

Análisis microscópico y espectroscópico de técnicas de texturización superficial en silicio multicristalino

Presenta: Melba Isabel Cuervo Chacón

Universidad del Norte

Índice general

1. Introducción	1
2. Silicio, propiedades ópticas y defectos	7
2.1. Estructura cristalina del silicio	8
2.2. Obtención y purificación del silicio	9
2.3. Silicio monocristalino, multicristalino, policristalino y amorfo	10
2.4. Técnicas de crecimiento de lingotes	11
2.4.1. Fabricación de las obleas	15
2.5. Silicio tipo p y tipo n	16
2.6. Defectos de la red cristalina	18
2.6.1. Defectos puntuales	19
2.6.2. Defectos de línea (dislocaciones)	20
2.6.3. Defectos interfaciales o superficiales	21
2.7. propiedades ópticas del silicio	23
2.7.1. Absorción de la luz	23
2.8. Generación de pares electrón hueco	25
2.9. Coeficiente de absorción del silicio	26
2.10. Características de reflectancia	26
3. Células Solares de Silicio	32
3.1. Fundamentos de las células solares	32
3.2. Mecanismos de pérdidas en celdas solares de silicio	35
3.2.1. Recombinación	36
3.2.2. Pérdidas ópticas	38

4. Métodos experimentales e instrumentación	42
4.1. Texturización	42
4.1.1. Ataque químico	43
4.1.1.1. Ataque químico húmedo	45
4.2. Técnicas de caracterización óptica	46
4.2.1. Técnicas de caracterización microscópica	47
4.2.1.1. Microscopía óptica	47
4.2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	49
4.2.2. Técnicas de caracterización espectroscópica	50
4.2.2.1. Fotorreflectancia	50
4.2.3. Espectroscopia Raman	51
4.2.3.1. Fundamentos de espectroscopia Raman	51
5. Desarrollo de técnicas experimentales	58
5.1. Texturización	58
5.1.1. Ataque químico húmedo	59
5.1.1.1. Ataque químico empleando soluciones ácidas isotrópicas	59
5.1.1.2. Ataque químico empleando soluciones alcalinas anisotrópicas	59
5.1.2. Texturizado láser	60
5.2. Caracterización de la superficie del mc-Si	61
5.2.1. Caracterización microscópica superficial	61
5.2.2. Caracterización espectroscópica	62
6. Resultados y discusión	64
6.1. Caracterización microscópica y espectroscópica del mc-Si texturizado	64
6.2. Caracterización de la texturización láser del mc-Si	76
6.3. Análisis gráfico de la absorbancia óptica	81
6.4. Análisis Raman	82
7. Conclusiones	87

Índice de figuras

2.1.1. <i>Estructura cristalina del Si</i>	8
2.1.2. <i>Representación esquemática de los enlaces en una red cristalina de silicio</i>	9
2.3.1. <i>Esquema de la estructura atómica de Si [2]</i>	11
2.4.1. <i>Celdas de silicio comerciales con distinto tipo de material base[2]</i> . . .	12
2.4.2. <i>Fabricación de mc-Si utilizando el método de colada (MC).[2]</i>	15
2.5.1. <i>Red cristalina de silicio dopada</i>	17
2.6.1. <i>Defectos puntuales [4]</i>	20
2.6.2. <i>Defectos por impurezas [4]</i>	20
2.6.3. <i>Defectos de línea</i>	22
2.6.4. <i>Defectos superficiales [8]</i>	23
2.10.1. <i>Gráficas de reflectancia contra longitud de onda del silicio</i>	28
3.0.1. <i>Distribución del mercado mundial fotovoltaico en la actualidad según las tecnologías de fabricación [1]</i>	32
3.1.1. <i>Principios de operación de una celda fotovoltaica</i>	33
3.1.2. <i>Características J-V de una celula solar de silicio</i>	34
3.2.1. <i>Fenomenos de pérdida de energía en una celda solar</i>	36
3.2.2. <i>Mecanismos de recombinación</i>	37
3.2.3. <i>Reducción de la reflexión de la luz atrapada en silicio texturizado.</i> . . .	39
4.1.1. <i>Esquema ilustrativo de los tres mejores tipos de ataque químico</i>	44
4.2.1. <i>Diagrama de los procesos ópticos lineales que se llevan a cabo en la superficie y en el interior de un medio</i>	46
4.2.2. <i>Microscopio óptico metalurgico PME3</i>	48

