidad del hueco
$v$	Velocidad de portador de carga
$E$	Campo eléctrico
$\tau_n$	Tiempo de vida promedio de electrones
$\tau_p$	Tiempo de vida promedio de huecos
$N_t$	Densidad de estados "trampa" en la brecha prohibida
$R_n$	Tasa de recombinación de electrones
$R_p$	Tasa de recombinación de huecos
$C_n$	Coefficiente de recombinación Auger del electrón
$C_p$	Coefficiente de recombinación Auger del hueco
$R_{Auger}$	Tasa de recombinación Auger
$\Delta n$	Exceso de portadores
$r_{sp}$	Tasa de emisión espontánea
$A_{cv}$	Tasa de transición espontánea en un volumen V
$f_c(k)$	Probabilidad de que el estado $k$ esté ocupando en la BC
$f_v(k)$	Probabilidad de que el estado $k$ esté ocupando en la BV
$\tau_{rad}$	Tiempo de recombinación radiativa
$B$	Coefficiente de recombinación
$n_0$	Densidad de electrones en equilibrio
$p_0$	Densidad de huecos en equilibrio
$\tau_{total}$	Tiempo de recombinación total
$\tau_{nr}$	Tiempo de recombinación no radiativa
$J$	Densidad de corriente
$R_s$	Resistencia
$\rho$	Resistividad
$V$	Voltaje

$S$	Distancia entre puntas
$I$	Corriente
$T$	Espesor
$J_{ph}$	Densidad de Corriente debida a la fotoconducción
$J_{rec}$	Densidad de Corriente debida a la recombinación
$\Delta n_{av}$	Densidad promedio del exceso de portadores minoritarios
$\Delta p_{av}$	Densidad promedio del exceso de portadores mayoritarios
$q$	Carga eléctrica del electrón
$\tau_{eff}$	Tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios
$\tau_b$	Tiempo de vida en bulto
$\tau_s$	Tiempo de vida en la superficie
$\sigma_L$	Incremento de la conductividad
$\Delta$	Incremento relativo

# Índice general

Agradecimientos	II
Abreviaturas	IV
Notación	V
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	X
Resumen	XI
<b>1 Marco Teórico</b>	<b>1</b>
§1.1 Introducción . . . . .	1
§1.2 Estructura del silicio cristalino . . . . .	4
§1.3 Conductividad eléctrica . . . . .	8
§1.4 Mecanismos de recombinación . . . . .	12
§1.5 Silicio texturizado micrométrico . . . . .	16
§1.6 Texturizado nanométrico (MACE) . . . . .	20
§1.7 Técnica PECVD . . . . .	24
§1.8 Caracterización . . . . .	27
§1.8.1 Microscopio electrónico de barrido . . . . .	27
§1.8.2 Técnica de 4 puntas . . . . .	29
§1.8.3 Fotoluminiscencia . . . . .	32
§1.8.4 Determinación del tiempo de vida de portadores de carga . . . . .	33
§1.8.5 Reflectancia . . . . .	36

<b>2</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>38</b>
§2.1	Preparación de los sustratos . . . . .	38
§2.2	Texturizado micrométrico . . . . .	40
§2.3	Texturizado nanométrico . . . . .	41
§2.4	Tratamiento con plasma . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>48</b>
§3.1	Determinación de la mejor presión en texturizado micrométrico, nanométrico y PECVD . . . . .	48
§3.2	Estructura superficial . . . . .	49
§3.3	Reflectancia . . . . .	52
§3.4	Fotoluminiscencia . . . . .	54
§3.5	Efecto en portadores de carga. . . . .	57
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>62</b>
§4.1	Trabajo a futuro . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

## Índice de figuras

1.1	Potencial eléctrico fotovoltaico de México. . . . .	2
1.2	Estructura del silicio cristalino . . . . .	4
1.3	Diagrama de dos átomos adyacentes . . . . .	5
1.4	Estructura del silicio en diferentes perspectivas . . . . .	7
1.5	Configuración en cada plano del silicio . . . . .	8
1.6	Modelo de bandas . . . . .	9
1.7	Campo eléctrico sobre el silicio . . . . .	10

1.8	Efecto en la corriente por impurezas en silicio . . . . .	11
1.9	Grabado anisótropo en una oblea de silicio (100) . . . . .	17
1.10	Luz reflectada en silicio texturizado tipo piramidal . . . . .	19
1.11	Estructura superficial del silicio después del ataque de KOH a $10\mu m$ . . . . .	19
1.12	Diagrama esquemático del método MACE . . . . .	21
1.13	Representación sistemática del procedimiento MACE . . . . .	22
1.14	Plasma generado en un Magnetron balanceado convencional . . . . .	23
1.15	Esquema del interior del equipo de PECVD . . . . .	25
1.16	Fotografía y esquema del SEM . . . . .	28
1.17	Esquema de la configuración del instrumento de cuatro puntas. . . . .	30
1.18	Diagrama del paso de corriente por técnica 4 puntas . . . . .	31
1.19	Esquema de Arreglo de filtros y lentes en fotoluminiscencia . . . . .	33
1.20	Tiempo de vida en obleas con detector Sinton . . . . .	35
1.21	Refracción de la luz con un ángulo pequeño . . . . .	37
1.22	Equipo F10-RT Thin-Film Analyzer usado para medir reflectancia. . . . .	37
2.1	Obleas de silicio monocristalino orientadas en el plano (100). . . . .	38
2.2	Corte de una oblea de Silicio. . . . .	39
2.3	Dos muestras de silicio bajo ataque químico alcalino a $80^{\circ}C$ . . . . .	40
2.4	Sustrato pulido (arriba) vs sustrato texturizado (abajo). . . . .	41
2.5	Silicio pulido (arriba) vs silicio con tratamiento MACE (abajo). . . . .	42
2.6	Equipo cressington sputtering coater en funcionamiento. . . . .	44
2.7	blancos desgastados, uno de cobre y dos de plata. . . . .	45
2.8	Equipo PECVD . . . . .	46
2.9	Plasma dentro del equipo PECVD . . . . .	47
3.1	Tiempo de vida entre procesos . . . . .	49
3.2	Silicio con texturizado micrométrico . . . . .	50
3.3	Superficie del silicio texturizado y MACE . . . . .	51
3.4	Silicio con MACE por sputtering de plata . . . . .	52
3.5	Silicio con MACE por disolución de plata . . . . .	53

3.6	Reflectancia difusa en silicio texturizado vs pulido . . . . .	53
3.7	Espectro de emisión fotoluminiscente . . . . .	55
3.8	Tiempo de vida y resistividad con concentración de amoniaco 25 sccm . . .	58
3.9	Tiempo de vida y resistividad con concentración de amoniaco 50 sccm . . .	59

## Índice de tablas

3.1	Tiempo de vida de 4 sustratos con tratamiento de plasma a diferentes presiones entre cada proceso: Pulido (sin tratamiento), primer plasma, texturizado, segundo plasma, MACE, tercer plasma . . . . .	48
3.2	Tiempo de vida y Resistividad entre cada proceso para muestras en las que el tratamiento con plasma se tuvo una concentración de amoniaco de 25 sccm. Clasificadas como (Tiempo de exposición en segundos/ concentración de argón en sccm). . . . .	57
3.3	Tiempo de vida y Resistividad entre cada proceso para muestras en las que el tratamiento con plasma se mantuvo una concentración de amoniaco de 50 sccm. Clasificadas como (Tiempo de exposición en segundos/ concentración de argón en sccm). . . . .	59
3.4	Incremento relativo ( $\Delta$ ) en el tiempo de vida de portadores y resistividad para cada muestra entre el tratamiento de plasma con una concentración de 25 sccm de amonio y el proceso anterior. . . . .	61
3.5	Incremento relativo ( $\Delta$ ) en el tiempo de vida de portadores y resistividad para cada muestra entre el tratamiento de plasma con una concentración de 50 sccm de amonio y el proceso anterior. . . . .	61

# Resumen

El silicio es uno de los semiconductores más importantes de la época, no solo por su gran abundancia (al rededor del 27.7% de la corteza terrestre) sino también por sus extensas aplicaciones en la electrónica. Con el fin de mejorar algunas propiedades ópticas del silicio para su futuro uso en la industria fotovoltaica, se desarrolló el "Black Silicon"; Silicio texturizado con un alto porcentaje de atrapamiento de luz.

ha sido implementado en celdas solares mostrando mejoras. Debido a su importancia en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas, en esta tesis se estudiará el silicio. En particular, la estructuración de la superficie con el fin de atenuar la reflectancia que produce pérdidas de energía incidente en las celdas solares de silicio.

Para producir el silicio negro se usaron dos técnicas de texturizado; texturizado micrométrico y nanométrico. El texturizado micrométrico consiste en exponer un sustrato de silicio monocristalino pulido tipo p de un espesor de  $270 \mu m$  con resistividad entre 5 y  $10 \Omega \cdot cm$  orientadas sobre el plano (100), a una solución alcalina. Las muestras fueron sumergidas en una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 2% durante 30 minutos. A consecuencia de esto, se obtuvieron pirámides aleatorias sobre la superficie con alturas que oscilan en el rango de 5 a  $7 \mu m$ .

Por otra parte, el texturizado nanométrico (MACE) consiste en un ataque químico asistido por un metal noble: plata. A los sustratos de silicio con texturizado micrométrico se le depositó el metal mediante depósito por disolución y por sputtering, este metal depositado sirvió como catalizador. Al someter los sustratos a una solución ácida con una mezcla de HF al 48%, peróxido al 70% y agua desionizada, se generaron poros alrededor de las partículas del metal plata depositado. De esta manera se produjo una superficie de silicio negro.

Utilizando espectroscopia UV-Vis, se logró observar una disminución de la reflectancia por debajo de 1 % en el rango visible del espectro para el silicio negro. Mientras que para el silicio sin tratamiento la reflectancia podía llegar hasta más del 70 %.

También se obtuvieron micrografías de la superficie texturizada mediante microscopia electrónica de barrido. En éstas se observa una estructura piramidal esperada después del texturizado micrométrico. Así como cavidades y poros sobre las pirámides después del texturizado nanométrico.

Como consecuencia del tratamiento químico se indujeron defectos e impurezas en el silicio los cuales generan un incremento en los procesos de recombinación disminuyendo así el tiempo de vida de los portadores de carga, por lo que se optó por un tratamiento de plasma superficial por PECVD, con el objetivo de sustituir enlaces del tipo  $Si - O$ ,  $Si - H$  o silicio no coordinados por otros enlaces  $Si - N$ ,  $Si - NH$  o  $Si - NH_2$  más estables que disminuyen la probabilidad de recombinación y aumentan el tiempo de vida.

Al medir la fotoluminiscencia antes y después del tratamiento por plasma en el silicio negro se encontró un "efecto quenching", es decir, el tratamiento apagó la fotoluminiscencia del material. Mediante técnica de cuatro puntas se encontró una disminución de la resistividad hasta del 0.31 %. A través de método Sinton se observó un aumento en el tiempo de vida de portadores de carga de hasta el 5.1 % en comparación con una muestra de silicio negro antes y después del tratamiento de plasmas. También se obtuvieron micrografías de la superficie texturizada mediante microscopia electrónica de barrido.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. Introducción

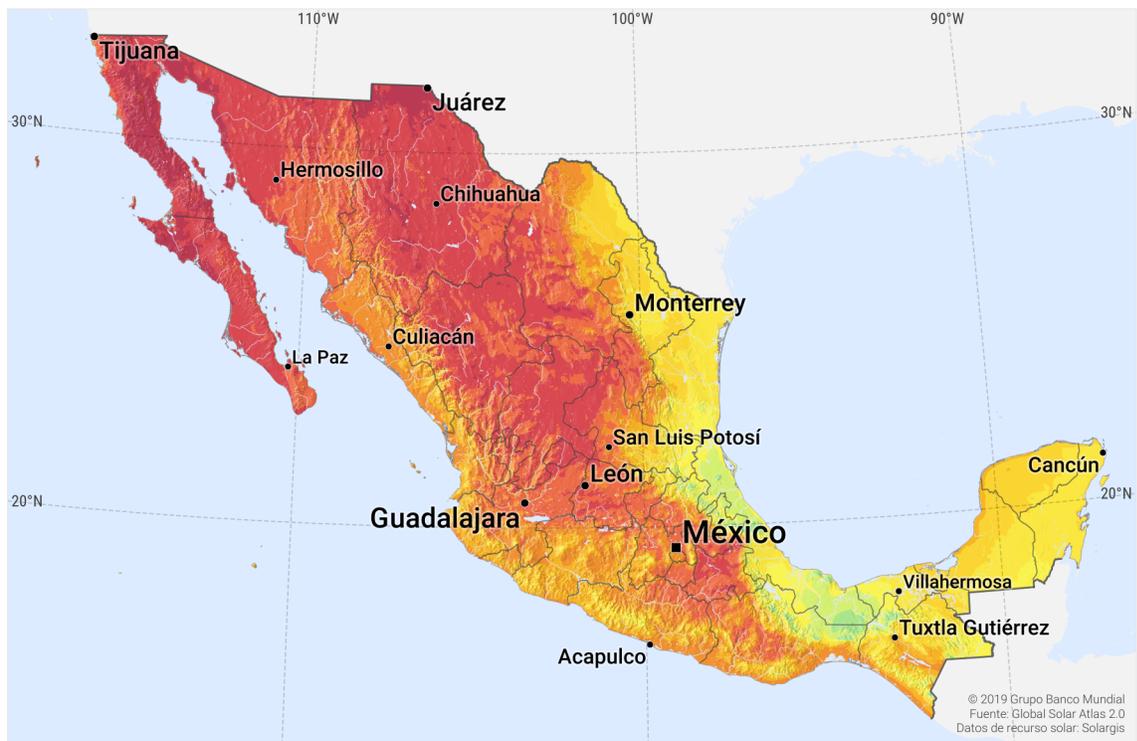
La humanidad atraviesa una etapa crítica en su desarrollo. A la distancia se visualiza una crisis energética mundial nunca antes vista, el consumo excesivo de combustibles fósiles ha dejado una marca permanente sobre nuestro planeta. Con el aumento exponencial de la población aquella marca sigue creciendo pues las demandas energéticas requieren cada vez de un mayor consumo de estos combustibles.

Con el objetivo de mitigar el daño sobre la tierra y disminuir el consumo de combustibles fósiles se ha optado por invertir en fuentes de energía alternativa, una de ellas es la energía solar fotovoltaica (PV), la cual se ha convertido en una de las técnicas más prometedoras para ser implementadas en el uso cotidiano y administrar energía desde a un hogar hasta a un país.

Aprovechar la energía del Sol no es nuevo, podría incluso remontarse a la antigua civilización Griega quienes mediante su arquitectura aprovecharon el calor e iluminación que brinda nuestro astro<sup>[1]</sup>. Tras un gran período de evolución científica, se ha logrado transformar aquella energía solar en energía eléctrica utilizable, tecnología que desde hace más de 40 años, sigue en desarrollo<sup>[2]</sup>. Para aquella época su uso se limitaba a aplicaciones espaciales y o suministrar energía en lugares de difícil acceso, plantear su uso cotidiano y en grandes cantidades, se dio después de una crisis petrolera a nivel mundial en los años 70's donde el precio del crudo se elevó durante una década<sup>[3]</sup>.

MAPA DE RECURSO SOLAR

**POTENCIAL ELÉCTRICO FOTOVOLTAICO  
MÉXICO**



Promedios de largo plazo del potencial eléctrico fotovoltaico, periodo 1999-2018

Totales diarios:	3.8	4.2	4.6	5.0	5.4
Totales anuales:	1387	1534	1680	1826	1972

200 km

Este mapa está publicado por el Grupo Banco Mundial, financiado por ESMAP, y preparado por Solargis. Para más información y términos de uso, por favor visite <http://globalsolaratlas.info>.

Figura 1.1: Potencial eléctrico fotovoltaico de México<sup>[5]</sup>.

La escasez de combustible fósil llevó al mundo a prestar atención a fuentes alternativas de energía. Lo que generó un desarrollo a pasos agigantados en las últimas décadas de nuevas tecnologías que buscan mejorar la eficiencia de las celdas solares.

En México, la energía solar PV es una opción muy prometedora, pues se trata de un país con altos niveles de radiación solar<sup>[4]</sup>. Como se puede apreciar en el mapa de potencial fotovoltaico de México de la figura 1.1 proporcionado por [solargis.com](http://solargis.com), la mayor parte del país tiene zonas con la capacidad de generar más de 1826 kWh (kilovatios por hora) totales anuales.

el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) desde el

2013 ha aprobado y fomentado algunos proyectos que impulsan el desarrollo de producción de energía proveniente del Sol, ha proporcionado un presupuesto de \$462,710,843.97 pesos mexicanos al proyecto 207450 del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar<sup>[6]</sup>.

La reunión anual de los países que son parte de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), la Conferencia de las Partes (COP) discute y negocia acciones para abordar el cambio climático. En la vigésimo séptima reunión México anunció su intención de desplegar 30 GW de energía eólica, solar fotovoltaica, geotérmica e hidroeléctrica combinadas para el 2030. Se estima que la capacidad de energía renovable de México se expandirá casi 8 GW durante el periodo 2022-2027<sup>[7]</sup>.

Las inversiones en energía limpia tendrán que pasar de los 1,8 billones de dólares de 2023 a unos 4,5 billones al año en 2030. El organismo dependiente de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) ve posible que la suma de petróleo, gas y carbón pase de suponer las cuatro quintas partes de la energía que consume el mundo hoy a menos de dos tercios en 2030 y menos de un quinto en 2050<sup>[8]</sup>.

Los semiconductores son el material idóneo para la elaboración de celdas solares. Prácticamente cualquier semiconductor es capaz de transformar la energía proveniente del Sol (fotones) en energía eléctrica; sin embargo, no todos son viables por diferentes razones, algunos no soportan temperaturas tan elevadas como para dejarlos bajo el efecto de la radiación solar, otros como el indio no son muy abundantes. El semiconductor "estrella" para los dispositivos fotovoltaicos (y para la electrónica en general) es el silicio (Si) pues es sumamente abundante (al rededor del 27.7% de la corteza terrestre), es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, justo después del Oxígeno <sup>[9]</sup> entre otras propiedades, no de carácter tóxico y posee propiedades optoelectrónicas deseadas.

Así es como el silicio cristalino se convierte en una de las mejores opciones para la elaboración de celdas solares, no solo por su ya mencionada gran abundancia, sino también por su gran estabilidad mecánica y térmica. Para la creación de una celda PV es necesario hacer una unión de semiconductores tipo PN, esta juntura se logra impurificando el semiconductor, lo cual es posible cuando se trabaja con silicio. Es necesario entonces darle un vistazo a la estructura atómica del Silicio cristalino para determinar las propiedades de éste que influyen en la absorción de la energía solar.

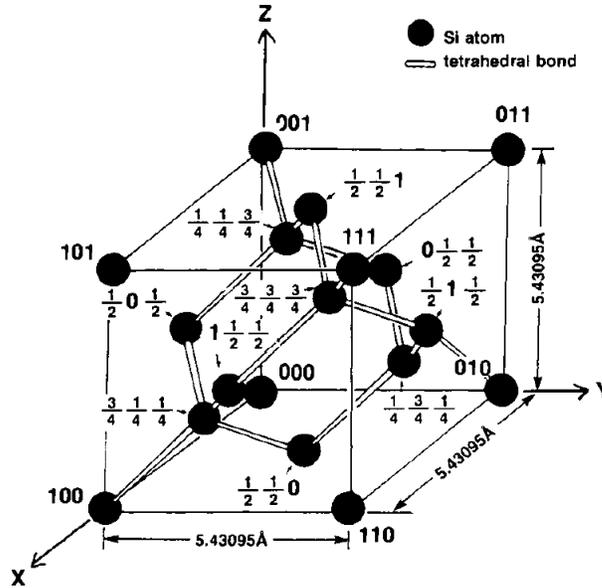


Figura 1.2: Estructura de la celda unitaria del silicio cristalino<sup>[11]</sup>

## 1.2. Estructura del silicio cristalino

El silicio cristalino tiene una estructura cristalina de tipo diamante<sup>[10]</sup> La estructura consiste en una red FCC (Face Cubic Center) con base, así la base primitiva tiene dos átomos idénticos en las coordenadas  $(0,0,0)$  y  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , a cada uno de estos puntos está asociada una red de Bravais FCC como se muestra en la figura 1.2. Se observa que para cada átomo sobre una red FCC hay otro átomo de la segunda red ocupando un sitio a un cuarto de la longitud de la diagonal mayor del cubo.

Se aprecia que dentro de una estructura del tipo diamante, hay 8 átomos dentro de la celda unitaria, además, no hay forma de estructurar una celda primitiva que contenga un solo átomo.