4.2.3. <i>Microscopio Electrónico de Barrido MEB</i>	49
4.2.4.(a) <i>Porta muestras y (b) Sistema de vacio del MEB</i>	50
4.2.5. <i>Diagrama energético.</i>	53
4.2.6. <i>Bandas Stokes, anti-Stokes y Rayleigh.</i>	54
6.1.1. <i>Micrografía ópticas de la superficie de obleas de mc-Si pulidas mecánica y químicamente y tratadas con solución de ataque Secco.</i>	65
6.1.2. <i>Micrografía ópticas de la superficie de obleas de mc-Si atacadas químicamente empleando diferentes soluciones de ataque (a) HF : HNO₃ : CH₃COOH sin pulido (b) HF : HNO₃ : CH₃COOH, pulida químicamente (c) HF : HNO₃ : H₂SO₄, t = 30seg (d) HF : HNO₃ : H₂SO₄, t = 2min</i>	66
6.1.3. <i>Micrografía MEB de la superficie de obleas de mc-Si atacadas químicamente empleando como solución de ataque HF : HNO₃ : H₃PO₄ variando tiempos de ataque (a) t = 2min, (b) t = 3min, (c) t = 4min, (d) t = 5min</i>	67
6.1.4. <i>Rapidez de ataque en muestras atacadas con soluciones isotrópicas a base de HF : HNO₃ utilizando como diluyentes</i>	68
6.1.5. <i>Medida de la reflectancia para diferentes tipos de ataque comparadas con una muestra de referencia.</i>	69
6.1.6. <i>Micrografías MEB de mc-Si sin ataque y atacadas con una solución isotrópica a base de HF : HNO₃ empleando diferentes diluyentes, en igual proporción de concentración y tiempos de 2 min para las muestras (b), (c), (d), 3min para la muestra (e) 0.5 min para la muestras (f).</i>	70
6.1.7. <i>Resultado de las mediciones de reflectancia en el Mc-Si texturizado utilizando una solución de ataque húmedo ácido.</i>	71
6.1.8. <i>Micrografías SEM de mc-Si obtenidas por ataque con ácido húmedo a base de HF : HNO₃ más diluyente modificando la concentración de los reactivos que componen la solución en: (a) y (b) HF : HNO₃ : CH₃COOH concentraciones 03 : 05 : 03 y 14 : 01 : 05 (c) y (d) HF : HNO₃ : H₃PO₄ concentraciones 05 : 05 : 10 y 14 : 01 : 05,(e) HF : HNO₃ : CH₃COOH concentraciones 16 : 04 : 10 y (f). HF : HNO₃ : H₂SO₄ concentración 14 : 01 : 05.</i>	73

6.1.9. <i>Medidas de la reflectancia variando las concentraciones en la solución de ataque</i>	74
6.1.10. <i>Micrografía MEB de la textura obtenida empleando como diluyentes CH₃COOH y DIW</i>	74
6.1.11. <i>Micrografía MEB de la superficie de obleas de mc-Si atacadas con HF : HNO₃ : H₂SO₄ con concentración 14 : 1 : 5 durante 1 minutos</i>	75
6.1.12. <i>Micrografía MEB de la textura obtenida usando HF : HNO₃ : H₃PO₄, se observan las formas de la textura a diferentes aumentos.</i>	76
6.2.1. <i>Reflectancia de obleas de mc-Si con HF : HNO₃ utilizando diferentes diluyentes y empleando la concentración 14 : 01 : 05</i>	77
6.2.2. <i>Micrografía óptica de la superficie de obleas de mc – Si atacadas con una solución alcalina KOH al 20 % a temperatura de 80°C</i>	78
6.2.3. <i>Surcos trazados con láser de Nd:YAG sobre la superficie de obleas de mc – Si atacadas previamente con una solución alcalina KOH al 20 % a temperatura de 80°C</i>	79
6.2.4. <i>Reflectancia de obleas de mc-Si texturizadas con láser</i>	80
6.3.1. <i>Absorbancia óptica de muestras con textura láser y con ataque químico</i>	82
6.4.1. <i>Análisis Raman de la muestra atacada químicamente con HF : HNO₃ : H₃PO₄.</i>	83
6.4.2. <i>Imagen en 3D de muestras en las que se aplicó textura láser y textura con solución alcalina</i>	84
6.4.3. <i>Análisis Raman de la muestra atacada químicamente con HF : HNO₃ : H₃PO₄ y posteriormente texturizada con láser</i>	85

Índice de cuadros

2.3.1. Aspectos relevantes las diferentes estructuras de Silicio	11
2.4.1. Resumen de las características de cada uno de los métodos de fabricación	13
2.5.1. Propiedades de los tipos de silicio	17
5.1.1. Diferentes condiciones experimentales para ataque húmedo en diferentes muestras de mc-Si	60
6.1.1. Relación de las muestras con las diferentes soluciones de ataque y la medida de la reflectancia media	69
6.2.1. Medida de la reflectancia media con y sin textura láser.	81

Capítulo 1

Introducción

La conversión fotovoltaica de luz solar en electricidad, es una tecnología muy prometedora para satisfacer las demandas actuales y futuras de energía. La energía solar es una fuente alternativa de energía más investigadas en las últimas décadas y concretamente en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos. El silicio es el material más utilizado en la industria fotovoltaica, presentando varias ventajas con respecto a otros materiales[1]. En primer lugar, sus propiedades son bien conocidas y los aspectos tecnológicos del crecimiento de silicio cristalino han sido profundamente estudiados durante el desarrollo de la industria electrónica. Sin embargo, la producción de silicio es complicada y requiere muchos procesos de purificación, haciendo que su costo del silicio sea la principal limitación y por tanto este es uno de los retos a superar para obtener buena competitividad en el mercado. La reducción de costos se puede afrontar desde varios enfoques: 1) aumentando la eficiencia de la célula solar, dado que de este modo se obtiene más energía de una misma cantidad de material, 2) reduciendo los costos del proceso de fabricación del silicio propiamente dicho, 3) reduciendo la cantidad de silicio por célula solar manteniendo la misma eficiencia. Durante las últimas décadas, las investigaciones en este campo han sido orientadas hacia la reducción de costos y la optimización del rendimiento de los dispositivos. El silicio multicristalino ha ido ganando terreno al monocristalino y hoy en día es el material más utilizado, con más del 55 % del mercado frente al 33 % del silicio cristalino.[2]

Antes de 1970, la industria fotovoltaica mostró poco interés en la producción de energía y solo hasta la primera crisis del petróleo, se dieron las primeras investigaciones en esta dirección. Una de las alternativas propuestas fue el desarrollo de celdas solares de silicio multicristalino de bajo costo; sin embargo, el avance de esta tecnología fue frenada

por la baja eficiencia de la conversión de silicio policristalino. En 1980, la eficiencia de conversión de 100cm^2 de células fue del orden del 8%. El año 1984 se observa un incremento de 4%, con la eficiencia de conversión, alcanzando el 12%. En 1985, esta eficiencia se había elevado al 13% en celdas de laboratorio de 2cm^2 [3]. A pesar de estos avances las inversiones en este tipo de celdas disminuyeron, centrandose el interés en el silicio monocristalino y otros materiales semiconductores de mayor eficiencia. En 1990, con el anuncio de los resultados de una celda multicristalina de silicio a escala de laboratorio con una eficiencia de conversión del 35%, vuelve a despertar el interés en este material, dando nuevamente lugar a inversiones en investigación para producir mc-Si de bajo costo; generando avances en la tecnología del mc-Si y llegando a la producción de paneles con una eficiencia de 15% en 1996. En 1997, el silicio empleado en la fabricación de celdas solares multicristalinas se originó principalmente de los residuos producidos por la industria de la microelectrónica y el interés se centró en la búsqueda de rutas de bajo costo para la producción de silicio multicristalino [4]. En la actualidad, Mitsubishi Electric Corporation anunció a comienzos de 2010 una mejora en la eficiencia de conversión fotoeléctrica en celdas de silicio multicristalino de 19,3% en una área de 100cm^2 ; con una mejora de 0,2 puntos por encima del récord anterior de la misma compañía de 19,1% [5].

La eficiencia de conversión solar de las celdas comerciales de mc-Si se encuentra en el rango del 12 a 15%, y hasta un 17%, en diseños más sofisticados; en el laboratorio se ha demostrado un rendimiento de alrededor del 20%. El problema clave para la fabricación a bajo costo y alta eficiencia de dispositivos fotovoltaicos en el nivel de producción en masa, se encuentra en la textura de la superficie de los substratos de mc-Si [3]. Varias de las técnicas de textura de las superficies utilizadas hasta el momento han logrado mejorar esta eficiencia, pero ninguna ha alcanzado la condición óptima para una producción en masa de estos dispositivos fotovoltaicos (FV) [6]. Al desarrollar una mejor técnica de texturizado en comparación con las reportadas hasta el presente, se lograrían disminuir el porcentaje de pérdidas por reflexión y aumentar la absorbancia del mc-Si, siendo ésta un aporte para que se logre la fabricación de dispositivos FV más económicos y eficientes en forma masiva. En esta dirección, se han desarrollado trabajos de investigación para reducir la reflectancia y aumentar la absorbancia [7, 8, 9] seleccionando agentes químicos más sensibles con el fin de localizar, identificar y calcular la densidad de defectos cristalinos, para lo cual aplican varias soluciones químicas como: Dash, Sirtl, Secco, Yang, Wright, utilizadas para revelar defectos en el silicio. [10].