**Factor de empaquetamiento:** En cristalografía resulta importante determinar qué fracción de la celda unitaria está ocupada por átomos (visualizándolos como esferas perfectas). Esta proporción la llamamos factor de empaquetamiento atómico (FEA), que podemos calcular de con la ecuación 1.1.

$$FEA = \frac{\left( \begin{array}{c} \# \text{ de átomos} \\ \text{por celda} \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{c} \text{Volumen de} \\ \text{los átomos} \end{array} \right)}{\text{Volumen de la celda unitaria}} \quad (1.1)$$

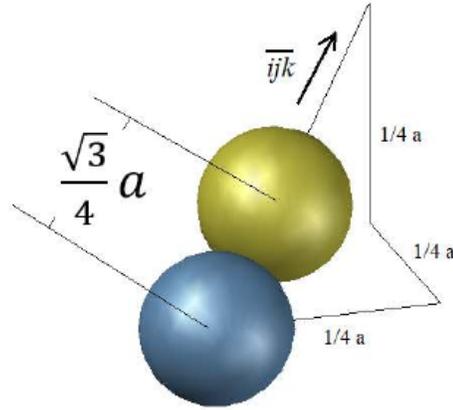


Figura 1.3: Diagrama de dos átomos adyacentes provenientes de dos redes cristalinas distintas superpuestas<sup>[12]</sup>.

Estableciendo como " $a$ " la longitud de las aristas de la celda unitaria, para encontrar el FEA de la estructura tipo diamante, basta con hallar la relación entre las aristas del cubo y el radio de uno de los átomos. Como se ha mencionado, encontramos dos átomos en contacto de ambas redes superpuestas en las coordenadas  $(0, 0, 0)$  y  $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$  como se muestra en la figura 1.3, tomando en cuenta la longitud  $a$  de las aristas la distancia entre estos dos puntos es igual a dos veces el radio del átomo del silicio.

$$2R = \sqrt{\left(\frac{1}{4}a - 0\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a - 0\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a - 0\right)^2} = \sqrt{\frac{3}{16}a^2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$R = \frac{\sqrt{3}}{8}a$$

Teniendo entonces la relación entre el volumen de los átomos y el volumen de la celda unitaria ( $a^3$ ), tenemos el FEA.

$$FEA = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3} = \frac{8 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3\right)}{a^3} = 8 \cdot \left(\pi \frac{\sqrt{3}}{8^2 \cdot 2}\right) = \pi \frac{\sqrt{3}}{8 \cdot 2} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0.34$$

Es decir, la estructura cristalina del Silicio genera un FEA de aproximadamente el 0.34, o que es lo mismo; el 34 % de la celda unitaria está ocupada por átomos. Tomando en cuenta que la estructura más compacta cubre el 74 % del espacio de la celda, se descubre

que la red del silicio tiene un empaquetamiento muy pobre, pero es justo esta estructura lo que convierte al semiconductor en un excelente candidato a ser dopado con impurezas.

Es sabido que la mayoría de las propiedades de un material cristalino se deben a su estructura y orientación, en especial la orientación del cristal es un factor sumamente importante en la fabricación de dispositivos electrónicos. En el caso de las propiedades del silicio como semiconductor los planos de orientación más importantes son  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{111\}$ <sup>[13]</sup> pues de la orientación de éstos es que depende la tecnología de semiconductores basada en silicio, y como se muestra en la figura 1.4 la configuración del cristal es distinta dependiendo del plano sobre el que se observe. Estas propiedades anisótropas son explicadas por la energía libre de la superficie, la cual es una función del número de enlaces libres por unidad de área en cada plano.

Teniendo una idea de la estructura cristalina y la forma que se observa en cada plano, podemos visualizar la densidad superficial de átomos que varía entre cada plano. En la figura 1.5 podemos apreciar con más detalle los átomos que se ubican en un plano dentro de la celda unitaria, y de la misma manera en la que se suelen contar los átomos efectivos dentro de la celda unitaria, podemos contar los átomos efectivos dentro de cada plano. Así pues, para el plano (100) localizamos cuatro átomos en las esquinas que contribuyen con  $\frac{1}{4}$  cada uno y un átomo en el centro, por lo que el plano (100) posee 2 átomos.

Para el caso del Plano (110) de nuevo tenemos cuatro átomos en cada esquina que contribuyen con  $\frac{1}{4}$ , pero además contamos con 2 en las aristas horizontales que contribuyen con  $\frac{1}{2}$  cada uno y dos átomos individuales dentro del plano por completo, por lo que el plano (110) posee 4 átomos. Así mismo en el plano (111) encontramos 3 átomos en las esquinas, cada uno contribuye con  $\frac{1}{6}$  y 3 átomos en las aristas que lo hacen con  $\frac{1}{2}$ , por lo que el plano (111) cuenta con 2 átomos.

Además de los átomos contenidos en cada superficie podemos observar que el área no es igual para cada plano de la celda. El plano cuadrado (100) tiene una área de  $A_{100} = a^2$ , el plano (110) con forma rectangular posee una área  $A_{110} = \sqrt{2}a^2$  y finalmente el plano (111) con forma triangular tiene una superficie de  $A_{111} = \frac{(\sqrt{2}a)(\sqrt{2a^2 - \frac{a^2}{2}})}{2} = \frac{(\sqrt{2}a)(\frac{\sqrt{3}a}{\sqrt{2}})}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$

Esto nos da una densidad atómica superficial para cada uno de los planos:

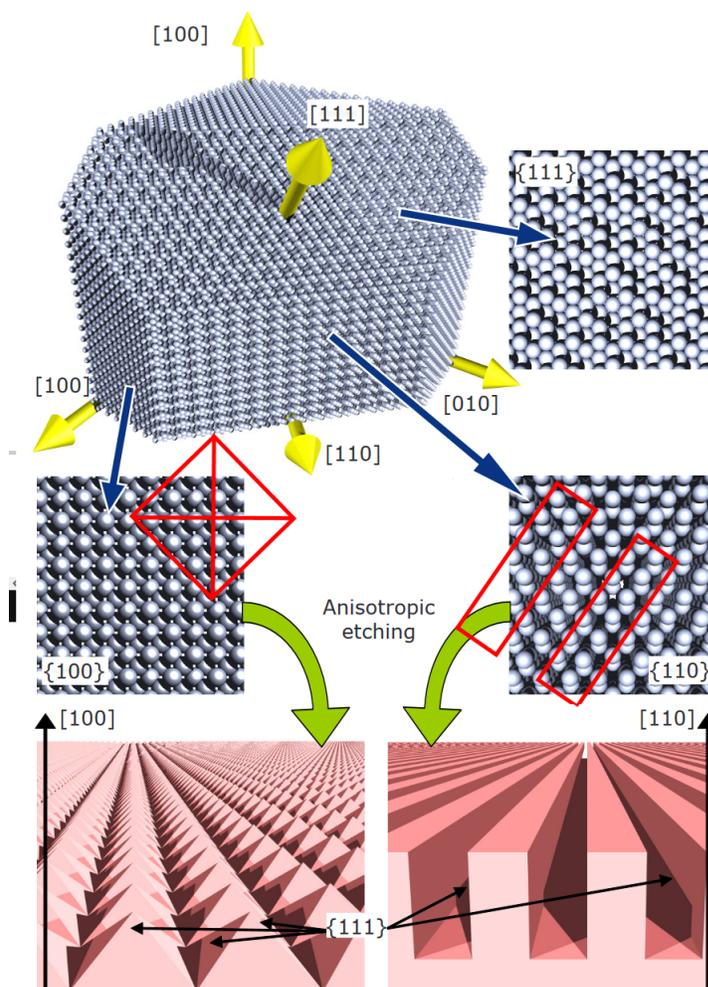


Figura 1.4: Configuración atómica de la estructura del silicio, según el plano desde donde se mire<sup>[14]</sup>.

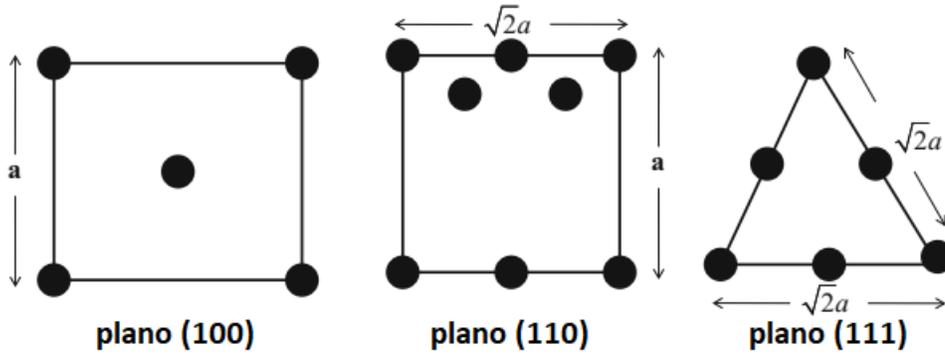


Figura 1.5: Configuración de los átomos en cada plano de silicio monocristalino<sup>[19]</sup>.

$$\begin{aligned}\delta_{100} &= 2a^{-2} \\ \delta_{110} &= \frac{4}{\sqrt{2}a^2} = 2\sqrt{2}a^{-2} \\ \delta_{111} &= \frac{4}{\sqrt{3}}a^{-2} \\ \delta_{100} &< \delta_{111} < \delta_{110}\end{aligned}\tag{1.2}$$

### 1.3. Conductividad eléctrica

El modelo más utilizado para explicar la conductividad eléctrica en semiconductores (y varios otros materiales cristalinos) es el modelo de bandas de energía. Este modelo se basa en una estructura cristalina al considerar átomos vecinos con un arreglo periódico en el espacio, se distinguen átomos cercanos y lejanos al núcleo por sus niveles de energía. Al considerar átomos vecinos en un arreglo periódico se genera un traslape de nubes de cargas que resulta en la interacción de electrones de distintos átomos y generando dos rangos de energía permitida para estos electrones, estos dos rangos son llamados "bandas" y a su vez diferenciadas entre sí como bandas de valencia y bandas de conducción. Estas bandas de energías permitidas están separadas por una brecha de energía "prohibida" pues no es posible encontrar electrones en el material con esa energía<sup>[20]</sup>.

**La banda de valencia (BV)** está ocupada por los electrones de valencia, es decir,

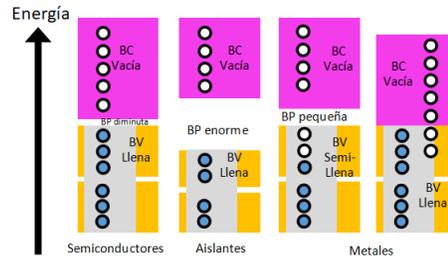


Figura 1.6: Modelo de bandas para distintos tipos de materiales: Semiconductores, Aislantes y Metales<sup>[22]</sup>.

aquellos que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Forman enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

**La banda de conducción (BC)** está compuesta por electrones libres que se han desligado de sus átomos y pueden moverse con fluidez por el material, por lo que conducen corriente eléctrica.

**La banda prohibida (BP)** es el rango de energías en las que un electrón podría estar pero no se le está permitido por la estructura atómica del material; mientras más grande, más difícil le resulta a un electrón moverse entre las BC y BV.

Tomemos en cuenta que ya se sabe por el modelo atómico de Bohr<sup>[21]</sup> que los electrones solo pueden estar en ciertos estados de energía, y en cada uno de estos estados puede haber un número limitado de electrones. Además, los electrones suelen tender a buscar el estado de menor energía, es por eso que los estados posibles en la BV y bandas inferiores se llenan primero, cuando el número de electrones del material es igual al número de electrones que caben en la banda de valencia entonces el material es aislante (figura 1.6), pues no existen electrones en la BC que transporten corriente. Además por la BP enorme, es difícil excitar un electrón lo suficiente como para que tome un estado en la banda de valencia. Por el contrario un metal requiere de muy poca energía para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción pues en algunos casos como el magnesio, encontramos un traslape de bandas de valencia y conducción (figura 1.6). En otros metales como el cobre encontramos una BV parcialmente llena por lo que aún encontramos estados disponibles por los que se pueden mover los electrones sin tener que cambiar de banda.

Los semiconductores como el Silicio son parecidos a un aislante, pues tienen el mismo

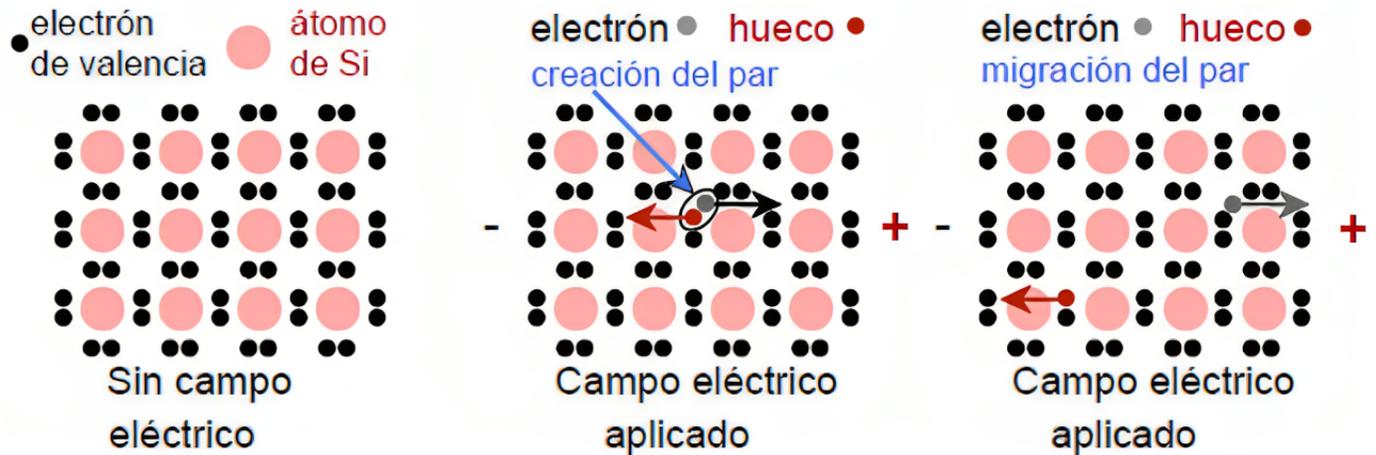


Figura 1.7: Al aplicar un campo eléctrico en un material como el silicio, se puede generar una corriente debida al desplazamiento de los electrones hacia un ánodo. Para compensar el movimiento de los electrones se genera un hueco que actúa como si fuera un electrón con carga positiva<sup>[22]</sup>.

número de electrones que lugares en la BV, por lo que esta banda está llena y la BC vacía. La principal diferencia es que los semiconductores poseen una BP muy pequeña en comparación a la de un aislante, es decir, es más sencillo excitar electrones de la BV para llevarlos a la BC en un semiconductor y así adquiera propiedades parecidas a las de un conductor.

Cuando un electrón es excitado de la BV a la BC se produce una deficiencia dentro de la BV conocida como hueco (Figura 1.7). Al aplicar un campo eléctrico a un material se puede lograr este efecto, así el electrón es libre de moverse en la banda de conducción y el hueco se mueve como si de un electrón de carga positiva se tratase. El electrón se dirige a hacia el ánodo (+) y el hueco hacia el cátodo (-).

A estos huecos y electrones se les llama "portadores de carga" pues se trata de una partícula libre no enlazada de una carga eléctrica. En el sentido estricto de la palabra un hueco no posee carga alguna. Debido a su comportamiento al mover a los electrones en el sentido apuesto a él, se le puede considerar una cuasipartícula idéntica al electrón pero de carga positiva<sup>[23]</sup>.

Existen distintos tipos de mecanismos para aumentar la conducción en películas delgadas, tales como; la conducción iónica, el flujo limitado por la carga especial, el efecto túnel, la emisión Schottky, etc<sup>[24]</sup>. El mecanismo más importante bajo el enfoque de este

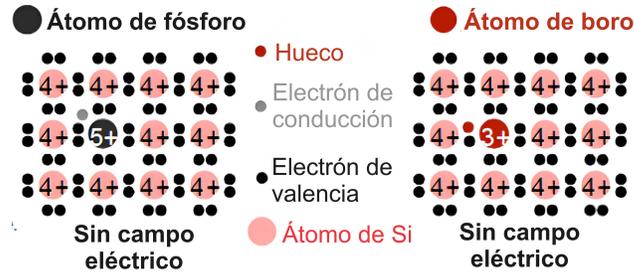


Figura 1.8: El efecto de generación de corriente se ve intensificado si existen impurezas como el boro y el fósforo en el silicio, tanto huecos como electrones son llamados portadores de carga<sup>[22]</sup>.

trabajo es la conducción por impurezas. Este tipo de conducción introduce el concepto de "donador y aceptor de electrones". Los aceptores remueven cierto número de electrones de los donadores permitiendo el movimiento de los electrones.

Se le conoce como Excitación extrínseca en los semiconductores inorgánicos cuando se depositan impurezas para favorecer el movimiento de los portadores de carga (ya sean huecos o electrones)<sup>[20]</sup>. Un ejemplo es el de la figura 1.8 en la que se muestra de ambos lados un esquema de silicio, del lado izquierdo dopado con fósforo y del lado derecho dopado con boro. El derecho es conocido como semiconductor tipo p, pues los portadores de carga son huecos, como se puede observar el boro, posee solo 3 electrones de valencia (en comparación de los 4 que posee el silicio) así que al acoplarse a la estructura cristalina del silicio genera un hueco donde falta un electrón. Aquel hueco es capaz de portar una carga positiva como ya se ha mencionado.

Análogamente, en el lado izquierdo de la figura 1.8 el silicio está dopado con fósforo convirtiéndose en un semiconductor tipo n, y al contrario del boro éste posee un electrón de valencia de más (posee 5) y por lo tanto es el electrón sobrante el que porta una carga negativa a través del material.

La conductividad eléctrica siendo la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica depende de la densidad de los portadores de carga como lo describe la ecuación 1.3.

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \tag{1.3}$$

Donde  $q$  es la carga del electrón,  $n$  y  $p$  son las densidades de electrones y huecos respectivamente y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad del electrón y del hueco. Ésta última es la velocidad por unidad de campo eléctrico adquirido por un portador de carga como resultado de la aplicación de un campo eléctrico, es decir:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1.4)$$

Siendo  $v$  la velocidad del portador, dado el campo eléctrico  $E$ [25].

En el caso de un semiconductor dopado, la conductividad eléctrica es mayormente debida al portador de carga predominante dependiendo del agente dopante, el silicio que se usó en este trabajo es tipo p, está dopado con boro, por lo que la conductividad eléctrica es cercana a:

$$\sigma \approx qp\mu_p \quad (1.5)$$

En este caso se le conoce a los huecos como portadores mayoritarios, pues son la mayor parte de la conductividad, y en cambio los electrones se consideran como portadores minoritarios. Sin embargo, no es correcto simplemente ignorar a los portadores minoritarios pues aún se pueden obtener muchos datos sobre estos.

## 1.4. Mecanismos de recombinación

La disminución de las propiedades principales de los semiconductores suelen deberse a contaminantes o propiedades intrínsecas del mismo material, induciendo defectos o sitios de recombinación. Se le conoce como "recombinación" a la producción de nuevas combinaciones, bajo el contexto de semiconductores. La recombinación de portadores de carga es el proceso opuesto a la generación, cuando dos portadores, un electrón y un hueco son recombinados cediendo energía para producción de calor de luz. Lo que reduce el tiempo de vida de los portadores y se tiene una pérdida de energía.

Los mecanismos pueden catalogarse como "radiativos" y "no radiativos" siendo los primeros los que generan cierta fotoluminiscencia en el material.

Los defectos o sitios de recombinación también son llamados "trampas de portadores" pues acortan el tiempo de vida de los portadores induciendo estados permitidos dentro de la banda prohibida en donde los portadores de carga fotogenerados se recombinan en vez de alcanzar la banda de conducción. Abordaremos tres mecanismos de recombinación:

- Shockley-Read-Hall (SRH)
- Auger
- Banda a banda

**Mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall (SRH):** también llamada "recombinación asistida por trampas" el electrón entre trampas pasa a través de un nuevo estado de energía creado en la banda prohibida por un dopante o defecto en la estructura cristalina. Aquellos estados de energía son las "trampas" e inducen una recombinación no radiativa. La energía es transformada en vibración reticular, es decir, un fonón cambiando energía térmica con el material<sup>[15]</sup>.

En una región donde varía la concentración de los dopantes, también varía el tiempo de vida y la movilidad de los portadores. El mecanismo SRH depende también de la concentración de portadores por nivel de impurificación. El tiempo de vida promedio de los portadores de carga puede expresarse definiendo coeficientes de trampas para los portadores  $C_n$  y  $C_p$  para electrones y huecos respectivamente. Si se tiene una densidad de estados de energía trampa  $N_t$  entonces el tiempo de vida de electrones y huecos está definido por las ecuaciones 1.6.

$$\tau_n = \frac{1}{C_n N_t}, \quad \tau_p = \frac{1}{C_p N_t} \quad (1.6)$$

**Mecanismo de recombinación Auger:** Este tipo de recombinación se suele dar cuando el silicio está altamente impurificado por interacciones coulombianas entre electrones y huecos formando excitones. Acorde a teorías cuánticas (Hangleiter and Häcker), la generación de estos excitones incrementa la densidad de estados de energía, que en consecuencia, incrementa la probabilidad que este mecanismo se presente y que se representa

para electrones mediante la ecuación 1.7 y para huecos mediante 1.8. Siendo  $R_n$  y  $R_p$  las tasas de recombinación de electrones y huecos respectivamente.

$$R_n = C_n n^2 p \quad (1.7)$$

$$R_p = C_p n p^2 \quad (1.8)$$

En sus artículos originales Green, Tiedje et al<sup>[16]</sup> usan el modelo tradicional de partícula libre para determinar la tasa de recombinación Auger, obteniendo lo siguiente:

$$R_{Auger} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (1.9)$$

Donde  $C_n$  y  $C_p$  son los coeficientes de recombinación Auger para el electrón y el hueco, respectivamente. Con esta tasa de recombinación se obtiene un tiempo de vida promedio de los portadores de carga:

$$\tau_{auger} = \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} \quad (1.10)$$

Si es el caso de una baja concentración de la impurificación se tendrá de vuelta lo definido en las ecuaciones 1.6 para un semiconductor tipo n y tipo p.

De lo anterior se resalta que a bajas concentraciones del dopante, la recombinación depende de  $N_t$  mientras que a altas depende de  $\Delta n$  que es el exceso de portadores<sup>[17]</sup>.

En la recombinación Auger la energía está dada por un tercer portador de carga que es excitado a un nivel más alto de energía sin moverse a otra banda. Después de esta interacción el tercer portador pierde su exceso de energía mediante vibraciones térmicas por lo que al igual que la recombinación SRH, se trata de un mecanismo no radiativo.

**Mecanismo de recombinación radiativa banda a banda:** La recombinación banda a banda es el nombre que se le da al proceso de electrones saltando de la banda de conducción a la banda de valencia. Ésta ocurre más acentuadamente en semiconductores de gap directo, por lo que es muy poco probable en el silicio. Al recombinarse electrones de la banda de conducción con huecos de la banda de valencia se emite un fotón sin la

presencia de procesos de termalización. Es un mecanismo radiativo de recombinación.

Mauro Nisoli<sup>[18]</sup> describe en su libro la tasa de emisión radiativa con una transición de portadores de carga de un nivel de energía  $\epsilon_2$  en la banda de conducción al nivel  $\epsilon_1$  en la banda de valencia y la probabilidad de que un estado  $k$  en la banda de valencia o la banda de conducción estén ocupados por las funciones  $f_v(k)$  y  $f_c(k)$ , respectivamente se tiene la tasa de emisión espontánea  $r_{sp}(\epsilon)$ :

$$r_{sp}(\epsilon) = A_{cv}f_c(\epsilon_2)[1 - f_v(\epsilon_1)] \quad (1.11)$$

Donde  $A_{cv}$  es la tasa de transición espontánea en un volumen  $V$ . De lo anterior se puede deducir el tiempo de recombinación radiativa como muestra Nisoli dado por:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0)} \quad (1.12)$$

Con  $B$  conocido como el coeficiente de recombinación,  $n_0$  y  $p_0$  son la densidad de portadores de carga en el equilibrio.

En un semiconductor real es imposible evadir por completo la recombinación no radiativa, que compite con los procesos radiativos. Por lo que la probabilidad de recombinación está dada por la suma de las probabilidades de recombinación radiativa y no radiativa, dando un tiempo de recombinación total  $\tau_{total}$ :

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (1.13)$$

Con  $\tau_{nr}$  el tiempo de recombinación no radiativa debido a Auger y a SRH. Tanto los mecanismos de recombinación radiativos como los no radiativos interfieren en el tiempo de vida de los portadores de carga, en capítulos posteriores se verán métodos para reducir la recombinación radiativa, con resultados que se podrán observar en experimentos de fotoluminiscencia.

## 1.5. Silicio texturizado micrométrico

Como ya se ha mencionado, la tecnología en energías renovables se investiga desde hace mucho tiempo, por lo que ya existen distintas técnicas para mejorar el atrapamiento efectivo de la luz de distintos semiconductores, entre ellos el silicio. Una de las técnicas más usadas es el texturizado micrométrico, que aumenta el efecto light-trapping (atrapamiento de luz).

Desde los años sesenta se exploran distintas técnicas de grabado o texturizado sobre el silicio, que consisten en disminuir el índice de reflectancia en su superficie. Existe un amplio catálogo de estructuras a escala micrométrica como; pirámides (regulares o irregulares), pirámides invertidas, o incluso estructuras tipo panal de abeja (honeycomb).

El texturizado tipo panal de abeja suele ser muy útil para tratar silicio multicristalino (mc-Si) pues el grabado (etching) resultante de este método es isotrópico, es decir, no depende de la orientación del material. De esta forma obleas delgadas sin orientación preferencial pueden ser atacadas con soluciones ácidas formadas con ácido fluorhídrico ( $HF$ ) y ácido nítrico ( $HNO_3$ ) disueltas en agua desionizada (DI), en el proceso el  $HNO_3$  oxida la superficie del Silicio formando óxido de silicio ( $SiO_2$ ) que después es retirado por el HF.

Como el grabado con solución ácida ataca la superficie del silicio por igual sin alguna forma preferencial es necesario asistir el ataque colocando una capa de algún dieléctrico (usualmente nitruro de silicio) la cual es perforada en algunos puntos estratégicos con ayuda de un láser, para que la solución ácida solo ataque un punto en específico y provoque cráteres que formarán el texturizado de panal de abeja<sup>[19]</sup>.

Para fines del proyecto se hará uso de un texturizado tipo pirámides irregulares. Para la formación de las pirámides, se utilizan las propiedades anisótropas del silicio cristalino que se mencionan en la sección anterior, por consiguiente, este tipo de texturizado solo puede lograrse en silicio monocristalino (mono-Si). La orientación afecta la tasa de disolución, Esto es atribuido a la densidad superficial de enlaces libres pues la tasa relativa de grabado aumenta con estos<sup>[26]</sup>.

Ya se han calculado las densidades superficiales para 3 de los planos más importantes

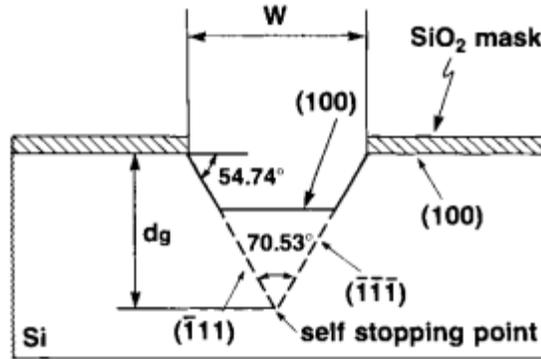


Figura 1.9: Grabado anisotrópico para una oblea de silicio orientada en el plano (100)<sup>[11]</sup>.

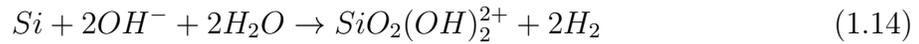
en la estructura del silicio (ec. 1.2) hay que recordar que los planos más importantes para este semiconductor suelen ser (100) y (111), como el plano (100) posee una menor densidad atómica, resulta mejor conductor en comparación con otros planos pues menor densidad atómica también implica menor densidad de defectos y enlaces insaturados resultando en una menor recombinación de superficie.

El plano (100) permite aprovechar mejor las propiedades eléctricas del silicio monocristalino. Hablando de la tasa de disolución, se observa un grabado promedio de 11.1 : 7.0 : 0.7  $\frac{\mu\text{m}}{\text{hr}}$  para los planos (100), (110) y (111) respectivamente bajo una solución de nitrato de cobre, fluoruro de amonio y agua<sup>[27]</sup>.

Un diferente tiempo de grabado en cada plano provoca la producción de pirámides aleatorias convirtiendo el plano (111) en el borde de estas, con un ángulo de 54.74° debido a que es el ángulo que forman los planos (100) y (111) con respecto a la superficie (100), se ilustra el resultado de una oblea de silicio orientada bajo el ataque químico en la figura 1.9.

El método usual para el grabado en las obleas de silicio y la formación de pirámides aleatorias consiste en someter la oblea a una solución alcalina como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH). El KOH es la mejor opción, y es la que se utiliza en el Laboratorio de Materiales Avanzados en Energías Renovables (MAVER) del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

La reacción química que ocurre al poner en contacto el silicio con la solución alcalina es:



Es decir, el ataque químico ocurre por la reacción del ion hidróxido del KOH, por lo que también se podría optar por algún otro alcalino como ya se mencionó al NaOH (hidróxido de sodio) pero resulta más conveniente usar KOH pues si bien el potasio y el sodio ambos poseen un solo electrón de valencia, el potasio al ser un átomo más grande, mantiene una menor electronegatividad. Esto significa que aquel electrón de valencia sufre de mayor apantallamiento por los electrones más cercanos al núcleo y se requiere una menor energía para ser arrancado<sup>[28]</sup>. El sodio tiene una primera energía de ionización de 5.1391 eV mientras que la del potasio es 4.3407 eV<sup>[29]</sup>, y como se aprecia en la ec. 1.14, la reacción depende de un anión hidróxido, es necesario que al ocurrir el desenlace del alcalino, se le done un electrón a la molécula de hidróxido.

En la reacción descrita en la ecuación (1.14) se forman de óxidos de silicio que permanecen en la superficie e inducen defectos no deseados que pueden fungir como trampas para portadores de carga, y se libera hidrógeno en el proceso que puede entorpecer el proceso de la producción de las pirámides aleatoria. Es necesario retirar el hidrógeno excedente, para esto se vierte 2-propanol cada 5 minutos de en las paredes del vaso de precipitado donde se da reacción. Se vierte cada 5 minutos pues al estar la solución a 80° C el alcohol se evapora. El 2-propanol funciona como tensoactivo que favorece el arrastre del  $H_2$  y además mejora la humectación de la superficie para favorecer el grabado<sup>[30]</sup>.

Como se menciona antes, el objetivo de formar un texturizado micrométrico es favorecer el efecto de atrapamiento de la luz, que mayor porcentaje de luz sea atrapada para mejorar la absorción de la radiación por el semiconductor y así mejorar la eficiencia para futuras aplicaciones, las pirámides mejoran este efecto pues alargan la trayectoria de la luz. Como se muestra en la figura 1.10 dan mayor oportunidad para que la luz sea absorbida, pues si bien la luz es usualmente reflectada por las propiedades ópticas del silicio cristalino, al verse alterada la trayectoria, la luz reflectada vuelve a impactar contra la superficie, y dependiendo del ángulo de la luz entrante este proceso puede repetirse varias veces.

La microscopía electrónica de barrido, mejor detallada más adelante, muestra la mor-

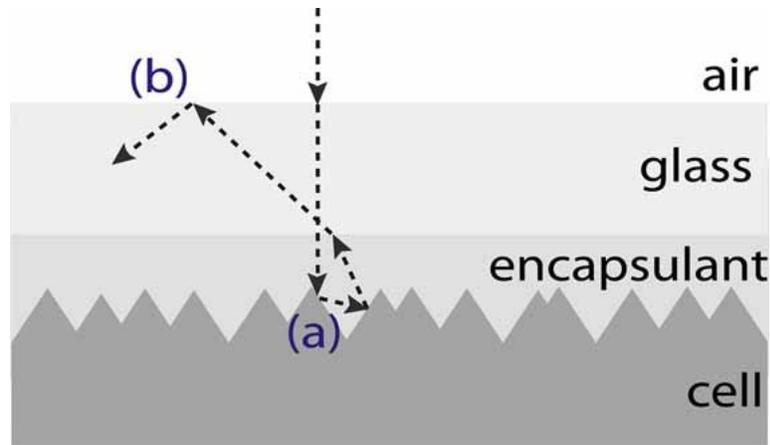


Figura 1.10: Trayectoria de la luz reflejada en una superficie de silicio con texturizado tipo piramidal<sup>[31]</sup>.

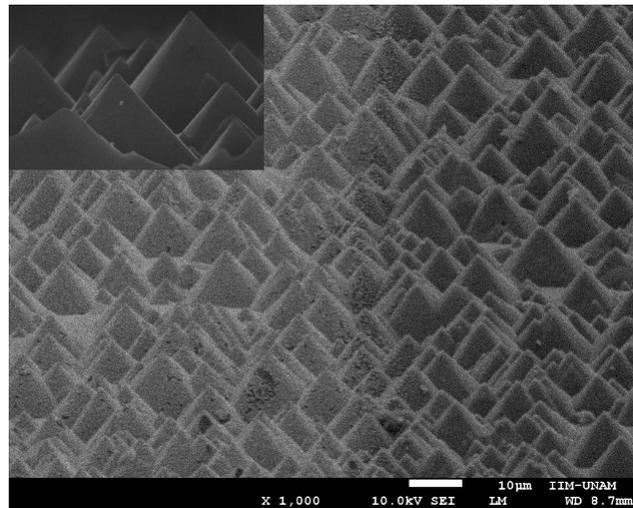


Figura 1.11: Estructura superficial del silicio después del ataque de KOH a  $10\mu m$ .

fología del silicio como se puede apreciar en la figura 1.11. Se logran observar pirámides aleatorias sin ningún orden en especial, pero todas dentro del rango micrométrico. La presencia de estas pirámides aumenta el efecto light-trapping como se ilustra con la figura 1.10; sin embargo, se puede mejorar aún más este efecto generando silicio poroso con texturizado nanométrico.

## 1.6. Texturizado nanométrico (MACE)

Con el fin de mejorar aún más el atrapamiento de la radiación electromagnética que emite el sol, la superficie de la oblea de silicio es sometido a procesos de texturizado nanométrico que al igual que con el texturizado micrométrico existe una amplia gama de técnicas, la mayoría eliminan el material desde la superficie hacia el interior. Algunos de estos métodos son como el denominado ataque por ion reactivo o RIE por sus siglas en inglés (reactive ion etching) o sus derivados; ataque electroquímico con HF; ataque químico asistido por metal o MACE por sus siglas en inglés (Metal Assisted Chemical Etching); irradiación láser y método FCC Cambridge<sup>[33]</sup>.

A continuación, se detallará el ataque químico MACE pues es el utilizado en este proyecto. El método MACE es el resultado de las reacciones entre HF y un oxidante catalizadas por un metal noble, es usualmente utilizado para la producción de nanoestructuras de silicio, como pueden ser nanocables, nanoconos o lo que nos interesa en esta ocasión; nanoporos. El método es simple y de bajo costo y permite controlar los parámetros básicos de la nanoestructura deseada. Este proceso generalmente implica depositar una capa delgada de un metal noble en la superficie de un sustrato, seguido sumergirlo en una solución oxidante para llevar a cabo una reacción de óxido-reducción en la superficie del metal que provoca la difusión de huecos ( $h^+$ ). Este exceso de huecos permite que el silicio se disuelva en presencia de HF, generando un ataque solo donde el metal fue depositado, finalmente se remueven las partículas del metal residual con algún ácido.

La técnica MACE se usa normalmente para el crecimiento de nanoalambres,<sup>[34]</sup> el método antes descrito se detalla en la figura 1.12. El mecanismo se puede modelar como un procedimiento electroquímico localizado en el que el silicio se comporta como un ánodo y el metal catalizador como un cátodo, funcionan como un diodo que impulsa un flujo de corriente que interactúa con el entorno.

Una vez que el metal es depositado sobre la superficie del silicio, éste es sumergido en una solución de peróxido y ácido fluorhídrico  $HF : H_2O_2$  la reacción ocurre en dos partes, la primera parte ocurre en el cátodo (el metal) donde el peróxido reduce el cátodo por lo que el metal pierde electrones, para mantener el equilibrio toma estos electrones del

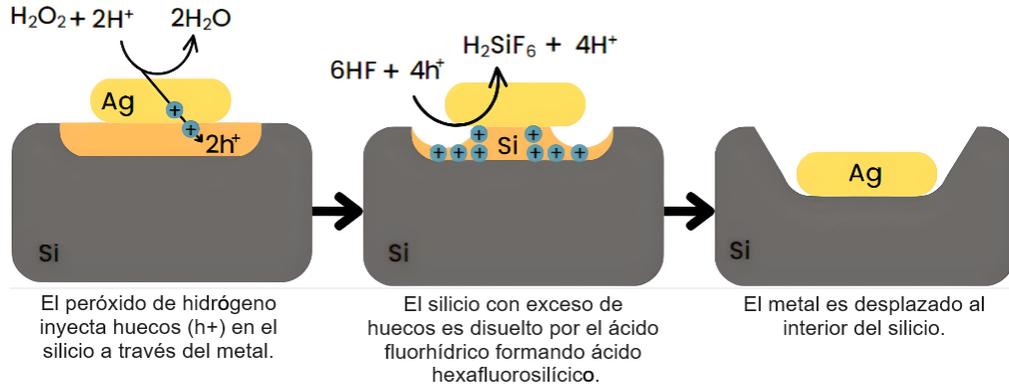
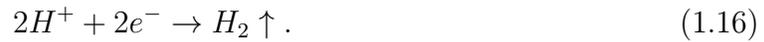
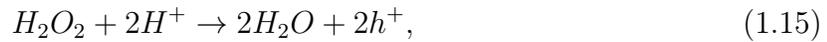
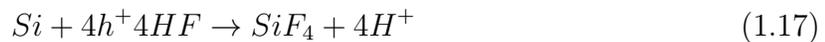


Figura 1.12: Diagrama esquemático del método MACE<sup>[33],[35]</sup>.

silicio<sup>[36]</sup> como se observa en la figura 1.12 y se describe en las siguientes reacciones:



Donde precisamente  $h^+$  y  $e^-$  son huecos y electrones, respectivamente. En el caso de la reacción en el ánodo esto ocurre cuando el sustrato de silicio es oxidado y disuelto por el ácido fluorhídrico. Así con un Silicio con excesos de huecos tenemos<sup>[37]</sup>:



Como podemos ver en las ecuaciones 1.17 y 1.18 la reacción no depende del metal que se usa pues el metal solo sirve de catalizador, es el puente para generar huecos ( $h^+$ ) en el silicio para posteriormente reaccionar con el HF y ser disuelto. La reacción libera gas hidrógeno ( $H_2$ ) y ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ).

Si bien la reacción no depende directamente del metal, encontramos que el ataque resulta más eficiente usando ciertos metales, incluso hay metales que no podrían cumplir la función de catalizador. En el presente trabajo solo se usó cobre y plata, se espera un mejor ataque usando plata esto a razón del potencial estándar de reducción que resulta

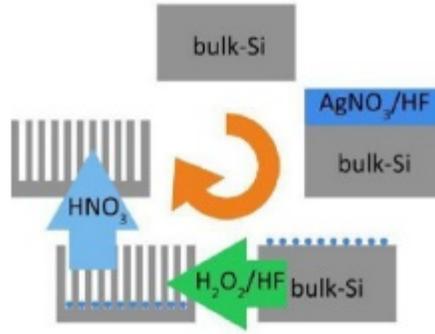
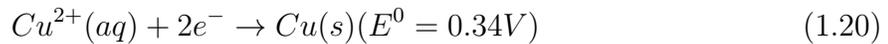


Figura 1.13: Representación sistemática del procedimiento MACE<sup>[39]</sup>.

mayor en la plata,<sup>[38]</sup> en otras palabras, la plata resulta más susceptible a donar y aceptar electrones en soluciones acuosas:



Después del ataque el metal residual (ya sea cobre o plata) puede ser fácilmente retirado usando una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico  $HNO_3 : HCl$  como se observa en la figura 1.13 el uso de estos ácidos no repercute de una manera notable en las propiedades del silicio.

Para el depósito de la capa delgada del metal noble se usan dos técnicas distintas en el laboratorio MAVER del Instituto de Materiales (donde se lleva a cabo esta investigación)- La primera es un depósito físico del metal por la técnica de sputtering y la segunda un depósito químico por medio de una disolución.

**Técnica de crecimiento: Sputtering** o también conocida como técnica de erosión catódica. Funciona a partir del bombardeo con partículas de muy alta energía hacia un blanco (el metal), el resultado de estas colisiones es la liberación de partículas del blanco que inciden en el sustrato formando así una película delgada sobre este<sup>[40]</sup>.