Por otro lado, se han reportado otras técnicas de texturización utilizando láser para hacer surcos sobre de mc-Si, para esto se ha utilizado un láser Nd:YAG, con diferentes longitudes de onda, constituyendose este método más independiente en la orientación cristalográficas de granos en comparación con los métodos convencionales de texturas, haciendo posible un aumento de la absorción de la radiación solar incidente. Estos estudios recientes presentan una reflectancia 12.3 % en superficies texturizadas en forma de grilla y atacadas con una solución alcalina por aproximadamente 20 min [11, 12] Además, en la actualidad son varias las técnicas de texturas láser reportadas en la literatura[11, 12, 13, 14], que juegan un papel importante en la fabricación fotovoltaica y están mostrando un inmenso potencial para nuevas aplicaciones, pero ninguna ha alcanzado el estatus que se requiere para la producción en masa de celdas solares. Este hecho es una gran motivación para explorar superficies con texturas producidas con láser. [11, 12]

Por todo lo anterior, una de las inquietudes que surge acerca de la mejora en la eficiencia de los dispositivos es: ¿cuál será la mejor técnica para lograr una minimización de defectos en la superficie de los substratos y mejorar en un porcentaje razonable las pérdidas por reflexión? Una vez encontrada la mejor manera de minimizar los defectos ¿puede determinarse la mejora conseguida mediante las técnicas ópticas apropiadas?

En este trabajo se desarrolla una técnica mejorada de texturización de la superficie de substratos de silicio multicristalino (mc-Si) tipo p, investigando la morfología de la superficie de silicio bajo diferentes condiciones de ataque, se estudian los defectos presentes en las muestras, prestando especial atención a las técnicas de ataque que reducen los defectos en la superficie y al revelado de los defectos subyacentes en ella. Se obtuvo una textura de estructura regular insensible a la orientación cristalográfica aleatoria de los diferentes granos. Para el revelado de los defectos en este tipo de obleas de silicio se emplearon técnicas de ataque químico empleadas en silicio cristalino. Una vez realizado el proceso de ataque, las obleas fueron caracterizadas ópticamente a nivel de la superficie empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica. Por otro lado se caracteriza mediante técnicas espectroscópicas (espectroscopia Raman y Ultravioleta Visible UV) determinando así la calidad del texturizado en las obleas una vez realizados los ataques.

Después de esta introducción en el capítulo dos se realiza un estudio de la teoría del silicio, sus propiedades ópticas y defectos. En el capítulo tres se describe el principio de funcionamiento de las celdas solares basadas en silicio. Las formas establecidas para la

fabricación de células solares de silicio de alta eficiencia, el mecanismo de texturizado y el papel de las soluciones y productos de reacción en la morfología superficial. En el capítulo cuatro se describen los métodos de caracterización óptica empleados, las técnicas y tratamientos para el revelado de defectos, fronteras de grano y texturizado de las obleas. En el capítulo cinco se realiza una descripción de la metodología empleada para el revelado y caracterización de defectos, fronteras de grano y texturizado de las muestras. En el capítulo seis se muestra y analiza la influencia de las soluciones de textura sobre las obleas de mc-Si, utilizando microscopía óptica y electrónica. Se realiza un análisis cualitativo de los defectos revelados, las fronteras de grano y la relación entre la texturización y la orientación de los granos. Se discute a partir de estos resultados la disminución de la reflectancia y su contribución al desarrollo de un material de bajo costo. Por último, en el capítulo siete se presentan las conclusiones de este trabajo.

Bibliografía

- [1] A. Luque, S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, J. Wiley & Sons, New York, 2003.
- [2] H. J. Rodríguez, DESARROLLO DE UN REACTOR EPITAXIAL DE ALTA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN PARA LA FABRICACIÓN DE CÉLULAS SOLARES, Universidad Politécnica de Madrid, Departamento de Electrónica Física, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Tesis doctoral, Madrid , Febrero de 2007
- [3] Doadrio A y López G. M., LAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA, Monografía XXII. Contaminación y Salud, Real Academia Nacional de Farmacia, Madrid, España, 355-373
- [4] A.F.B. Braga, S.P. Moreira_, P.R. Zampieri, J.M.G. Bacchin, P.R. Mei, New PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF SOLAR-GRADE POLYCRYSTALLINE SILICON, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 418–424.
- [5] Mitsubishi Electric SETS TWO WORLD RECORDS IN SOLAR CELL CONVERSION EFFICIENCY MEDIA Contact Public Relations Division, Mitsubishi Electric Corporation, <http://global.mitsubishielectric.com/news/>, Generated: 12 April, 2010, 17:26
- [6] A. Hauser, I. Melnyk, P. Fath, S. Narayanan, S Roberts, and T. M. Bruton, 3rd WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, Osaka, Japan. (2003).