El depósito se lleva a cabo mediante un equipo Cressington Sputter Coater. El metal a depositar se usa en forma de placa circular y es llamado "blanco" el cual es bombardeado por iones generados en un plasma "glow discharge" que es un plasma generado por el paso de una corriente eléctrica a través de un gas, cuyo comportamiento es descrito por las

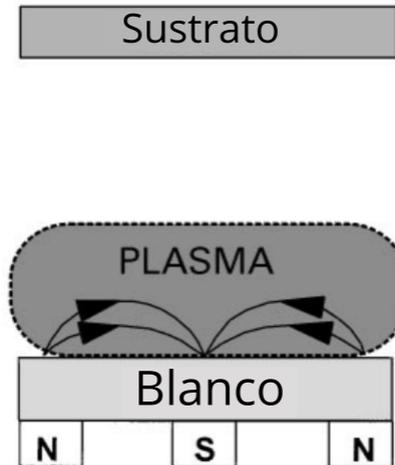


Figura 1.14: Magnetron balanceado convencional. La corriente que se hace pasar por el gas genera un plasma<sup>[40]</sup>.

conocidas leyes de Paschen<sup>[41]</sup>, además de los electrones antes mencionados que provocan una ruptura en los átomos del blanco, también se liberan electrones secundarios<sup>[40]</sup> que son emitidos de la superficie del blanco como resultado del bombardeo iónico. Estos electrones son importantes para la producción del plasma pero también pueden interferir en el depósito de la película delgada sobre el sustrato.

Para mantener los electrones secundarios confinados a una vecindad cercana al blanco, el equipo Cressington tiene un magnetron que mantiene el campo magnético paralelo al sustrato, un polo está posicionado en el centro axial del blanco, mientras que el segundo polo se encuentra en forma de anillos magnéticos alrededor del primer polo. De esta forma no solo se mantienen contenidos los electrones secundarios, sino que también se incrementan las probabilidades de que ocurra una colisión entre el blanco y partículas ionizadas. En la figura 1.14 se observa un esquema.

El aumento de la eficiencia de ionización del magnetron resulta en un plasma más denso en la región cercana al blanco, además que permite la descarga operando a presiones muy bajas (entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  mbar).

**Técnica de crecimiento por disolución:** Requiere una solución de Nitrato de plata (o de cobre) y ácido fluorhídrico<sup>[42]</sup>. Se prepara una mezcla de ambas soluciones y se introduce el sustrato sobre el que se busca depositar el metal, la concentración del nitrato

es baja, se disuelven 0.043 gramos de nitrato en 50 ml de agua, una mayor concentración del nitrato lleva a una adherencia mayor del metal en la superficie del sustrato.

Durante esta técnica de crecimiento no ocurre ninguna reacción, se trata de un proceso físico en donde el nitrato es depositado en la superficie del semiconductor, al tratarse de una disolución se puede llegar a tener un crecimiento más uniforme que con la técnica de sputtering, pero resulta más difícil saber el grosor de la capa que se deposita. Después de varios experimentos en el laboratorio se ha determinado un mejor efecto al dejar los sustratos de silicio durante 30 segundos bajo el efecto de la disolución. Una vez depositado el metal se sigue el proceso de texturizado nanométrico ya detallado.

## 1.7. Técnica PECVD

La técnica PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) es un tipo de proceso de los denominados CVD (Chemical Vapor Deposition) los cuales son utilizados para fabricar recubrimientos duros a temperaturas de entre 900°C a 2000°C lo cual limita el procedimiento a materiales que puedan soportar estas temperaturas.

En especial la técnica asistida por plasma PECVD permite disminuir el intervalo de temperaturas desde 100°C hasta los 400°C. Esta técnica consiste en la activación de distintas especies químicas las cuales son responsables del depósito, esta activación ocurre mediante una descarga de radiofrecuencia (RF), lo que provoca que no sea necesario elevar la temperatura, esta técnica se ilustra en la figura 1.15.

El electrodo inferior conectado a una resistencia permite el calentamiento de la placa (roja) hasta una temperatura específica a través de un controlador. La fuente RF conectada al electrodo superior (el cual debe estar aislado eléctricamente) permite la creación del plasma entre los dos electrodos de la cámara.

Los controladores utilizados pueden regular la potencia de RF incidente, la temperatura, la impedancia y la densidad electrónica. Lo anterior está relacionado con la densidad y el tipo de especies activas dentro de la cámara. Dentro del plasma ocurren reacciones químicas fuera de un equilibrio termodinámico. Muchos de los procesos que ocurren dentro del equipo pueden ser favorables en energía, pues la temperatura en el plasma puede

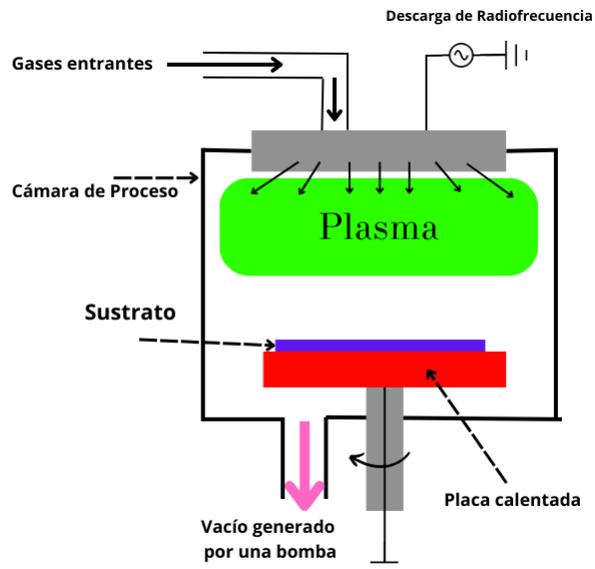


Figura 1.15: Esquema del interior del equipo de PECVD<sup>[32]</sup>.

alcanzar hasta los 2000K.

El equipo utilizado para el depósito PECVD cuenta con entrada de gases y un sistema para controlar individualmente el flujo de cada uno de estos, además de un sistema de cuatro bombas de alto vacío que logran generar hasta un vacío de  $10^{-15}$  Torr. También se cuenta con una válvula de conductancia variable para tener un control sobre la presión. Como se aprecia en el diagrama, se cuenta con dos electrodos, un cátodo que se conecta directamente a la fuente de poder del plasma y un ánodo que es eléctricamente aterrizado a tierra. Ambos son de acero inoxidable 316 con área de  $128\text{cm}^2$  y a una distancia fija de 1.5cm.

Los átomos presentes en fase gaseosa pueden ser ionizados al someterse a un campo eléctrico, liberando electrones al medio con la energía suficiente para colisionar con otras especies químicas, generando así la activación del plasma que viene con una cadena de reacciones en fase gaseosa.

La morfología y la temperatura del sustrato influyen en la movilidad de las especies sobre la superficie de crecimiento. La temperatura está relacionada con la medida cinética de adsorción y desorción de las especies que se generan en el plasma. Las especies neutras que se generan durante el depósito se difunden en todas las direcciones incluyendo sobre la superficie del sustrato, donde se incorporan a éste mediante adsorción física<sup>[43]</sup>.

Es sabido que los sistemas termodinámicos suelen buscar el estado de mínima energía. Dentro de la cámara, los átomos de las especies que pueden moverse sobre la superficie del sustrato buscan sitios favorables para disminuir la energía. Se espera entonces que, con el tratamiento de plasmas, los átomos de las especies presentes en la cámara tomen lugar en enlaces sueltos, defectos cristalinos o lugares con afinidad química, pasivando o estabilizando la superficie.

Un punto importante a consideración es la necesidad de una temperatura alta, pero no demasiado pues después de  $600^{\circ}\text{C}$  se llega a la temperatura de cristalización del silicio<sup>[44]</sup>. Si esta temperatura es superada entonces el sustrato perderá las propiedades electrónicas que caracterizan al silicio monocristalino, pues en el proceso de cristalización resultaría en silicio multicristalino.

Si se mantiene el sustrato a una temperatura baja, entonces la longitud de difusión de las especies químicas en la cámara disminuirá dificultando que los nuevos átomos de silicio en la superficie puedan situarse de forma ordenada. Para temperaturas lo suficientemente altas la activación de centros de nucleación se inicia, favoreciendo enlaces químicamente estables que reducen defectos y enlaces metaestables<sup>[30]</sup>.

La energía no térmica que se induce en el sistema favorece la generación de iones y partículas que son altamente reactivas, en especial durante la presencia del plasma. Al ser capaces de modificar la presión de las especies podemos determinar el trabajo aplicado sobre la superficie, así como el grado de homogeneidad de la difusión de éstas. La tasa de depósito es directamente proporcional a la tasa de flujo másico de los gases, la presión y la potencia RF en el plasma.

Los defectos introducidos en el sustrato de silicio mediante las dos técnicas de texturizado, anteriormente analizadas, favorecen la recombinación de portadores de carga fotogenerados lo que limita la conversión de energía, reduciendo la movilidad de estos y por lo tanto su tiempo de vida. Stegemann et. al<sup>[45]</sup> ya han tenido resultados favorables minimizando las pérdidas por recombinaciones en silicio amorfo hidrogenado con texturizado micrométrico, usando un tratamiento de depósito similar.

El tiempo de vida de los portadores de carga depende de la trayectoria de que recorren antes de ser recombinados. A esto se le llama longitud de difusión, ya sea de banda a

banda, por transferencia de calor o por la presencia de defectos de red. Lo anterior se deduce de la siguiente ecuación:<sup>[30]</sup>.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (1.21)$$

Donde  $\tau_b$  corresponde al tiempo de vida en bulto (cuando se considera al espesor) y  $\tau_s$  al de la superficie y es análogo a la ecuación 1.13.

El aumento de la longitud de difusión se traduce a un mayor tiempo de vida de los portadores de carga y menos defectos en el silicio. La técnica PECVD ha demostrado ser una excelente opción para aumentar la longitud de difusión.

## 1.8. Caracterización

Para la caracterización de las muestras se utilizan 4 técnicas: Para observar la morfología y la estructura de la superficie del silicio se usó microscopía electrónica de barrido (SEM). Para medir la resistividad de las muestras y así estudiar el cambio que ha habido en sus propiedades eléctricas, utilizamos una técnica conocida como "Prueba de 4 puntas". Las propiedades ópticas que de los sustratos fueron medidas con Fotoluminiscencia (PL) que corrobora un aumento en la absorbancia entre tratamientos. Finalmente, para medir el tiempo de vida de los portadores de carga del semiconductor dopado, se usó el instrumento Sinton Wafer-Lifetime.

### 1.8.1. Microscopio electrónico de barrido

Al hablar de silicio texturizado está implícito en el nombre que se piensa alterar la superficie de éste; por esto es que es necesaria una técnica que nos permita visualizar el cómo alteramos la superficie. Para esto se analizan los sustratos mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope).

El microscopio de barrido es un instrumento capaz de ofrecer información procedente de la superficie de la muestra, es por ello que es tan útil para estudiar la morfología de un material. El funcionamiento de éste es similar al de un microscopio óptico, la principal

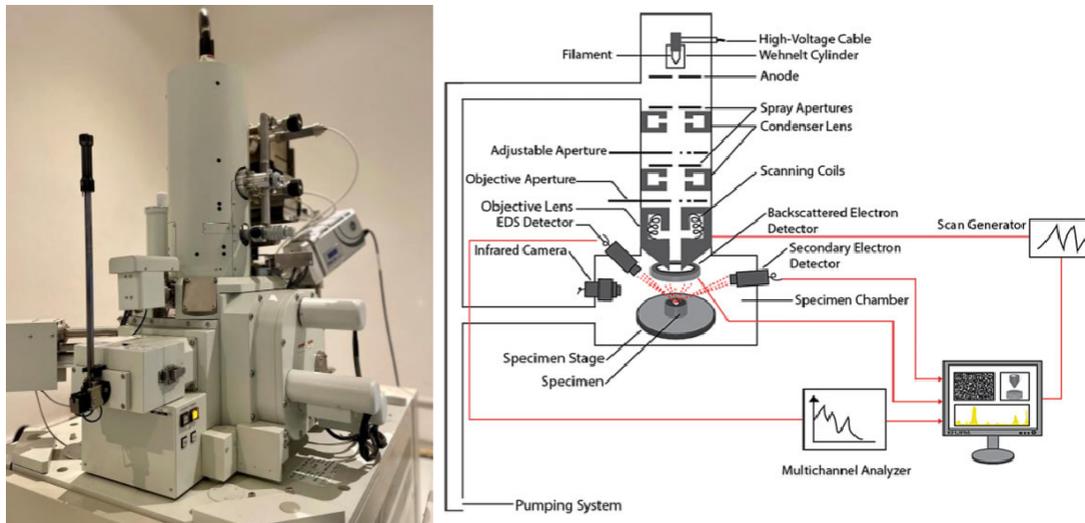


Figura 1.16: Fotografía del SEM, con un esquema de sus componentes dentro de la columna de electrones y la cámara de especímenes<sup>[47]</sup>.

diferencia es que mientras un microscopio óptico utiliza un haz de luz, el SEM analiza la muestra con un haz de electrones.

El microscopio usado para la captura de imágenes del silicio es un SEM JEM-7600F equipado con cañón de emisión de campo tipo Schottky y con una Lente objetiva Semi-In Lens que permite obtener imágenes con alta resolución espacial y optimizar su funcionalidad analítica.

Además, el SEM está equipado con 4 detectores para la obtención de imágenes. Un detector de electrones secundarios colocado fuera de la lente objetiva. Un detector mixto de tipo In Lens, el cual permite filtrar el tipo de información a recuperar. Dos detectores de electrones retrodispersos, uno colocado fuera de la lente objetiva (LABE- Low Angle Backscattered Electrons) y otro colocado dentro de la columna.

Como se aprecia en la figura 1.16 la sección superior de la columna está compuesta por un conjunto de electrodos asociados denominados como "cañón de electrones" que requieren una alimentación de alto voltaje (30-40 kV). El cañón de electrones funciona precisamente como una fuente de electrones acelerados con diferente potencial, la fuerza con la que estos electrones viajan a través de la columna depende del voltaje de aceleración usado que se encuentra entre los 0.5 y 30 kV dependiendo del tipo de muestra a analizar.

Cuando el haz de electrones llega a la superficie de la muestra se generan electrones

secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE). Los SE son emitidos por la muestra en consecuencia de las ionizaciones producidas por interacciones inelásticas, poseen baja energía (menor a  $50eV$ ) y son estos los que proveen el espectro de la imagen de la topografía de la superficie examinada.

Los BSE tienen una mayor energía (mayor a  $50eV$ ) y menor resolución pues provienen de interacciones elásticas, son utilizados para obtener imágenes de contraste al interactuar con átomos de la muestra generando electrones secundarios, por aquella interacción son sensibles a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie, esta variación ofrece una imagen de superficie de contraste topográfico, si tenemos una superficie totalmente lisa se podrán observar distintos tonos de gris en función de varias fases distintos materiales, a mayor número atómico mayor es la intensidad de tono.

Ya se han mencionado los 4 detectores con los que cuenta el SEM, son estos los encargados de generar la imagen, el Detector de Electrones Secundarios (SEI por sus siglas en inglés) obtiene imágenes de alta resolución, y los Detectores de Electrones Retrodispersados (BEI por sus siglas en inglés) obtienen la topografía de la superficie. El último detector mixto, se trata de un detector de energía dispersa (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que detecta los rayos X generados permitiendo realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra<sup>[47],[48]</sup>.

### 1.8.2. Técnica de 4 puntas

Al alterar la superficie del silicio también alteramos su resistividad, pues como se ha mencionado en capítulos anteriores, se generan defectos e impurezas que pueden afectar las propiedades electrónicas de la oblea de silicio original. Como el silicio se tiene en forma de una placa resulta inviable medir la resistividad por métodos convencionales como podría medirse en una resistencia o un cable. La geometría de la muestra (cuadrada) permite utilizar un sistema de medición conocido como "cuatro puntas", usado normalmente para medir resistividad en películas delgadas<sup>[30]</sup>.

Si bien el método de cuatro puntas resulta una buena opción, la medida depende de la geometría de los contactos. Estos contactos son cuatro puntas metálicas de tungsteno colineales, espaciadas por igual y con un radio definido, cada punta está soportada por

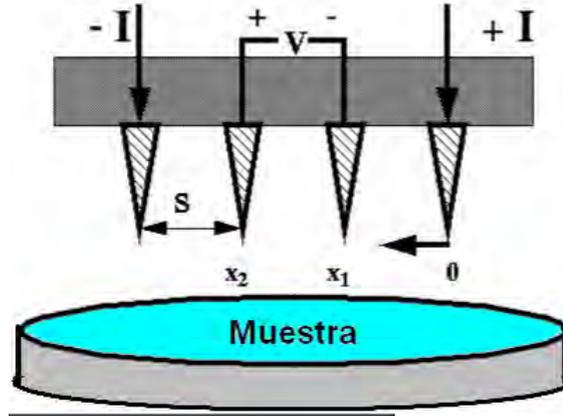


Figura 1.17: Esquema de la configuración del instrumento de cuatro puntas.

resortes para minimizar el daño sobre la muestra.

Una fuente de corriente directa suministra corriente a través de las dos puntas externas, dicha corriente viaja por la muestra para llegar a las dos puntas internas las cuales están conectadas a un voltímetro de alta impedancia. El espacio entre las puntas es de 1 mm como se muestra en la figura 1.17.

Si el tamaño de la dimensión lateral de la muestra es mucho mayor que el espaciado entre las puntas, entonces podemos asumir que las puntas son infinitesimales y la muestra semi-infinita al menos en la dimensión lateral. La suposición anterior indica una esfera de corriente que emana de las puntas externas y se dirige hacia el centro de la muestra (hacia las puntas internas).

Los sustratos de silicio sobre los que se trabajan tienen un espesor de  $270\mu\text{m}$  y se pueden considerar como películas delgadas. Al analizar la punta exterior que inyecta corriente mencionada antes (como se aprecia en la figura 1.18) podemos observar que esta corriente se desplaza sobre la muestra en una capa cilíndrica equipotencial, por lo que la densidad de corriente  $J$  está dada por la superficie del cilindro:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{I}{2\pi rT} \quad (1.22)$$

Ahora, utilizando la ley de Ohm  $E = \rho J$ , considerando el campo eléctrico  $E$  igual a la caída del voltaje sobre el cambio en el radio del cilindro; es decir,  $-\frac{\Delta V}{\Delta R}$  (negativo porque el voltaje decrece a razón del aumento de  $r$ ), se obtiene la ecuación 1.23.

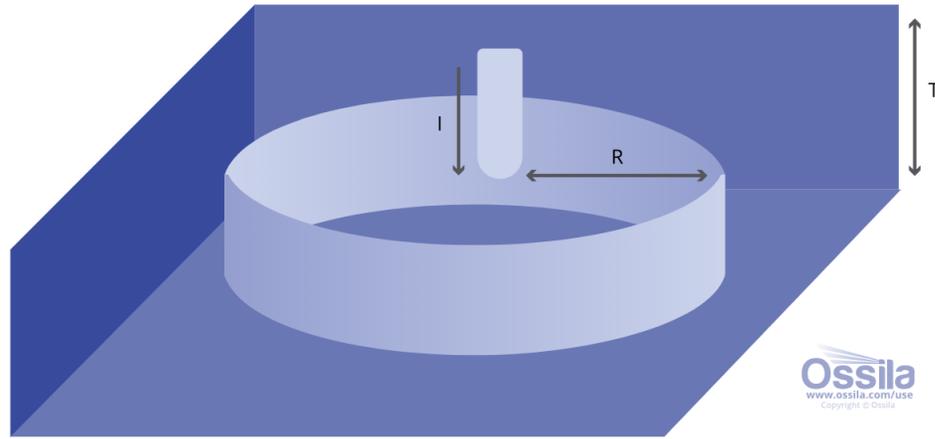


Figura 1.18: Una punta inyectando corriente  $I$  en una película delgada de un material conductor con espesor  $T$ <sup>[49]</sup>.

$$\frac{dV}{dR} = -\rho\left(\frac{I}{2\pi RT}\right) \quad (1.23)$$

La resistividad está definida como la resistencia del material multiplicada por el espesor de éste, entonces la resistencia  $R_s = \frac{\rho}{T}$ . Así integrando de  $r$  a  $r'$ .

$$\int_V^{V'} dV = \int_r^{r'} -R_s\left(\frac{I \cdot dR}{2\pi R}\right) = \frac{R_s I}{2\pi} \int_r^{r'} -\frac{dR}{R} = \frac{R_s I}{2\pi} [-\ln(R)]_r^{r'}$$

$$V - V' = \frac{R_s I}{2\pi} (\ln(r') - \ln(r)) \quad (1.24)$$

Como la prueba de cuatro puntas mide la diferencia de voltaje medida en las dos puntas interiores entonces enumerando las puntas de derecha a izquierda,  $r_1$  la posición de la punta de donde emana la corriente hasta  $r_4$  que es donde la corriente es colectada, entonces el voltaje medido por las puntas 2 y 3 corresponde a las distancias que hay entre ellas y las puntas 1 y 4, de esta manera recordando la distancia  $S$  entre punta y punta:

$$V_2 = \frac{IR_s}{2\pi} (\ln(2S) - \ln(S))$$

$$V_3 = \frac{IR_s}{2\pi} (\ln(S) - \ln(2S))$$

de esta manera la diferencia de voltaje es:

$$\Delta V = V_2 - V_3 = \frac{IR_s}{2\pi}(2\ln(2S) - 2\ln(S)) = \frac{IR_s}{\pi} \ln(2) \quad (1.25)$$

Ahora regresando a términos de resistividad a partir de la resistencia  $R_s$ , la resistividad resulta:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} T \frac{\Delta V}{I} \approx (4.53) T \frac{\Delta V}{I} \quad (1.26)$$

Este resultado<sup>[49]</sup>. considera que la medición está efectuada a manera que el borde de la muestra debe estar al menos a una distancia de  $5S$  de cualquiera de las cuatro puntas. Para algún caso distinto se han derivado distintos factores de corrección,<sup>[4]</sup> los cuales no son necesarios para los fines de este proyecto.

Es importante mencionar el cálculo de la resistividad, pues resulta uno de los parámetros más importantes que tomar en cuenta en los semiconductores, pues está relacionada con el contenido de impurezas o defectos en la estructura cristalina, factores que pueden reducir la movilidad de los portadores de carga.

La conductividad  $\sigma$  del material también resulta un parámetro importante el cual se obtiene directamente de la resistividad pues se trata de su inverso multiplicativo. Es importante resaltar la conductividad pues cambia según si el semiconductor esté expuesto o no a la luz<sup>[30]</sup>.

### 1.8.3. Fotoluminiscencia

Se conoce como luminiscencia a todo fenómeno que implica la absorción de la luz para su posterior emisión. En particular aquella radiación electromagnética producida por la absorción de fotones en un material expuesto a una fuente de luz se denomina fotoluminiscencia<sup>[50]</sup> (PL).

Para lograr una caracterización eficaz mediante PL se utiliza un LASER (Light Amplified by Stimulated Emission of Radiation) cuya energía de excitación debe ser superior a la de la brecha prohibida del material a analizar. Para eso se usó el LASER del laboratorio MAVER del IIM que es de He-Cd con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 20 mW. Un espectrofotómetro con salida a un detector, este detector es

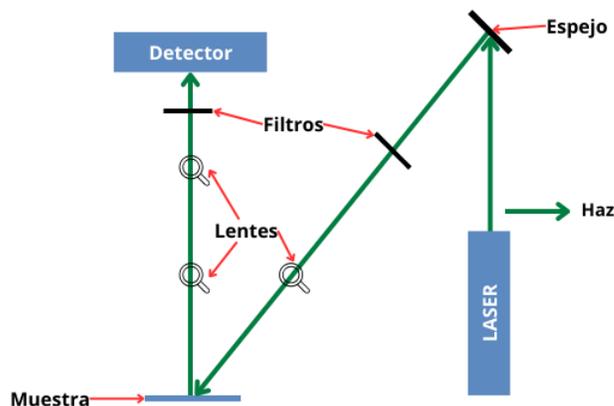


Figura 1.19: Esquema de Arreglo de filtros y lentes en fotoluminiscencia<sup>[51]</sup>.

un fotomultiplicador marca Princeton Instruments. Los datos se colectaron con el software SPECTRA MANAGER y un dispositivo HUB que comunica al dispositivo con la computadora. El intervalo de medición fue entre los 350 a 700 nm con pasos de 5nm.

Como se muestra en la figura 1.19 la muestra se coloca sobre un porta objetos de manera horizontal con ayuda de cinta de carbón doble cara. Con cuidado para que no se dañe. La luz tanto incidente como reflejada pasa por un sistema de filtros y lentes, además la temperatura de la habitación se mantiene en  $16^{\circ}C$ .

La fotoluminiscencia es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de ser excitado por fotones. En un sólido semiconductor la luz incidente excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción cuando su energía excede el tamaño de la brecha de energía prohibida entre ambas bandas<sup>[52]</sup>.

El exceso de energía en el semiconductor tiene que ser liberado. Para esto existen varios mecanismos que compiten entre sí, tales como la transformación en energía térmica por medio de vibraciones de la red cristalina, la emisión de electrones Auger y la emisión del exceso de energía en forma de fotones, etc<sup>[53]</sup>. Este último proceso da lugar a la emisión fotoluminiscente y del que ya se habló en la sección 1.4.

#### 1.8.4. Determinación del tiempo de vida de portadores de carga

Uno de los parámetros más importantes en una oblea de silicio que está destinada a una celda solar es la medida del tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios. La téc-

nica más común para medirlos se basa en el análisis del decaimiento de la fotoconductividad después de un muy corto pulso de luz. En el laboratorio se usó un método alternativo para medir la fotoconductividad bajo un estado estacionario o cuasi-estacionario que simplifica la determinación de tiempos de vida realmente bajos usando varios pulsos de luz cortos y aumentando la intensidad de éstos, pues se ha determinado que el rango de tiempos de vida medibles está limitado por intensidad de la señal<sup>[54]</sup>.

El análisis clásico de la fotoconductividad en un semiconductor bajo un estado estacionario de iluminación se expresa en densidades de corriente de los rangos de fotoconducción y recombinación debida a un balance entre estos dos rangos en pares electrón-huecos.

$$J_{ph} = J_{rec} \quad (1.27)$$

Como consecuencia del balance, al excitar la muestra con los pulsos cortos de luz se genera un exceso de concentración de portadores de carga, por lo que la recombinación total en una muestra de espesor  $T$  puede ser expresada en la densidad promedio del exceso de portadores de carga  $\Delta n_{av}$  por lo que dado un tiempo de vida efectivo para portadores minoritarios  $\tau_{eff}$  tenemos la densidad de corriente debida a la fotoconducción dada como:

$$J_{ph} = \frac{\Delta n_{av} q T}{\tau_{eff}} \quad (1.28)$$

Que proviene de la forma clásica en la que se describe el rango de recombinación  $\Delta n = \left(\frac{d\Delta n}{dt}\right)_{rec} \tau_{eff}$  descrito por Benda, V. (2018)<sup>[55]</sup>. El exceso de portadores fotogenerados también resulta en un incremento en la conductancia, como el exceso en la densidad es el mismo para portadores minoritarios y mayoritarios  $\Delta n = \Delta p$  y la ecuación 1.3 nos da el incremento como:

$$\sigma_L = q(\Delta n_{av} \mu_m + \Delta p_{av} \mu_p) T = q \Delta n_{av} (\mu_n + \mu_p) T \quad (1.29)$$

El incremento en la conductancia puede ser medido encontrando  $\Delta n_{av}$  y  $(\mu_n + \mu_p)$ . La figura 1.20 muestra el instrumento usado para medir estos factores.

Usando las ecuaciones 1.28 y 1.29 podemos obtener una ecuación para el tiempo de vida efectivo.



Figura 1.20: WTC-120PL - Medida del tiempo de vida en obleas con un detector Sinton<sup>[56]</sup>.

$$\tau_{eff} = \sigma_L / [J_{ph}(\mu_n + \mu_p)] \quad (1.30)$$

De esta manera es posible medir  $\tau_{eff}$  pues como ya se mencionó la parte inferior del instrumento posee detectores capaces de obtener  $\sigma_L$  y  $(\mu_n + \mu_p)$  para una irradiancia dada por la parte superior del instrumento Sinton de la figura 1.20 que a su vez es esta irradiancia con la que  $J_{ph}$  puede ser obtenida mediante un software mediador.

Como se mencionó al principio de esta sección, este método alternativo permite la detección de tiempos de vida más pequeños, considerando que la sensibilidad del instrumento Sinton usado es de  $7V/S$  a  $27V/S$  y que  $5mV$  constituye una señal adecuada dada por la lámpara superior, la ecuación 1.30 implica que el límite de detección de tiempo de vida del instrumento es  $3\mu s$  con una iluminación de la intensidad de un sol, pero el aparato Sinton ha sido diseñado para aumentar la intensidad del flash. Teóricamente si la irradiancia es aumentada a la de 1000 soles el límite de detección puede llegar hasta los  $3ns$ <sup>[54]</sup>.

### 1.8.5. Reflectancia

El objetivo de aplicar los tratamientos de texturizado es disminuir la reflectancia y por lo tanto mejorar la absorción de luz de la oblea de silicio original pulida. Para saber si es que ha tenido éxito el tratamiento, existe la técnica UV-vis que es capaz de medir la reflectancia incluso para películas delgadas.

Para esta medición se utiliza un equipo F10-RT-UV Thin-Film Analyzer de Filmetrics A KLA Company. Instrumento que determina las características de películas delgadas midiendo como esta película interactúa con la luz. Esta técnica óptica suele ser muy recomendada pues es no destructiva y requiere de muy poca o ninguna preparación del sustrato.

El equipo determina las constantes ópticas del material a analizar, que describen como la luz se propaga sobre la película en un tiempo fijo, es decir. El campo electromagnético que está dado por la ecuación:<sup>[57]</sup>

$$A \cos\left(n \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \exp\left(-k \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (1.31)$$

Donde  $A$  es la amplitud de onda,  $x$  es la distancia,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz, y  $n$  y  $k$  son el índice de refracción y el coeficiente de extinción del sustrato respectivamente. El índice de refracción  $n$  está definido como el coeficiente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad en el material. El coeficiente de extinción mide que tanta luz absorbe el material.

La reflexión ocurre cuando la luz cruza una interfaz entre dos materiales diferentes, la fracción de la luz que es reflectada por una interfaz está determinada por una discontinuidad en  $n$  y en  $k$ .

El equipo Filmetrics es capaz de medir la luz reflectada que se muestra en la figura 1.21. Variando la longitud de onda emitida, considerando que el aire tiene constantes  $k=0$  y  $n=1$ . La reflectancia en un caso ideal con un ángulo de incidencia muy cercano a cero puede ser determinada como:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (1.32)$$

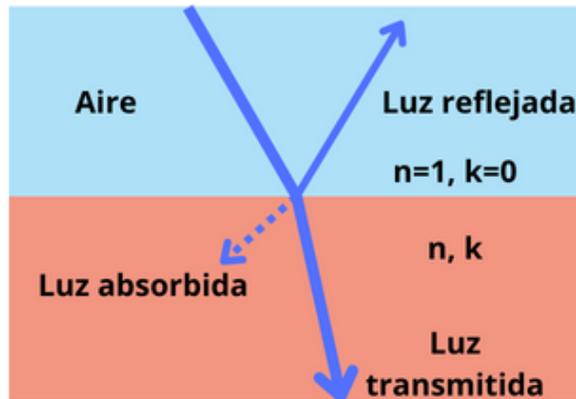


Figura 1.21: La trayectoria que sigue un haz de luz incidente en un material cuando el ángulo de incidencia es pequeño<sup>[57]</sup>.



Figura 1.22: Equipo F10-RT Thin-Film Analyzer usado para medir reflectancia.

En materiales reales,  $n$  varía dependiendo de la longitud de onda, es decir, los materiales reales exhiben dispersión. Pero como se puede determinar la reflectancia para varias longitudes distintas, entonces se puede conocer también a  $n$ .

El equipo (fig. 1.22), además, está diseñado para medir la reflectancia y la transmitancia en películas delgadas, En esta ocasión nos basta con centrarnos en la reflectancia del sustrato de silicio en un estado pulido (de fábrica) y texturizado.

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

### 2.1. Preparación de los sustratos

El laboratorio MAVER, en donde se llevó a cabo toda la parte experimental compra obleas de silicio mono-cristalino con ciertas características como un espesor promedio de  $270 \mu\text{m}$ , una resistividad entre  $5$  y  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  y que estén orientadas sobre el plano (100). Las obleas ya vienen dopadas con boro, lo que las convierte en semiconductores de tipo P.

Son obleas circulares con dos bordes rectos como se puede apreciar en la figura 2.1. Estos bordes son distintos para obleas que están orientadas en planos distintos o dopadas con fósforo.

Se trabajó con sustratos cuadrados de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  por lo que fue necesario cortar

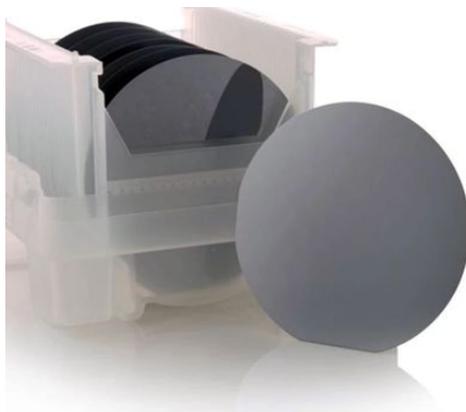


Figura 2.1: Obleas de silicio monocristalino orientadas en el plano (100).

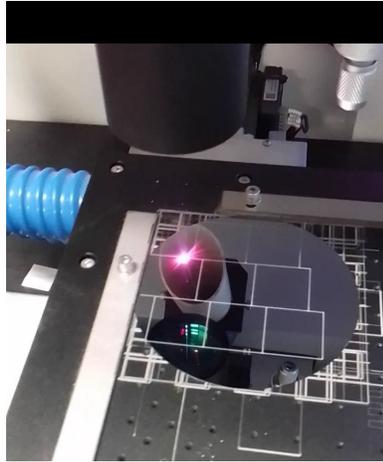


Figura 2.2: Corte de una oblea de Silicio.

las obleas. Para cortarlas se usa una máquina de corte por LASER, la cual puede recibir ordenes a través de un software. Para cortar el silicio se tienen parámetros y procedimientos ya adaptados a las obleas con las que se trabaja, los cuales son bastante importantes pues de no seguirlos se puede llegar a fundir el silicio en la superficie y provocar una conexión entre su cara frontal y trasera. En la figura 2.2 se puede apreciar a la cortadora LASER obteniendo 8 sustratos de una sola oblea y un pedazo considerable para usar como “dummie” o pieza de descarte para no dañar piezas útiles.

La cortadora laser tiene un sistema de lentes los cuales pueden moverse manipulando una perilla para así modificar el enfoque y cortar obleas u otros objetos que varíen en grosor.

Una vez obtenidos los sustratos hay que limpiarlos. Para esta labor se necesitan 3 vasos de precipitado, un limpiador ultrasónico, parafilm, tricloro, alcohol 2-propanol y acetona ( $C_3H_8O$ ). En vasos distintos se vierte una cantidad pequeña (suficiente para cubrir el sustrato) de cada componente, no es importante medir la cantidad vertida pues solo se usa para limpiar las muestras de silicio. Primero son introducidas en tricloro y se dejan de 30 a 40 segundos dentro del limpiador ultrasónico sellando el vaso con una capa de parafilm, después de sacar la muestra se deja dos segundos bajo un chorro de agua desnaturalizada y se seca con nitrógeno comprimido. El proceso se repite con acetona y alcohol en ese orden, después se guardan en un porta muestras previamente limpiado con alcohol.

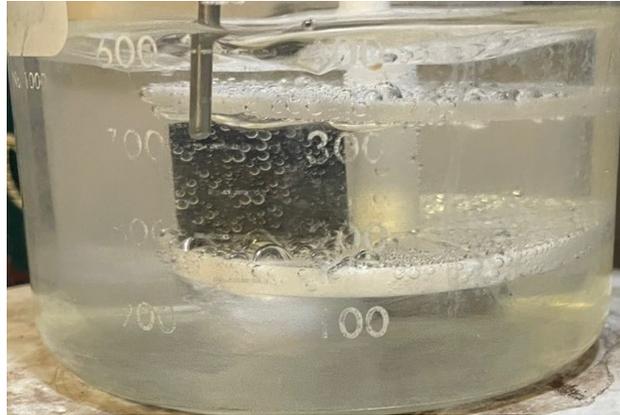


Figura 2.3: Dos muestras de silicio bajo ataque químico alcalino a  $80^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2. Texturizado micrométrico

El primer paso para formar una superficie negra en el silicio es exponer los sustratos a una solución alcalina con el objetivo de formar pirámides micrométricas que ayudan a absorber la luz pues hacen que esta se esparza en el silicio antes de reflejarse, proceso descrito en la sección 1.5. En un vaso de precipitado de un litro se prepara una solución de 500ml de hidróxido de potasio al 2%. Se introduce un agitador magnético y se calienta la solución hasta  $80^{\circ}\text{C}$  en una mufla, controlando la temperatura mediante un termómetro en contacto con la solución.

Con un soporte de plástico se colocan hasta dos piezas de silicio como se puede observar en la figura 2.3. Se espera a que la solución llegue a los  $80^{\circ}\text{C}$ .

En el proceso ocurre una reacción química (1.5) debido a la cual se libera hidrógeno que se va acumulando en la superficie del silicio, se vierte en el interior del vaso 2 ml de alcohol cada 5 minutos, al ser un tensoactivo ayuda a que el hidrógeno se desprenda de la superficie y se obtenga un ataque uniforme. Todo lo anterior mientras activamos el agitador para generar un vórtice dentro de la solución y en consecuencia mejorar el ataque. Este ataque debe durar media hora. Después de transcurrido el tiempo las muestras de silicio se sacan, se someten a un baño de alcohol para detener el ataque y se secan con nitrógeno comprimido.

En la figura 2.4 se muestra la diferencia entre el silicio pulido que se encuentra en la parte superior, y el silicio texturizado que se encuentra en la parte inferior.



Figura 2.4: Sustrato pulido (arriba) vs sustrato texturizado (abajo).

### 2.3. Texturizado nanométrico

El tratamiento MACE (Metal Assisted Chemical Etching), como su nombre lo dice es un ataque químico asistido por un metal, también puede conocido como texturizado nanométrico. Mediante este tratamiento depositamos pequeñas partículas de un metal noble, como cobre y plata. Estas pequeñas partículas sirven como catalizador y al sumergirse en una solución ácida se forman poros tomando las partículas de metal como epicentro, después estas partículas de metal deben ser retiradas. Esta técnica se hace sobre el silicio con texturizado micrométrico (que ahora en adelante solo llamaré “texturizado”) y se detalla en la sección 1.6. La figura 2.5 muestra una comparación entre el silicio pulido (arriba), y el silicio con tratamiento MACE (abajo). La fotografía fue tomada con flash y la luz de este flash es claramente reflejada por el silicio pulido y absorbida por el silicio con tratamiento (Black Silicon).

Para generar el b-Si se usan dos técnicas distintas para depositar el metal, ambas sobre un sustrato de silicio texturizado, éstas técnicas ya fueron descritas en la sección 1.6. Aquí se explica el procedimiento experimental; MACE con disolución y por sputtering.



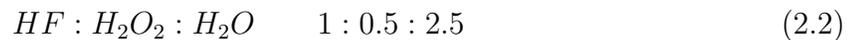
Figura 2.5: Silicio pulido (arriba) vs silicio con tratamiento MACE (abajo).

**MACE por disolución.** Para esto es necesario preparar 3 mezclas distintas:

1. 0.043 gramos de nitrato de plata  $AgNO_3$  (o de cobre  $Cu(NO_3)_2$ ) disuelto en 50 ml de agua, mezclado con una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10 % en una proporción:



2. La llamada "solución P"; Se trata de una mezcla de soluciones, HF al 48 %, peróxido  $H_2O_2$  al 70 % y agua des ionizada en proporción:



3. Y una tercera solución solo usada para enjuagar, contiene ácido clorhídrico  $HCl$  y ácido nítrico concentrados en la siguiente proporción



La solución 2.1 se utiliza para depositar pequeñas (a escala nanométrica) partículas de plata (o cobre) en la superficie del silicio. Se introduce el sustrato de silicio con pinzas de

plástico (pues las pinzas de metal se pueden oxidar por los ácidos) y se deja unos segundos dentro de la solución, en principio la idea es dejarlo dentro de la solución sin movimiento durante 30 segundos, sin embargo, se ha notado un depósito más satisfactorio cuando hay movimiento de la solución con el sustrato dentro. Este efecto se puede adjudicar a que el movimiento provoca que sea más probable una interacción entre la superficie y las partículas del metal.

La solución 2.2 reduce el metal y a través de éste ataca al silicio generando poros nanométricos como se especifica en la sección 1.6, el sustrato de silicio se deja en la solución durante 30 segundos nuevamente, pero en esta ocasión no se deja reposando, sino que se introduce en un baño ultrasónico para impulsar el ataque en la superficie del silicio.

Durante el proceso se genera óxido de silicio que permanece en la superficie actuando como un defecto que disminuye el tiempo de vida de los portadores de carga, un proceso que buscamos evitar.

Para sustraer el residuo metálico sobrante se usa la solución 2.3, que al reaccionar con los ácidos genera nitrato de plata e hidrógeno. A diferencia de las transiciones entre soluciones anteriores, en este caso el sustrato es enjuagado con agua después de salir de la solución 2.2 y se seca con nitrógeno comprimido. El sustrato se sumerge en la solución 2.3 durante 40 segundos y se somete a un baño ultrasónico. El hidrógeno liberado por la superficie es retirado por el movimiento debido al baño, después de retirar la muestra de la solución se enjuaga con agua y se seca con nitrógeno comprimido.