- [7] E. S. Marstein, H. J. Solheim, D. Nilsen, ACIDIC TEXTURING OF MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS, 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.
- [8] S.W. Park, J. Kim and S.H. Lee, “APPLICATION OF ACID TEXTURING TO MULTI-CRYSTALLINE SILICON WAFERS”, J. Kor.Phys. Soc 43, 2002, pp. 423-426.
- [9] WP. Hirshman, M. Schmela, “SILICON SHORTAGE – SO WHAT!”, Photon International, pp. 100-125. (Marzo 2006).
- [10] M. Fathi, A. Chikouche, NEW METHOD FOR QUALITY EVALUATION OF MC-SI WAFERS IMPLIED IN THE FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELLS, ICEGES 2009 Le Royal Hotel Amman, International Conference and Exhibition on Green Energy & Sustainability for Arid Regions & Mediterranean Countries, Jordan November, 10-12 de 2009.
- [11] L.A. Dobrzański, A. Drygała, K. Gółombek, P. Panek, E. Bielanska, P. Zieba, LASER SURFACE TREATMENT OF MULTICRYSTALLINE SILICON FOR ENHANCING OPTICAL PROPERTIES, journal of materials processing technology 201(2008), 291–296
- [12] L.A. Dobrzański, A. Drygała, LASER TEXTURIZATION IN TECHNOLOGY OF MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, VOLUME 29, ISSUE 1, July, 2008
- [13] A. Malcolm, C. Jeffrey OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LASER TEXTURING FOR HIGH-EFFICIENCY SOLAR CELLS, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14 (2006), pp. 225–235
- [14] Vikram V. Iyengar, Barada K. Nayak, Mool C. Gupta, OPTICAL PROPERTIES OF SILICON LIGHT TRAPPING STRUCTURES FOR PHOTOVOLTAICS, Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 94, Issue 12, December 2010, Pages 2251–2257

Capítulo 2

Silicio, propiedades ópticas y defectos

En general, el silicio se usa en muchos dispositivos, entre los materiales semiconductores disponibles con eficiencias aceptables en la industria FV, el silicio es el más abundante y de menor costo, y por tanto el más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas.

Entre los materiales semiconductores disponibles con eficiencias aceptables, el silicio es el más abundante y de menor costo, y por tanto el más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas. Las eficiencias mayores se consiguen con silicio monocristalino (sc-Si), multicristalino (mc-Si), o proveniente de otras tecnologías (de cinta o “ribbon”). De hecho, el c-Si sigue siendo hoy en día el material más utilizado en módulos fotovoltaicos, con más de un 90 % de la cuota de mercado. El silicio multicristalino ha ido ganando terreno al monocristalino y hoy en día es el material más utilizado, con más del 55 % del mercado frente al 33 % del sc-Si. Los procesos actuales de obtención de silicio cristalino suficientemente puro siguen haciendo de éste uno de los elementos más caros en una instalación fotovoltaica, y por tanto uno de los obstáculos a superar para lograr conseguir que esta energía sea competitiva en el mercado. [2]. La reducción de costos de las células solares de silicio se pueden realizar, aumentando la eficiencia de la celda solar para obtener más energía de una misma cantidad de material reduciendo los costos del proceso de fabricación del silicio propiamente dicho. Y por otro lado, reduciendo la cantidad de silicio por célula solar manteniendo la misma eficiencia.