#### **Algunas consideraciones importantes de seguridad:**

- Es importante usar bata en todo momento, guantes de nitrilo, y amarrarse el cabello en caso de tenerlo largo.
- Al manejar HF se usa protección extra en las manos y en los ojos con googles y guantes más gruesos, pues el HF es altamente corrosivo en especial con la materia orgánica.
- Todos estos procesos se realizan en una campana de seguridad con extractores para evitar cualquier inhalación de los gases nocivos que se desprenden.

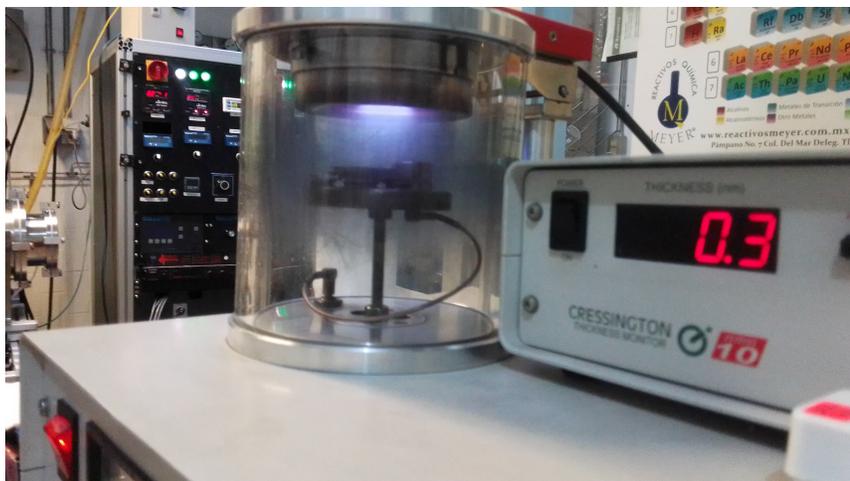


Figura 2.6: Equipo cressington sputtering coater en funcionamiento.

**MACE por Sputtering:** También conocida como erosión catódica o “sputtering”, se basa en el bombardeo sobre el sustrato con partículas de alta energía. El equipo usado es un Cressington Sputtering Coater (figura 2.6), el cual consta de una cámara de vacío donde se sujeta una lámina delgada del metal catalizador en la parte superior, a esta placa se le llama blanco. También posee un conducto por el cual se suministra gas Argón. El soporte para el blanco está formado por un diodo en forma de anillo.

Una vez colocada la muestra en la cámara al igual que el objetivo (plata o cobre), esta se cierra y se somete al vacío. Una vez alcanzado una presión del orden de  $10^{-3}$  mbar en el interior de la cámara se introduce argón hasta llegar al orden de  $10^{-2}$  mbar, como la bomba de vacío sigue actuando. La fuente de argón se mantiene suministrando el gas para lograr una presión constante. La corriente suministrada también puede controlarse. Como se puede observar en la figura 2.7, los blancos se van desgastando en especial en la zona donde están en contacto con el cátodo del equipo.

Con el equipo Cressington se puede medir el espesor de la capa de metal que se ha incrustado en la muestra, se deposita solo 1nm del metal. Una vez depositado el metal en la superficie se apaga la bomba de vacío, se apaga el equipo y se ventila la cámara para poder sacar el sustrato, el cual es sumergido en dos de las soluciones antes mencionadas, con los mismos tiempos de ataque; 2.2 y 2.3. pues con esta técnica de crecimiento lo único que cambió fue la forma en la que se deposita el metal en la superficie, aunque por esto



Figura 2.7: blancos desgastados, uno de cobre y dos de plata.

mismo la proporción de los elementos en la solución se ve un poco alterada de la siguiente forma:



El tiempo y modo de uso de cada solución es el mismo que para el método de disolución.

## 2.4. Tratamiento con plasma

El silicio negro tiene una superficie poco estable, por lo que en el laboratorio de materiales avanzados en energías renovables han estado buscando esquemas de pasivación usando distintos tipos de plasma. El nombre del equipo que se usa (al igual que el nombre de la técnica) es PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) por sus siglas en inglés, este equipo fue diseñado y montado por el Dr. Carlos Ramos, el Dr. Guillermo Santana, entre otros miembros del equipo de trabajo de MAVER. Dicho equipo se muestra en la figura 2.8.

Este está compuesto por un diodo, a su vez, este diodo está formado por dos placas paralelas entre las cuales se colocan los sustratos. El electrodo inferior está conectado a una resistencia que permite su calentamiento hasta una temperatura específica. Una fuente de radiofrecuencia está conectada al electrodo superior que permite la creación del plasma entre los dos electrodos de la cámara con una frecuencia de excitación de 13.56

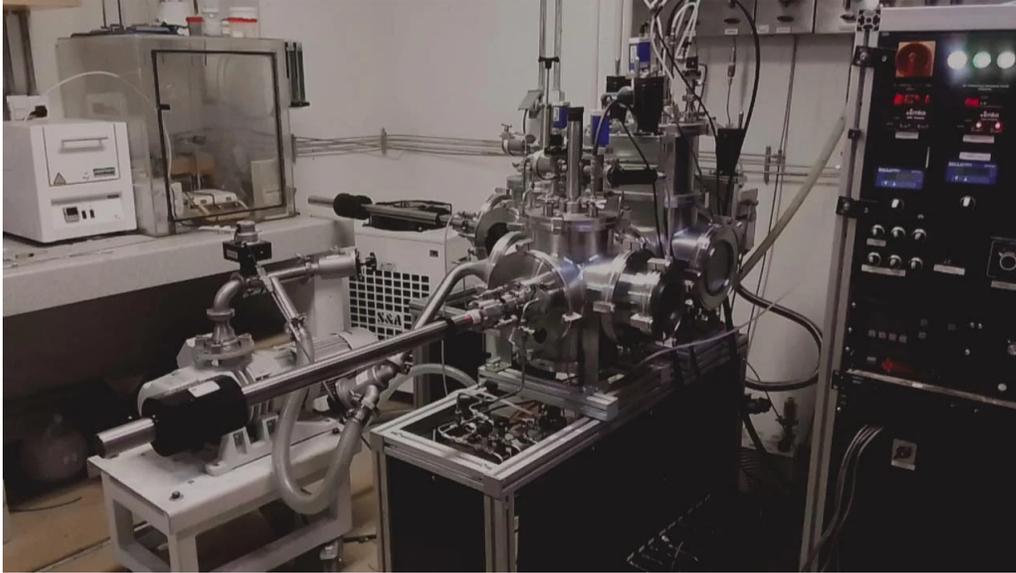


Figura 2.8: Equipo PECVD diseñado y montado por los doctores Carlos Ramos, Guillermo Santana, et al.

MHz. Ambos electrodos se localizan entre ellos a una distancia fija de 1.5 cm. El equipo está diseñado para generar ambientes ricos en gases como; argón, amoniaco, diclorosilano, nitrógeno, oxígeno, etc.

El equipo consta de 3 cámaras que pueden aislarse. El procedimiento que se usa en este proyecto solo requiere de una cámara que se somete al vacío mediante 3 bombas; Una bomba mecánica con potencia de  $\frac{1}{4}$  de hp. Una bomba roots con capacidad de alcanzar presiones en un 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 del plasma. Y una bomba turbomolecular marca Pfeiffer modelo THM 261P que puede alcanzar condiciones de alto vacío ( $10^{-5}$  Torr). Una vez sometido el sustrato al alto vacío se eleva la temperatura de la cámara a  $300^{\circ}$  C y se introduce una mezcla de 20 sccm de argón y 50 sccm de amoniaco, De tal forma que la presión dentro de la cámara se mantenga en 500 mTorr debido a estos gases y el funcionamiento de las bombas. El argón es excitado con una inyección de corriente a través del ánodo (placa superior), que a su vez ioniza el amoniaco que es atraído por el cátodo (placa inferior donde reposan los sustratos). Este ambiente controlado está diseñado para alterar los enlaces Si-O en la superficie del sustrato y remplazarlos por enlaces más estables Si-N, remplazando el óxido de silicio en la

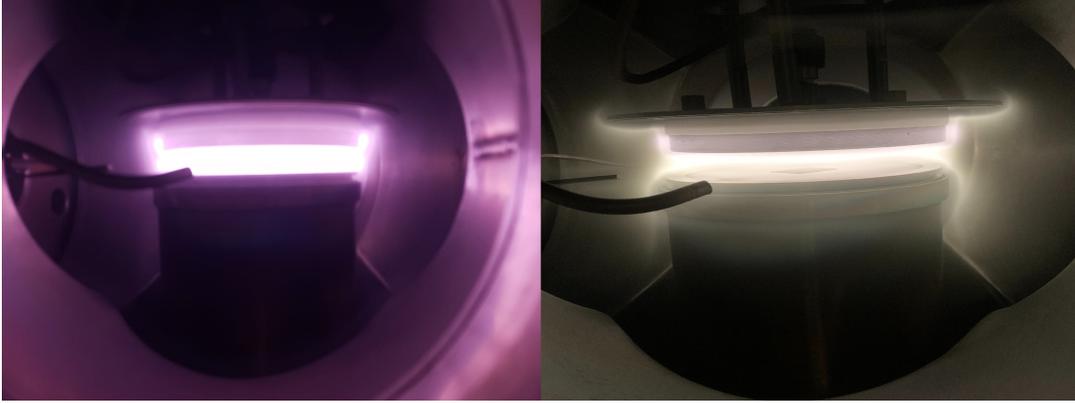


Figura 2.9: Plasma generado dentro del equipo PECVD. Izquierda hidrógeno, derecha amoniaco.

superficie con el nitrógeno contenido en el amoniaco, este proceso genera un plasma como los que se pueden observar en la figura 2.9. La técnica se detalla en la sección 1.7

Se busca reemplazar los enlaces inestables Si-O pues se han formado en grandes cantidades de manera no intencional en los procesos de texturizado y MACE. Estos enlaces sirven como trampas para los portadores de carga y si bien el b-Si tiene una alta absorción de la luz, el tiempo de vida de los portadores de carga se ve afectado.

Adicionalmente el equipo de MAVER determinó una relación entre el tiempo de vida de portadores con la presión dentro del PECVD que se detalla mejor en la sección 3.1 donde se hicieron 12 pruebas en 4 distintos sustratos variando en cada una el tiempo de exposición y observar si es que se logra pasivar, estabilizar la superficie aumentando el tiempo de vida de los portadores de carga.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Determinación de la mejor presión en texturizado micrométrico, nanométrico y PECVD

El equipo de trabajo del laboratorio de Materiales Avanzados en Energías Renovables (MAVER) ya ha hecho pruebas con el tipo de silicio que se usa en este trabajo. Con el objetivo de determinar la mejor presión en la que conviene usar el tratamiento de plasma con una mezcla de amoníaco y argón conservando una proporción 2.5:1 sobre sustratos de silicio monocristalino orientado en el plano (100). Con diferentes presiones se registró el tiempo de vida de los portadores de carga utilizando el equipo Sinton después de distintos procesos. En la tabla 3.1 se describe a detalle el tiempo de vida a diferente presión.

Tabla 3.1: Tiempo de vida de 4 sustratos con tratamiento de plasma a diferentes presiones entre cada proceso: Pulido (sin tratamiento), primer plasma, texturizado, segundo plasma, MACE, tercer plasma

<b>PRESIÓN (mTorr)</b>	Pulida $\mu s$	Primer plasma $\mu s$	Texturizada $\mu s$	Segundo plasma $\mu s$	MACE $\mu s$	Tercer plasma $\mu s$
<b>250</b>	3.44	1.59	1.06	1.11	1	0.43
<b>500</b>	1.05	1	1.23	1.11	1.25	1.23
<b>750</b>	2.64	3.55	0.98	1.02	0.93	0.93
<b>1000</b>	2.4	3.31	1.02	1.03	0.94	0.66

En la figura 3.1 se evidencia el cambio en el tiempo de vida registrado en la tabla anterior, esto con el motivo de enfatizar los resultados que se han obtenido. Como se

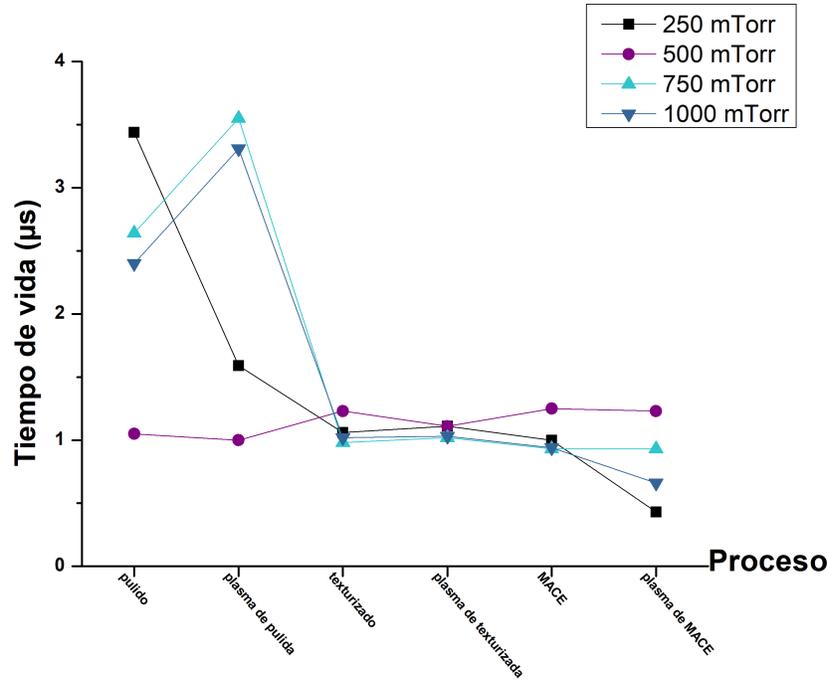


Figura 3.1: Variación del tiempo de vida entre cada proceso manteniendo el tratamiento con plasmas a una presión fija para cada muestra.

puede observar para la única presión en donde el sustrato aumentó su tiempo de vida con respecto al inicial fue con los tratamientos a 500 mTorr con la proporción antes mencionada de amoníaco y argón. Es esta razón por la que se usa durante todos los tratamientos de plasma de nuestro interés una presión de 500 mTorr.

### 3.2. Estructura superficial

Mediante la técnica de microscopia de barrido (SEM) descrita en la sección 1.8.1 se obtuvieron micrografías de la superficie del silicio después de diversos tratamientos, no se capturaron micrografías para el silicio pulido pues no se espera nada destacable.

En la superficie del silicio que se sometió a un ataque alcalino para lograr un texturizado micrométrico se puede observar las pirámides aleatorias formadas en la figura 3.2. En promedio éstas tienen una altura de  $(10 \pm 2.3) \mu m$  y cumplen la función de alterar el camino de la luz incidente en el silicio para disminuir así la reflectancia de este. En la micrografía izquierda se visualizan varias pirámides aleatorias que lograron formarse correctamente, en

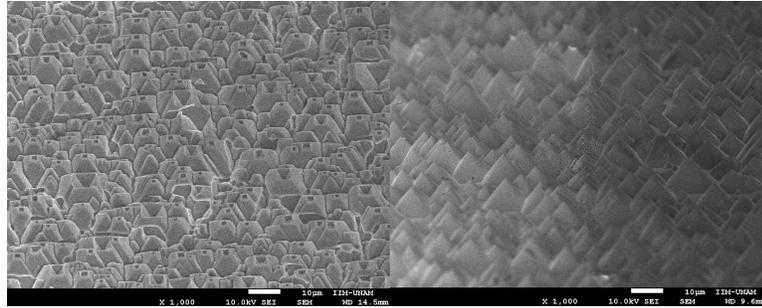


Figura 3.2: Silicio con texturizado micrométrico con solución alcalina. Derecha: silicio sobre-expuesto a la solución alcalina. Izquierda: silicio expuesto a la solución durante 30 minutos.

cambio en la parte micrografía derecha de la figura 3.2 se observan pirámides incompletas, o que tienen cavidades en su punta, esto se debe a que el sustrato de silicio de la izquierda fue expuesto 15 minutos más de lo que se describe en la sección 2.2 a la solución alcalina, esto se muestra con el motivo de resaltar la importancia de mantener el tiempo de exposición en 30 minutos, de no ser así se afecta negativamente a la formación de las pirámides.

Para las muestras a las que se les aplicó la técnica MACE se tienen otras micrografías de la superficie tomadas con la misma técnica, para éstas se notaron diferentes texturas dependiendo del metal catalizador y la técnica en la que este fue depositado, pero como se verá más adelante, se cumplen los objetivos de disminuir la reflectancia.

La figura 3.3 muestra una micrografía tomada por el SEM de la superficie de un sustrato con texturizado micrométrico sobre el que se le aplicó la técnica MACE por disolución usando cobre como metal catalizador.

La micrografía fue capturada desde arriba por lo que las pirámides no son fáciles de distinguir, pero se puede observar cierta profundidad en cada uno de los granos formados, además de lo que parece ser límites de grano<sup>[44]</sup> que son el límite de las pirámides. Es decir, donde termina una pirámide y empieza otra.

Estos límites de pirámides también generan defectos en la superficie del silicio, lo que induce la recombinación de los portadores de carga (sección 1.4) y disminuye su tiempo de vida, pues como se puede ver más adelante en las tablas 3.2 y 3.3 el tiempo de vida de los portadores suele decrecer en la gran mayoría de casos en los que se le aplica al sustrato algún texturizado ya sea micrométrico o nanométrico.

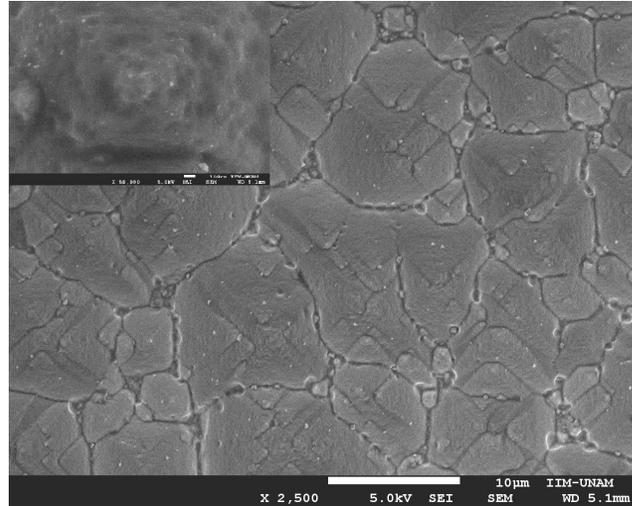


Figura 3.3: Superficie del silicio vista desde arriba con tratamiento texturizado y MACE con disolución de cobre.

De la figura 3.3 también hay que destacar la superficie de una pirámide individual que vemos en el recuadro de la esquina superior izquierda, esta micrografía es una ampliación de una de las pirámides formadas. Los poros que se esperaban ver no están del todo formados, sino que son solo unas minúsculas cavidades no lo suficientemente profundas como podrían visualizarse en la figura 3.5 que está más adelante.

En la figura 3.4 se puede observar desde arriba la superficie de un sustrato al que se le aplicó un texturizado nanométrico usando la técnica de depósito por sputtering y se le depositó plata como metal catalizador. En esta ocasión el ataque fue más profundo y en la micrografía incrementada en el recuadro superior izquierdo podemos ver los poros con mejor detalle que son menores a 100 nm de espesor largo. Estos poros también son visibles en la micrografía a una mayor escala, al igual que los límites de grano que como en el sustrato anterior también son espacios entre pirámides y además pueden producir recombinaciones que disminuyan el tiempo de vida de los portadores de carga.

Finalmente tenemos una micrografía de una pirámide individual vista desde arriba (figura 3.5) donde se puede apreciar mucho mejor el efecto que tiene la técnica MACE sobre el silicio, pues los poros están bien definidos y son lo suficientemente profundos para mejorar el efecto de absorción de luz.

Estos poros también inducen defectos sobre el silicio que también disminuyen el tiem-

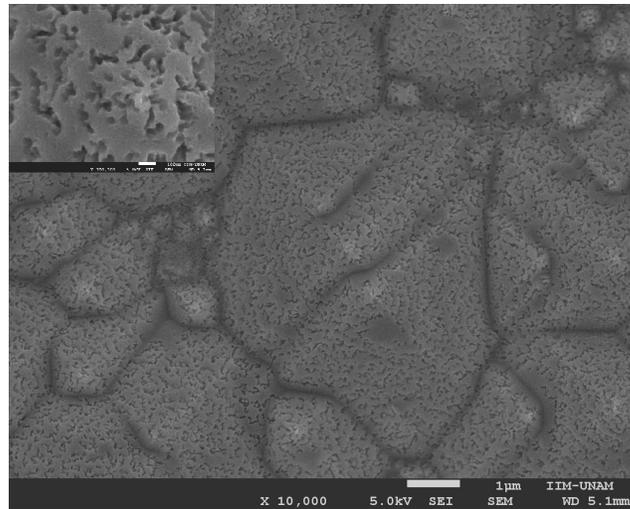


Figura 3.4: Imagen tomada mediante SEM de un sustrato con proceso MACE de sputtering de plata sobre texturizado.

po de vida efectivo de portadores de carga pues como los demás defectos, impulsan la recombinación de estos. También se puede observar que hay poros con una longitud desde los 20nm, este efecto se logro mediante el depósito de plata por disolución tal y como se describe en el proceso experimental.