2.1. Estructura cristalina del silicio

El silicio es un semiconductor con número atómico 14 en el sistema periódico. Su densidad es $2,33\text{g/cm}^3$ con $5 \times 10^{22}\text{atm/cm}^3$ y un ancho de banda de 1.124eV a 300K . El punto de fusión de silicio es $1412 \pm 2^\circ\text{C}$ o 1687K . Es el semiconductor del grupo IV

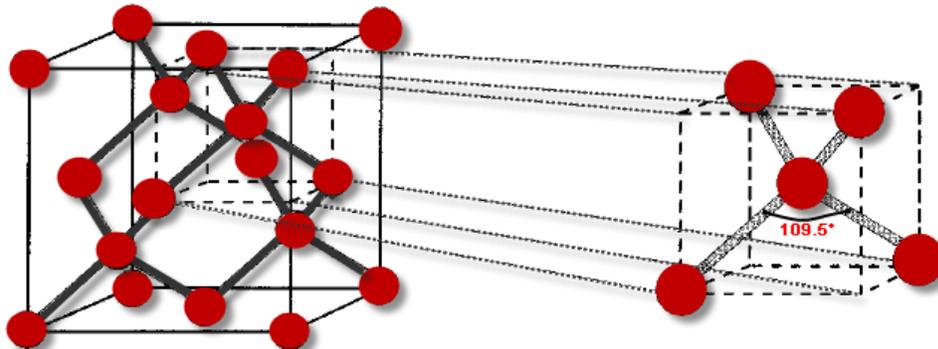


Figura 2.1.1: Estructura cristalina del Si

a) Estructura FCC del silicio. b) Enlaces covalentes con una coordinación tetraédrica con ángulos de $109,5^\circ$ entre cada enlace.

más usado y tiene una estructura cristalina de diamante (Fig. 2.1.1(a)) que se compone de dos celdas unitarias cúbicas centradas en las caras (fcc) desplazadas por $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$, con cada átomo rodeado por cuatro vecinos más cercanos y el vector de red es $a = 5.43\text{Å}$ a temperatura ambiente. Cada átomo de silicio es covalentemente a otros cuatro átomos de silicio que componen una red primitiva tetraédrica, que se muestra con líneas punteadas en la Fig 2.1.1 (a) cuyos enlaces son covalentes Fig. 2.1.1 (b).

Éstos enlaces covalentes están formados por los 4 electrones de la capa de valencia. La Fig. 2.1.2, muestra un cristal de silicio intrínseco. A la temperatura de 0°K , los electrones están en los menores estados de energía disponibles, con lo cual los enlaces no se rompen. En estas condiciones el material se comporta como un aislante eléctrico. Los procesos seguidos para conseguir una oblea de Si a partir de la materia prima son los siguientes:

1. Obtención y purificación del silicio
2. Crecimiento de lingotes
3. Corte, limpiado y pulido de obleas.

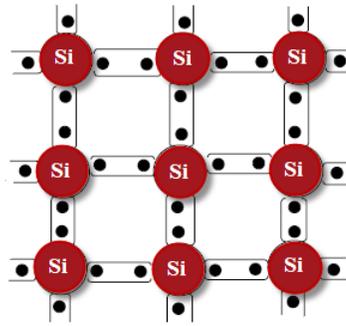
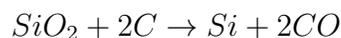


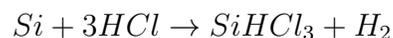
Figura 2.1.2: Representación esquemática de los enlaces en una red cristalina de silicio
 Cada línea que une los átomos representa un electrón que se comparte entre los dos. Dos electrones se comparten son las que forman el enlace covalente

2.2. Obtención y purificación del silicio

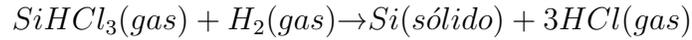
El silicio es el segundo material más abundante en la corteza terrestre (cerca del 27.2%) después del oxígeno. Sin embargo, raramente aparece puro y se encuentra formando compuestos, principalmente dióxido de silicio (SiO_2) en forma de arena de alta pureza o cuarzita. Esta se funde en un horno mezclada con varias formas de carbón (hulla, coque, astillas de madera) a una temperatura aproximada de 1780°C , dando lugar a la reacción siguiente:



Esta reacción produce silicio de grado metalúrgico con una pureza del 98 - 99% a un costo muy bajo. Este silicio no es todavía lo suficientemente puro para poder utilizarlo en la fabricación de circuitos electrónicos. Por tanto es necesario un proceso de purificación. Para llevar a cabo tal proceso, el silicio es pulverizado y tratado con cloruro de hidrógeno para obtener triclorosilano (SiHCl_3), de acuerdo con la reacción:



A temperatura ambiente el triclorosilano es un líquido. La destilación fraccionada de este líquido permite eliminar las impurezas indeseadas. A continuación, el triclorosilano se reduce con hidrógeno para obtener silicio electrónico (EGS : Electronic Grade Silicon):



Esta reacción tiene lugar en un reactor que contiene una barra de silicio caliente que sirve para que el silicio electrónico se deposite sobre ella. El EGS es un silicio policristalino de alta pureza (concentración de impurezas en una parte por mil millones) y es el elemento de partida para crear silicio monocristalino.