### 3.3. Reflectancia

El silicio es el semiconductor más utilizado en la industria fotovoltaica, pero no se aprovecha todo su potencial. Una de las razones es su porcentaje de reflectancia por encima del 30% a longitudes de onda en el rango visible. El silicio pulido refleja una parte considerable de la luz que incide. Como se muestra en la figura 3.6, el silicio cristalino pulido puede reflejar hasta más del 70% de la luz. Limitando la generación de portadores de carga.

Después de los tratamientos de texturizado usando un espectrómetro UV-vis del que ya se ha hablado en la sección 1.8.5 se obtuvo que la reflectancia del silicio disminuía por debajo del 1% en el rango de longitud de onda entre 200 nm y 1100 nm que es el rango del espectro solar que nos interesa sea absorbido por el silicio.

El silicio pasa a tener una apariencia oscura por lo que también es llamado "black

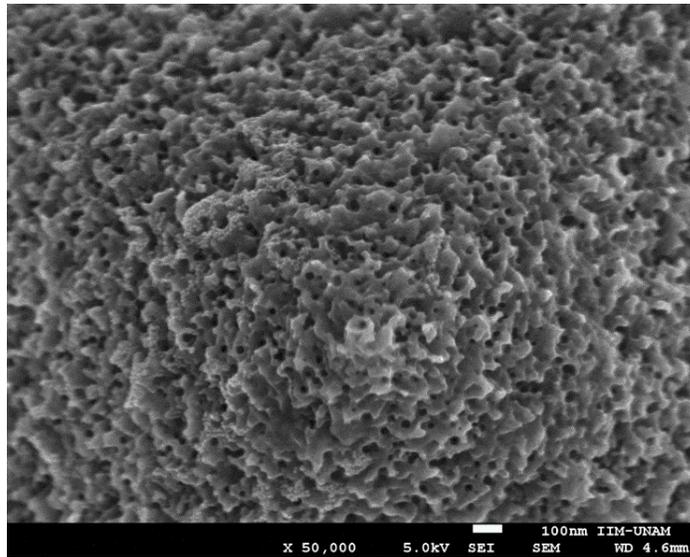


Figura 3.5: Pirámide individual vista desde arriba con tratamiento MACE mediante disolución de plata.

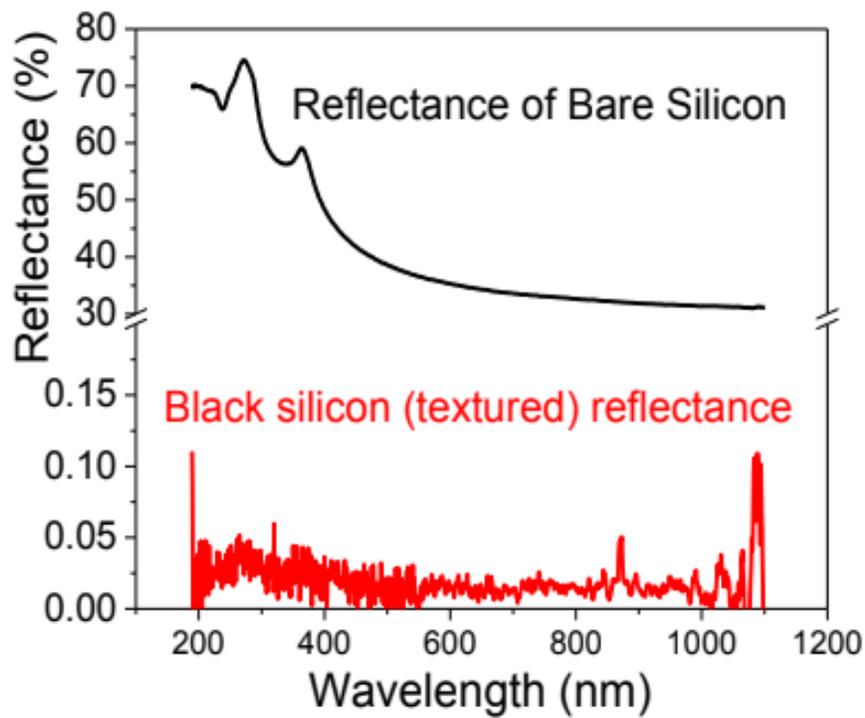


Figura 3.6: Comparación de reflectancia difusa en una muestra de silicio texturizado vs muestra de silicio pulido [32].

silicon" con altos niveles de absorbancia debido a la casi nula reflectancia, con lo que el tratamiento superficial ha sido un éxito al mejorar el efecto "light trapping"<sup>[19]</sup> pero en el proceso se han generado defectos que disminuyen el tiempo de vida de los portadores aumentando la recombinación que a su vez genera fotoluminiscencia como se explicará a continuación.

### 3.4. Fotoluminiscencia

En estudios previos ya se han analizado las propiedades ópticas del silicio con nanoestructuras (M. Pérez et. al., 2021)<sup>[58]</sup> donde se ha encontrado un pico principal en la fotoluminiscencia alrededor de los 690nm. En este mismo trabajo un análisis por espectroscopia infrarroja ha revelado que la presencia de enlaces Si-H y Si-O son una de las principales causas de este efecto, aunado a la presencia de otro tipo de defectos cristalinos.

En la figura 3.7 se puede apreciar el espectro de emisión de una muestra con tratamiento texturizado tanto micrométrico como nanométrico (MACE) representado como la curva roja, como se puede observar está bien definida y tiene un punto máximo alrededor de una longitud de onda de 550nm. Otro pico pequeño puede ser observado cerca de los 725nm. Es normal que el pico principal fotoluminiscente no sea como lo fue en los estudios antes mencionados, pues la técnica de texturizado descrita en este trabajo es diferente a la técnica de Pérez et. al. Considerando además que tanto la formación de pirámides como el depósito de los metales catalizadores son procesos aleatorios. Por lo que el comportamiento promedio debe permadecer de forma que los espectros de PL sean similares.

La curva de intensidad de fotoluminiscencia para el tratamiento texturizado en la figura 3.7 nos revela entonces la presencia de enlaces Si-O y Si-H entre otros defectos cristalinos. Como ya se ha mencionado, se esperan este tipo de enlaces pues los tratamientos de texturizado además de involucrar reacciones en las que el hidrógeno y el oxígeno son elementos claves. Los tratamientos se desarrollaron en condiciones ambiente con presencia de aire, que es rico en oxígeno. Los enlaces Si-O deben ser más abundantes en la superficie que los Si-H.

Se aprecia la curva de fotoluminiscencia en la gráfica anterior de la misma muestra

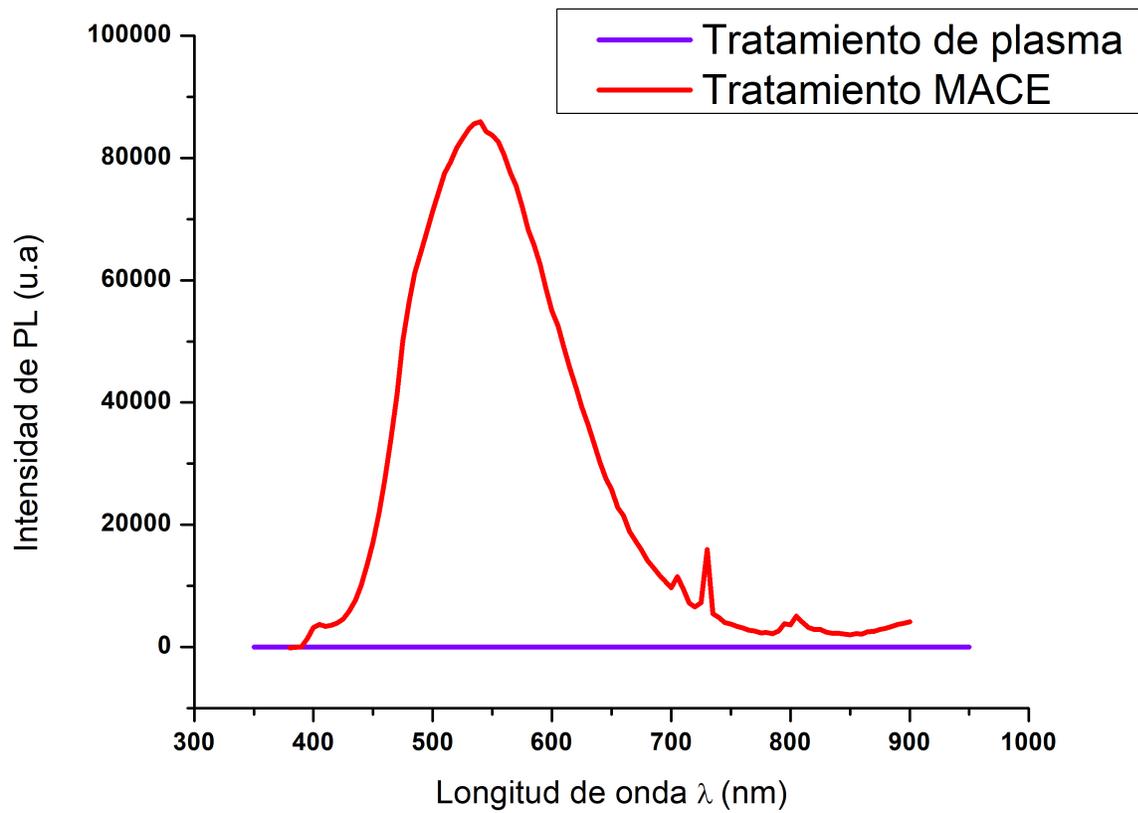


Figura 3.7: Espectro de emisión de una muestra con texturizado nanométrico y micrométrico antes y después del tratamiento de plasmas.

después de un tratamiento con plasmas con la técnica PECVD (curva morada). Como se puede observar ha habido un efecto de apagado de la fotoluminiscencia, también conocido como "efecto quenching" que se ha observado antes y se asocia con el aumento de la movilidad de los portadores de carga y la recombinación no radiativa de estos. Serpenguzel et al.,<sup>[59]</sup> observaron este efecto en superficies de silicio texturizado variando la temperatura, por lo que proponen que la luminiscencia es debida a las recombinaciones en los extremos de las bandas en los defectos del silicio.

El apagado de la fotoluminiscencia es una señal de que se está logrando aumentar el tiempo de vida de los portadores de carga. Se han logrado compensar y mitigar el efecto de algunos mecanismos de recombinación. Se formaron enlaces más estables Si-N que no inducen la recombinación radiactiva en las colas de banda, sin embargo, aún existen procesos de recombinación no radiativa que limitan el tiempo de vida de los portadores (véase sección 1.4).

### 3.5. Efecto en portadores de carga.

En total se obtuvieron 10 muestras de silicio a las que se les aplicó un tratamiento de plasma superficial con la técnica PECVD, sin deterioros o roturas entre procesos. De estas muestras para 5 de ellas se mantuvo una concentración de 25 sccm de amoníaco, para las otras 5 fueron 50 sccm. En las tabla 3.2 y 3.3 se pueden observar listados los datos obtenidos de la resistividad en cada proceso mediante la técnica de 4 puntas mencionada en la sección 1.8.2. Como la resistividad es el inverso multiplicativo de la conductividad también podemos obtener el tiempo de vida de los portadores de carga de cada sustrato entre procesos como se menciona en la sección 1.8.4. Para listar estos dos valores usamos una notación distinta para cada proceso:

- **L**: Muestra limpiada como se detalla en la sección 2.1.
- **LT**: Muestra limpia con tratamiento texturizado micrométrico con la técnica detallada en la sección 2.2.
- **LTM**: Muestra limpia y con texturizado micrométrico a la que después se le aplicó la técnica MACE de texturizado nanométrico como se detalla en la sección 2.3.
- **LTMP**: Muestra limpia, con texturizado tanto micrométrico como nanométrico (en ese orden) que además se sometió a un tratamiento de plasma mediante técnica PECVD detallada en la sección 2.4.

Tabla 3.2: Tiempo de vida y Resistividad entre cada proceso para muestras en las que el tratamiento con plasma se tuvo una concentración de amoníaco de 25 sccm. Clasificadas como (Tiempo de exposición en segundos/ concentración de argón en sccm).

Proceso	Tiempo de vida ( $\mu s$ )					Resistividad ( $\Omega cm$ )				
	20/20	30/20(M)	30/20(C)	10/15	30/15	20/20	30/20(M)	30/20(C)	10/15	30/15
L	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	4.50	4.14	4.55	4.14	4.55
LT	1.06	1.10	1.15	1.24	1.14	2.10	4.83	4.86	4.85	4.88
LTM	1.09	1.14	1.18	1.28	1.20	5.06	5.10	4.81	5.64	4.80
LTMP	1.14	1.17	1.24	1.20	1.24	5.07	4.87	4.19	5.14	4.65

Como se puede ver, se tiene un primer conjunto de datos que consiste en la tabla 3.2 y las gráficas 3.8. Se basan en la medición de tiempo de vida y resistividad entre procesos,

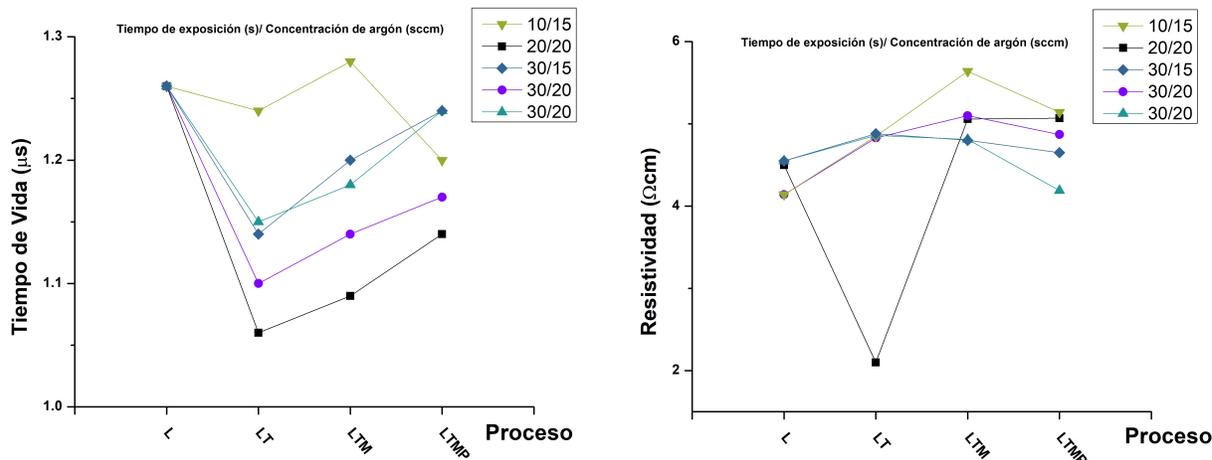


Figura 3.8: Manteniendo una concentración de amoniaco de 25 sccm en el tratamiento con plasma. Izquierda: Tiempo de vida de portadores de carga ( $\mu s$ ) entre cada tratamiento del sustrato de silicio medido con el equipo Sinton. Derecha: Resistividad ( $\Omega cm$ ) de los sustratos de silicio entre cada tratamiento recolectado con la técnica de cuatro puntas.

fueron etiquetadas para diferenciarse por las condiciones en el tratamiento de plasma en un formato (tiempo de exposición en segundos/ concentración de argón en sccm). En estas 5 muestras la concentración de amoniaco se mantuvo constante en 25 sccm. Hay que notar además que se tienen dos muestras a las que el tratamiento duró 30 segundos con una concentración de 20 sccm de argón, para diferenciarlas se pone entre paréntesis la inicial del color que los representa en la gráfica 3.8 (M de morado, C de cian).

En la gráfica 3.8 se puede observar un aumento en el tiempo de vida de los portadores de carga entre el proceso MACE y el tratamiento de plasma, a su vez también se observa una disminución de la resistividad. Hay que recordar que la resistividad es el inverso multiplicativo de la conductividad, la disminución de esta implica un aumento en la conductividad y por lo tanto una mejor movilidad de los portadores de carga (véase sección 1.3). El tratamiento MACE para estas 5 muestras fue el mismo, usando metal catalizador plata depositado mediante la técnica de sputtering. El único sustrato en el cual no se observó una mejora en el tiempo de vida después del tratamiento de plasma, fue aquel al que dicho tratamiento solo duró 10 segundos y fue con una concentración baja de amoniaco (15 sccm). Se puede relacionar con una baja potencia que no fue lo suficiente para romper los enlaces  $Si - O$  y reemplazarlos con otros más estables de  $Si - N$ .

Tabla 3.3: Tiempo de vida y Resistividad entre cada proceso para muestras en las que el tratamiento con plasma se mantuvo una concentración de amoniaco de 50 sccm. Clasificadas como (Tiempo de exposición en segundos/ concentración de argón en sccm).

Proceso	Tiempo de vida ( $\mu s$ )					Resistividad ( $\Omega cm$ )				
	300/20(M)	300/20(N)	20/30	60/30	30/30	300/20(M)	300/20(N)	20/30	60/30	30/30
L	1.13	1.23	1.64	1.67	1.76	3.30	3.80	4.52	4.38	4.59
LT	1.12	1.19	1.40	1.01	1.25	4.7	4.93	4.36	4.20	4.25
LTM	1.03	1.05	1.25	0.98	1.03	4.20	5.00	4.65	4.30	4.38
LTMP	1.08	0.63	1.14	0.52	1.07	3.90	3.97	6.84	3.70	5.28

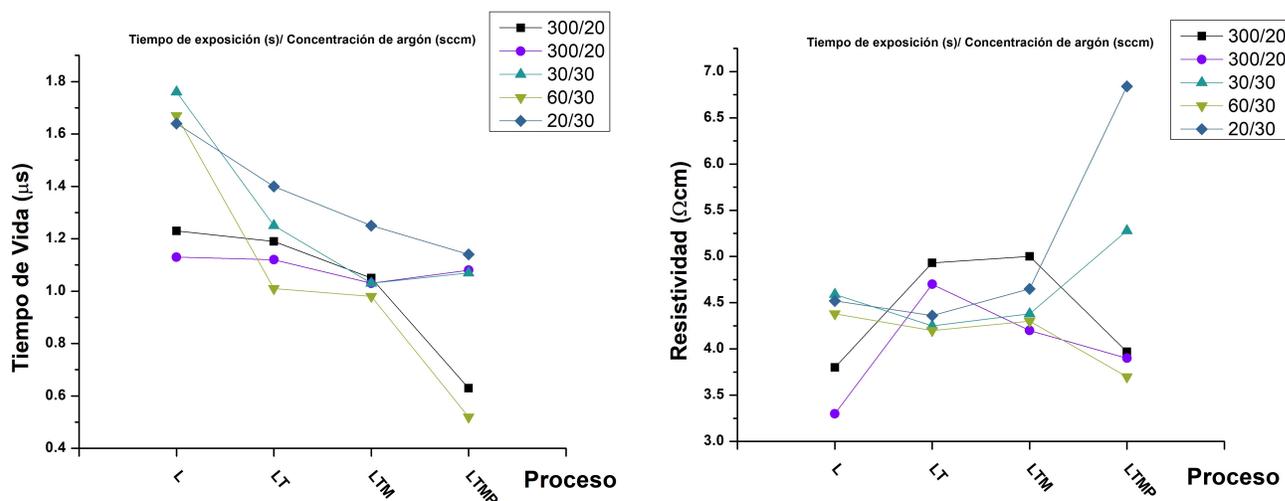


Figura 3.9: Manteniendo una concentración de amoniaco de 50 sccm en el tratamiento con plasma. Izquierda: Tiempo de vida de portadores de carga ( $\mu s$ ) entre cada tratamiento del sustrato de silicio medido con el equipo Sinton. Derecha: Resistividad ( $\Omega cm$ ) de los sustratos de silicio entre cada tratamiento recolectado con la técnica de cuatro puntas.

El segundo conjunto de datos son los obtenidos de 5 muestras a las que se les aplicó un tratamiento de plasma variando el tiempo de exposición y la concentración de argón en la mezcla, pero manteniendo constante la concentración de amoniaco en 50 sccm. Los procesos se etiquetaron de la misma manera que en el conjunto anterior como **L**, **LT**, **LTM** y **LTMP**. y se registró tanto el tiempo de vida de los portadores como la resistividad mediante las técnicas ya mencionadas.

La tabla 3.3 describe tanto tiempo de vida como resistividad para cada muestra entre procesos, como se tienen dos muestras a las que el tratamiento de plasma se aplicó durante 5 minutos con una concentración de argón de 20 sccm (300/20) se diferencia entre ellas con la inicial del color usado para graficar aquellos datos (M de morado, N de negro).