2.3. Silicio monocristalino, multicristalino, policristalino y amorfo

En cuanto a la estructura cristalina interna obtenidas de acuerdo al procesamiento de las obleas de Si, se puede realizar la siguiente clasificación:

- **Monocristalinos:** La célula es crecida y procesada como un único cristal. una vez cortadas las obleas o láminas se realizan las difusiones de impurezas. Este tipo de silicio presenta buena eficiencia pero con elevados costos de fabricación.
- **Multicristalinos:** En este material se sacrifica parcialmente el rendimiento de las obleas con el fin de disminuir costos. Su estructura interna está formada por multitud de granos o monocristales de gran tamaño, típicamente entre unos pocos milímetros hasta varios centímetros, apreciables a simple vista. La orientación cristalina de estos granos es totalmente aleatoria.
- **Policristalinos:** Aunque con una estructura basada también en pequeños cristales o granos, el tamaño del grano es muy inferior al de los materiales multicristalinos, típicamente entre $1\mu\text{m}$ y 1mm , derivado principalmente de sus métodos de fabricación (tecnologías de lámina delgada).

Un esquema de las diferentes estructuras es mostrado en la Fig. 2.3.1

- **Amorfo:** Es un material cuyos átomos no están dispuestos en ningún orden en particular, no forma estructuras cristalinas, y contiene un gran número de defectos estructurales. Sin embargo, tienen algunas ventajas económicas sobre otros materiales que lo hace atractivo para su uso en sistemas fotovoltaicos. El silicio amorfo absorbe la radiación solar con una mayor eficiencia que el silicio c-Si. No tiene la

uniformidad estructural del mc-Si o del c.Si. Presenta problemas de degradación que se traducen en su rendimiento tras los primeros meses de operación, lo que ha frenado las expectativas surgidas con su desarrollo. [2]

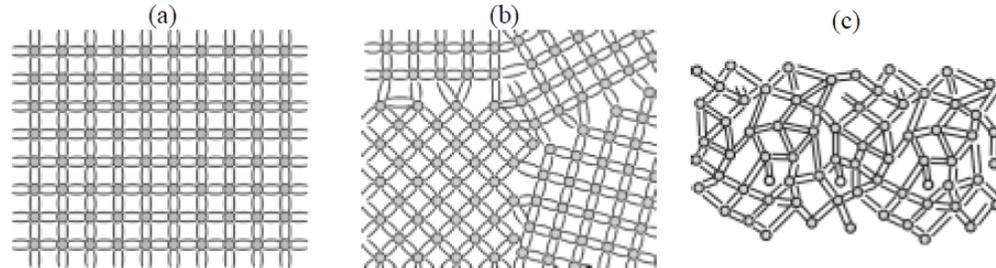


Figura 2.3.1: Esquema de la estructura atómica de Si [2]
(a) monocristalino c-Si, (b) multicristalino mc-Si y (c) amorfo a-Si

En la tabla 2.3.1, se hace un resumen de las características del tamaño de grano y las técnicas de crecimiento utilizadas para la fabricación de los diferentes tipos de silicio empleados en la industria fotovoltaica.

Tipo	Acrónimo	Tamaño de grano	Técnicas de crecimiento
Monocristalino	m-Si	$> 10cm$	Szochralski(CZ), Zona flotante (FZ)
Multicristalino	mc-Si	$1mm - 10cm$	Colada, lámina, cinta
Policristalino	pc-Si	$1\mu m - 1mm$	CVD
Microcristalino	μc -Si	$< 1\mu m$	CVD asistido por plasma (PE-CVD)

Tabla 2.3.1: Aspectos relevantes las diferentes estructuras de Silicio

La Fig.2.4.1 muestra cuatro dispositivos comerciales basados en silicio con distinta estructura interna. En b) y c) los tamaños de grano pueden variar de acuerdo con el fabricante.

2.4. Técnicas de crecimiento de lingotes

Ya obtenido el silicio de alta pureza se debe producir obleas o láminas que permitan fabricar las celdas fotovoltaicas. Existen algunos métodos para la fabricación de estas obleas en los cuales se pretende la cristalización del silicio en una estructura más coherente y homogénea, formando un cristal único (silicio *monocristalino*) o un conglomerado de cristales de entre 1 y varios cm de tamaño (silicio *multicristalino*). Para el

procesamiento del silicio monocristalino se comienza fundiendo el silicio policristalino a una temperatura entre 1400-1500°C, se coloca en contacto una varilla o lámina de silicio monocristalino debidamente refrigerado llamado semilla. Una vez fundido el silicio se va solidificando al enfriarse en la interfase líquido-sólido, y si el proceso es lo suficientemente lento, los átomos de silicio fundido tienden a ordenarse según las posiciones de la red cristalina de la semilla, formandose un monocristal que es prolongación de ésta. Durante el proceso de fundición, se añade una cantidad bien controlada de boro o fósforo junto al polisilicio para obtener lingotes de silicio tipo-p o tipo-n respectivamente.