La gráfica 3.9 no muestra un aumento en el tiempo de vida tan notorio como puede observarse en la gráfica 3.8, pues tenemos tres muestras para las que el tiempo de vida disminuyó después del tratamiento con plasmas. Una de las diferencias que hay entre este conjunto de muestras y el primero es la forma en la que se aplicó el tratamiento MACE, pues si bien, en ambos casos el metal catalizador fue plata. Para este segundo conjunto la manera en la que se depositó la plata fue con MACE por disolución (véase sección 2.3). Se puede razonar que esta diferencia fue suficiente para alterar los métodos de recombinación de los portadores. Para sustentar este razonamiento podemos observar el primer conjunto de datos, hay un notorio aumento en el tiempo de vida después del tratamiento MACE por sputtering en las 5 muestras. Por otra parte, sucede lo contrario en este segundo conjunto de datos, para todas las muestras con tratamiento MACE por disolución el tiempo de vida bajó. El tratamiento MACE por disolución induce defectos de otro tipo en el silicio que potencian la recombinación de portadores.

Por otra parte, la concentración de amoníaco es el doble con respecto al primer conjunto de muestras, y se pueden observar las disminuciones más abruptas para muestras con más de un minuto (60 s) de exposición al plasma, por lo que se puede deducir que la sobre exposición al tratamiento con plasmas puede generar más defectos de los que corrige. Una sobrecarga de nitrógeno en la superficie del silicio poroso puede inducir una rápida recombinación o incluso evitar que los portadores en la superficie logren ser excitados.

Para observar mejor el incremento o la disminución en el tiempo de vida y la resistividad en las muestras a continuación se muestra el incremento relativo obtenido de la siguiente expresión:

$$\Delta = \frac{\tau_P - \tau_M}{\tau_P} \quad (3.1)$$

Con  $\Delta$  el incremento relativo y  $\tau_x$  el tiempo de vida (o la resistividad según sea el caso), en el proceso  $x$ . Con esta ecuación tenemos las tablas 3.4 y 3.5.

En las tablas 3.4 y 3.5 podemos observar el incremento relativo del tiempo de vida y resistividad después del tratamiento con plasma, en los valores negativos lo que se tiene es un decremento. Si se considera como porcentaje, se puede concluir que se ha logrado

Tabla 3.4: Incremento relativo ( $\Delta$ ) en el tiempo de vida de portadores y resistividad para cada muestra entre el tratamiento de plasma con una concentración de 25 sccm de amonio y el proceso anterior.

Muestra	20/20	30/20(M)	30/20(C)	10/15	30/15
$\Delta$ Tiempo de vida ( $\mu s$ )	0.046	0.026	0.051	-0.062	0.033
$\Delta$ Resistividad ( $\Omega cm$ )	0.001	-0.045	-0.128	-0.088	-0.312

Tabla 3.5: Incremento relativo ( $\Delta$ ) en el tiempo de vida de portadores y resistividad para cada muestra entre el tratamiento de plasma con una concentración de 50 sccm de amonio y el proceso anterior.

Muestra	300/20(N)	300/20(M)	30/30	60/30	20/30
$\Delta$ Tiempo de vida ( $\mu s$ )	-0.400	0.0485	0.039	-0.469	-0.088
$\Delta$ Resistividad ( $\Omega cm$ )	-0.206	-0.0714	0.205	-0.139	0.4709

aumentar el tiempo de vida hasta un 5.1 % como es el caso de la muestra 30/20(C) y la resistividad disminuye hasta un 31.2 % del primer conjunto de datos. En la tabla 3.4 si descartamos la muestra 10/15, tenemos que en promedio se ha logrado aumentar el tiempo de vida de los portadores de carga un 3.9 % a la vez que la resistividad en promedio disminuyó un 14.3 %.

Para el segundo conjunto de datos tenemos dos muestras en las que el tiempo de vida de los portadores aumento 3.9 % y 4.8 % y para dos muestras con sobre exposición, la disminución fue grande comparada con el aumento de estas dos muestras. El tiempo de vida de los portadores en la superficie disminuyó hasta un 46.9 % para la muestra 60/30 y su resistividad también disminuyó en un 13.9 % por lo que la razón del decrecimiento del tiempo de vida no es causante de una baja movilidad de los portadores sino debido a otro factor, consecuencia de altas concentraciones de nitrógeno en la superficie. El exceso de nitrógeno en la superficie pudo actuar como una barrera para impedir el paso de la luz y por lo tanto la excitación de los portadores en ésta.

# Capítulo 4

## Conclusiones

- Al aprovechar las propiedades estructurales del silicio mono-cristalino orientado en el plano (100) se logró obtener mediante ataque alcalino, estructuras micrométricas del tipo "pirámides aleatorias" en la superficie de sustratos de silicio con una altura de entre 5 y 7  $\mu m$
- Mediante microscopía electrónica de barrido se lograron obtener micrografías de estas pirámides de una altura promedio de  $(10 \pm 2.3) \mu m$ .
- Al usar la técnica MACE usando como metal catalizador la plata sobre el silicio texturizado se obtuvo una superficie nanoestructurada. La mejor condición fue cuando el depósito de plata fue realizado por erosión catódica o "sputtering".
- Las características morfológicas observadas mediante microscopía de barrido son similares a las reportadas para el "black silicon" que ha demostrado ser exitoso en aplicaciones para celdas solares.
- La reflectancia exhibida por el silicio nanoestructurado obtenido es menor del 1% que es mucho más reducida a la medida en el silicio cristalino del que se partió (70%). Esto puede ser de utilidad para disminuir la pérdida de luz por reflectividad en celdas solares basadas en silicio.
- Después de texturizar se aplicó un tratamiento de plasma con una mezcla de argón y amoníaco con el objetivo de sustituir los enlaces  $Si-O$  y otros defectos que favorecen

la recombinación de los portadores de carga, por enlaces más estables  $Si - N$ . Con el objetivo de aumentar la vida de los portadores.

- El silicio nanoestructurado presento fotoluminiscencia en los intervalos 350-700 nm. Una vez que las muestras de este silicio fueron tratadas con plasma se observó un efecto de apagado o "quenching" debido a los enlaces de Si-N que sustituyeron a los de Si-O presentes en las muestras sin tratamiento.
- La técnica de 4 puntas reveló una disminución de la resistividad después del tratamiento con plasmas para la mayoría de los sustratos, lo que implica un aumento en la conductividad y se traduce en una mayor movilidad para los portadores de carga.
- El tiempo de vida de portadores de carga del silicio cristalino fue en promedio de  $(1.37 \pm 0.224) \mu s$ . del silicio nanoestructurado  $(1.10 \pm 0.092) \mu s$  y del silicio tratado con plasma variaron de acuerdo a las condiciones de PECVD. Manteniendo la concentración de amoniaco en 25 sccm, de argón en 20 sccm y durante un tiempo de exposición de 30 segundos, se presentó un cambio mayor de tal 5.1 % diferente a las muestras de silicio estructurado sin tratamiento de plasma.
- La resistividad inicial del silicio cristalino fue en promedio de  $(4.35 \pm 0.269) \Omega cm$ . Del silicio nanoestructurado  $(4.79 \pm 0.436) \Omega cm$  y del silicio tratado con plasma, varió dependiendo a las condiciones de PECVD, siendo el caso donde se mantuvo la concentración de amoniaco en 25 sccm, la de argón en 15 sccm y el tiempo de exposición durante 15 segundos, donde se presentó la mayor disminución de 31.2 % en comparación con las muestras de silicio estructurado sin tratamiento de plasma.

## 4.1. Trabajo a futuro

El estudiar el efecto que tiene el tratamiento con plasma en el tiempo de vida de portadores de carga en superficie de silicio texturizado tiene como objetivo encontrar formas de mejorar la calidad del silicio texturizado para futuras aplicaciones. Este tipo de silicio es usado en la investigación del ámbito fotovoltaico y tiene aplicaciones en biosensores.

Los avances en los estudios de las propiedades del silicio texturizado parecen no detenerse, así como las técnicas para mejorar su eficacia, se espera seguir trabajando en este ámbito. Aún se puede ampliar más lo que se ha obtenido del presente trabajo variando el tipo de gases con los que se trabajan, no solo usar amoníaco y argón.

También se tiene en cuenta estudios posteriores de los sustratos obtenidos con demás técnicas como espectroscopía infrarroja. O la eficiencia que podría alcanzar una de estas muestras si se sigue el proceso para generar una celda fotovoltaica. Las posibilidades son muy variadas y apunta a que seguirán dando de qué hablar durante muchos años más. El silicio ha sido indispensable para la sociedad actual y lo seguirá siendo durante mucho tiempo.

# Capítulo 5

## Bibliografía

- [1] Gestor. (2021, septiembre 17). Cómo ha evolucionado la Energía Solar a lo largo de la historia. Greening-e. <https://greening-e.com/como-ha-evolucionado-la-energia-solar-a-lo-largo-de-la-historia/>
- [2] Askari Mohammad Bagher, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid, Mirhabibi Mohsen. *Types of Solar Cells and Application*. American Journal of Optics and Photonics. Vol. 3, No. 5, 2015, pp. 94-113. doi: 10.11648/j.ajop.20150305.17
- [3] Vol. 1, Núm. 0, mayo-agosto/2009, ISSN: en trámite D.R. © Dimensión Económica, Revista Digital Instituto de Investigaciones Económicas-UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F. <https://rde.iiiec.unam.mx/>
- [4] Valdes-Barrón, M., Riveros-Rosas, D., Arancibia-Bulnes, C. A., & Bonifaz, R. (2014). The solar resource assessment in Mexico: State of the art. *Energy Procedia*, 57, 1299–1308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.120>
- [5] Mapas de recursos solares de Mexico. (s/f). Solargis.com. Recuperado el 15 de enero de 2024, de <https://solargis.com/es/maps-and-gis-data/download/mexico>
- [6] CONAHCYT, CEMIE-Sol, Proyecto 207450, 2013.
- [7] P. IEA, Renewables 2022, <https://www.Iea.Org/Reports/Renewables-2022>, License: CC BY 4.0. (2022). Recuperado el 10 de Septiembre del 2023

- [8] Fariza, I. (2023, septiembre 26). La AIE cree que la demanda mundial de combustibles fósiles tocará techo antes de 2030. Ediciones EL PAÍS S.L. <https://elpais.com/economia/2023-09-26/la-aie-cree-que-la-demanda-mundial-de-combustibles-fosiles-tocara-techo-antes-de-2030.html>
- [9] Xu, X., Chen, Y., Zhou, W., Zhong, Y., Guan, D., & Shao, Z. (2018). Earth-abundant silicon for facilitating water oxidation over iron-based perovskite electrocatalyst. *Advanced Materials Interfaces*, 5(11). <https://doi.org/10.1002/admi.201701693>
- [10] Zemann, J. (1969). *Crystal Structures*, 2nd edition. Vol. 1 by R. W. G. Wyckoff. *Acta Crystallographica*, 18(1), 139–139. <https://doi.org/10.1107/s0365110x65000361>
- [11] Shimura, F. (1989). *Semiconductor Silicon Crystal Technology*. En Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-640045-8.x5001-0>
- [12] (S/f). Studocu.com. Recuperado el 19 de agosto de 2023, de <https://www.studocu.com/latam/document/universidad-tecnologica-de-panama/ciencia-de-los-materiales-i/factor-de-empaquetamiento-diamante-tarea-1/5586831>
- [13] Bean, K. E., & Gleim, P. S. (1969). The influence of crystal orientation on silicon semiconductor processing. *Proceedings of the IEEE. Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 57(9), 1469–1476. <https://doi.org/10.1109/proc.1969.7320>
- [14] MicroChemicals. Wet-Chemical Etching of Silicon, Poster, 2012
- [15] Shockley, W., & Read, W. T. (1952). Statistics of the recombinations of holes and electrons. *The Physical Review*, 87(5), 835–842. <https://doi.org/10.1103/physrev.87.835>
- [16] Kerr, M. J., Cuevas, A., & Campbell, P. (2003). Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination. *Progress in Photovoltaics*, 11(2), 97–104. <https://doi.org/10.1002/pip.464>

- [17] Dzierwior, J., & Schmid, W. (1977). Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Applied Physics Letters*, 31(5), 346–348. <https://doi.org/10.1063/1.89694>
- [18] Nisoli, M. (2016). *Semiconductor Photonics: Principles and Applications*. Societa Editrice Esculapio.
- [19] Solanki, C. S., & Singh, H. K. (2018). *Antireflection and light trapping in c-Si solar cells*. Springer.
- [20] Bizarro, M. (2002). Estudio de la fotoconductividad en películas de  $SiO_2$  : DR1 como función de la orientación dipolar por efecto corona [Tesis de licenciatura, UNAM]. Tesiunam <http://132.248.9.195/ppt2002/0302823/Index.html>
- [21] Kragh, H. (2011). Conceptual objections to the Bohr atomic theory — do electrons have a “free will”? *The European Physical Journal H*, 36(3), 327–352. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2011-20031-x>
- [22] Callister, W. D., Jr. (2016). *Fundamentals of materials science and engineering: An integrated approach* (5a ed.). John Wiley & Sons.
- [23] Weller, P. F. (1967). An analogy for elementary band theory concepts in solids. *Journal of Chemical Education*, 44(7), 391. <https://doi.org/10.1021/ed044p391>
- [24] Lamb. (1967). *Electrical conduction mechanisms in thin insulating films*. Methuen young books.
- [25] Kittel, C. (1986). *Introduction to solid state physics* (6a ed.). John Wiley & Sons.
- [26] Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A., & Baumgärtel, H. (1990). Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline Solutions: i . Orientation dependence and behavior of passivation layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11), 3612-3626. <https://doi.org/10.1149/1.2086277>
- [27] Zwicker W K and Kurtz S K 1973 Anisotropic etching of silicon using electrochemical displacement reactions *Semiconductor Silicon 1973* ed H R Huff and R R Burgess(Princeton: The Electrochemical Society) 315–26

- [28] Chen, Y. (2008). On the shielding effect of the Helmholtz equation. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 61(5), 627–638. <https://doi.org/10.1002/cpa.20211>
- [29] NIST: Atomic spectra database - ionization energies form. (s/f). Nist.gov. Recuperado el 11 de septiembre de 2023, de <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- [30] Vilchis, C. (2019). Fabricación y caracterización de celdas solares de silicio oscuro, utilizando diferentes estados de pasivación [tesis doctoral, UNAM]. tesunam <http://132.248.9.195/ptd2019/diciembre/0798855/Index.html>
- [31] Baker-Finch, S. C., & McIntosh, K. R. (2011). Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture. *Progress in Photovoltaics*, 19(4), 406–416. <https://doi.org/10.1002/pip.1050>
- [32] Ramos, C., Verduzco-López, Y., Álvarez-Macías, C., Sanchez-Juarez, A., Dutt, A., & Santana, G. (2019). A new passivation scheme for the performance enhancement of black silicon solar cells. *Materials Today. Communications*, 20(100556), 100556. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100556>
- [33] García, N. Diego E. (2023). Diseño de esquemas de pasivación de silicio negro para aplicación en celdas fotovoltaicas. UNAM.
- [34] Kim, J., Kim, Y. H., Choi, S.-H., & Lee, W. (2011). Curved silicon nanowires with ribbon-like cross sections by metal-assisted chemical etching. *ACS Nano*, 5(6), 5242–5248. <https://doi.org/10.1021/nn2014358>
- [35] Hildreth, O. J., Lin, W., & Wong, C. P. (2009). Effect of catalyst shape and etchant composition on etching direction in metal-assisted chemical etching of silicon to fabricate 3D nanostructures. *ACS Nano*, 3(12), 4033–4042. <https://doi.org/10.1021/nn901174e>

- [36] Li, X., & Bohn, P. W. (2000). Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon. *Applied Physics Letters*, 77(16), 2572–2574. <https://doi.org/10.1063/1.1319191>
- [37] Arafat, M. Y., Islam, M. A., Mahmood, A. W. B., Abdullah, F., Nur-E-Alam, M., Kiong, T. S., & Amin, N. (2021). Fabrication of black silicon via metal-assisted chemical etching—A review. *Sustainability*, 13(19), 10766. <https://doi.org/10.3390/su131910766>
- [38] Milazzo, G., Caroli, S., & Braun, R. D. (1978). Tables of standard electrode potentials. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(6), 261C-261C. <https://doi.org/10.1149/1.2131790>
- [39] Osminkina, L. A., Gonchar, K. A., Marshov, V. S., Bunkov, K. V., Petrov, D. V., Golovan, L. A., Talkenberg, F., Sivakov, V. A., & Timoshenko, V. Y. (2012). Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 524. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-524>
- [40] Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [41] Husain, E., & Nema, R. S. (1982). Analysis of Paschen curves for air, N<sub>2</sub>, and SF<sub>6</sub> using the Townsend breakdown equation. *IEEE transactions on electrical insulation*, EI-17(4), 350–353. <https://doi.org/10.1109/tei.1982.298506>
- [42] Rahman, T., Bonilla, R. S., Nawabjan, A., Wilshaw, P. R., & Boden, S. A. (2017). Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 160, 444–453. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.044>

- [43] Bagatur'yants, A. A., Novoselov, K. P., Safonov, A. A., Vernon Cole, J., Stoker, M., & Korin, A. A. (2001). Silicon nitride chemical vapor deposition from dichlorosilane and ammonia: theoretical study of surface structures and reaction mechanism. *Surface Science*, 486(3), 213–225. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(01\)01050-0](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(01)01050-0)
- [44] Askeland, D. R. (2005). *Science and Engineering of Materials* (5a ed.). *Brooks/Cole*.
- [45] Stegemann, B., Kegel, J., Mews, M., Conrad, E., Korte, L., Stürzebecher, U., & Angermann, H. (2013). Passivation of textured silicon wafers: Influence of pyramid size distribution,  $a - Si : H$  deposition temperature, and post-treatment. *Energy Procedia*, 38, 881–889. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.360>
- [46] Gómez-González, L. A., Dutt, A., Monroy, B. M., Escobar-Carrasquilla, J. D., Santana, G., Álvarez-Macías, C., & Ponce, A. (2017). Size distribution and visible luminescence of silicon nanoparticles embedded in SiNx thin film: Role of RF power in PECVD. *Functional Materials Letters*, 10(03), 1750014. <https://doi.org/10.1142/s179360471750014x>
- [47] Ul-Hamid, A. (2019). *A beginners' guide to scanning electron microscopy A beginners' guide to scanning electron microscopy*. Springer Nature.
- [48] Aguirre, F. M. A., Bazán-Díaz, L., Mendoza-Cruz, R., Gómez-Rodríguez, A., Zorrilla-Cangas, C., & Herrera-Becerra, R. (2015). Nano phase characterization by transmission electron microscopy: Experimental and simulation. *Materials sciences and applications*, 06(11), 935–942. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.611094>
- [49] Calculate sheet resistance using the four-probe method. (s/f). Ossila. Recuperado el 30 de septiembre de 2023, de <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>
- [50] Amauri, J. (2021). Obtención de nanoalambres de ZnO: Estudio de sus propiedades en la degradación de contaminantes en el agua. [Tesis doctoral, UNAM]. Tesiunam <http://132.248.9.195/ptd2021/mayo/0812265/Index.html>

- [51] Pérez, M. (2017). Estudio de la fotoluminiscencia del silicio poroso con diferentes tratamientos de plasma por PECVD. [Tesis de maestría, UNAM]. Tesiunam <http://132.248.9.195/ptd2017/julio/0761511/Index.html>
- [52] Vilchis, C. (2011). Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de películas de nitruro de silicio no estequiométrico [Tesis de maestría, UNAM]. Tesiunam <http://132.248.9.195/ptb2011/agosto/0671306/Index.html>
- [53] Tompkins, H. G., Baker, J. H., Smith, S., & Convey, D. (2002). Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's perspective. 2000 Digest of the LEOS Summer Topical Meetings. Electronic-Enhanced Optics. Optical Sensing in Semiconductor Manufacturing. Electro-Optics in Space. Broadband Optical Networks (Cat. No.00TH8497).
- [54] Sinton, R. A., & Cuevas, A. (1996). Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69(17), 2510–2512. <https://doi.org/10.1063/1.117723>
- [55] Benda, V. (2018). Photovoltaics: The BaIncs. En *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* (pp. 151–179). Elsevier.
- [56] Wct-120pl. (2017, noviembre 1). Sinton Instruments. <https://www.sintoninstruments.com/products/wct-120pl/>
- [57] Filmetrics, Inc. (2018). Taking the mystery out of thin-film measurement (3<sup>rd</sup> ed.). [www.filmetrics.com](http://www.filmetrics.com)
- [58] Pérez, M., Ramos, E., de la Mora, M. B., Santana, G., & Dutt, A. (2021). Absorption and emission of porous silicon based on quantum dots models by TD-DFT: Experimental and theoretical approach. *Materials Letters*, 302(130411), 130411. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130411>
- [59] Serpenguzel, A. (2008). Luminescence of black silicon. *Journal of Nanophotonics*, 2(1), 021770. <https://doi.org/10.1117/1.2896069>