Los tres métodos de producción de lingotes más usados son:

- Método Czocharlski (CZ)
- Zona flotante (FZ)
- Métodos de Colada (MC) o Solidificación direccional

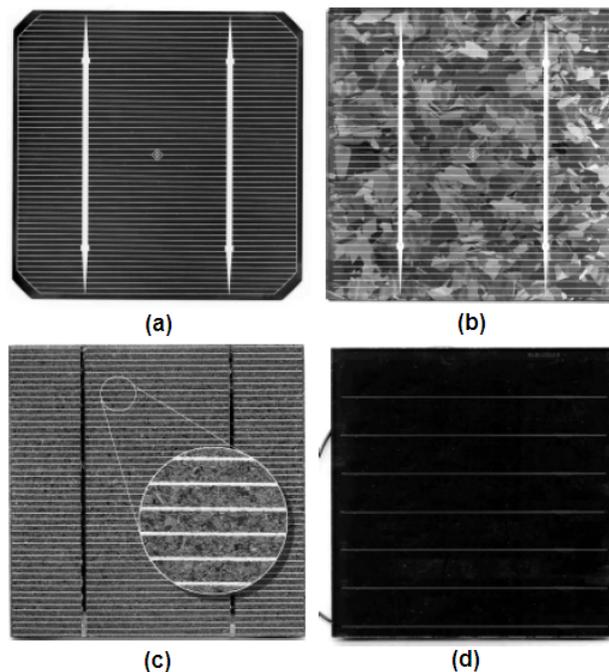


Figura 2.4.1: Celdas de silicio comerciales con distinto tipo de material base[2]
a) celda de silicio monocristalino; b) celda de silicio multicristalino; c) celda de silicio multicristalino (APEX); d) sub módulo de silicio amorfo (7 celdas conectadas en serie)

La calidad del silicio cristalino producido puede ser determinado por el tiempo de vida de los portadores minoritarios, que es una magnitud de carácter estadístico definida como

el tiempo que tarda en recombinarse un portador minoritario a partir del momento en que se genera el par electrón-hueco. En cuando mayor sea el tiempo de vida, mejor calidad tendrá el material. En la tabla 2.4.1 se muestran las principales propiedades del material producido con cada uno de estos métodos.[2]

Una mejor calidad cristalográfica se obtiene con el método de Czochralski (CZ), pero impurezas como el oxígeno se introducen en el crisol de cuarzo. Esta contaminación se evita con el método de zona flotante (FZ) donde se coloca una sola semilla de cristal en la parte inferior de un lingote de silicio policristalino, la zona de fusión se mueve lentamente de abajo hacia arriba.

MÉTODO	MATERIAL	VELOCIDAD DE CRECIMIENTO	TAMAÑO DEL LINGOTE	TIEMPOS DE VIDA	EFICIENCIA (LAB.)	EFICIENCIA (COM.)
CZ	m-Si	0.1 – 0.2cm/min	15cmØ × 1m	100μs	20 %	12 – 16 %
FZ	m-Si	0.3 – 0.5cm/min	12.5cmØ × 1m	1 a 10ms	24 %	—
MC	mc-Si	—	Varía	1 a 10μs	18 %	12 – 14 %

Tabla 2.4.1: Resumen de las características de cada uno de los métodos de fabricación

El silicio se solidifica como un lingote monocristalino y el aglomerado de impurezas en la parte superior puede ser cortado. Este método produce silicio de la más alta calidad, pero también de alto costo. Todos estos métodos tienen el inconveniente de que las obleas tienen que ser cortada desde el lingote, por lo que alrededor de la mitad del silicio se pierde durante el proceso de corte y aserrado; esto conduce a altos niveles de impurezas con una calidad cristalográfica relativamente pobre. El silicio policristalino es el material dominante para la producción de células solares, ya que constituye un buen compromiso entre calidad y precio, obteniéndose eficiencias alrededor de 14 -15 % en las células solares de producción comercial. Los métodos de colada producen silicio multicristalino, con calidad inferior a los métodos anteriores en términos de vida media, esto es debido, a que tiene una elevada densidad de fronteras de grano, dislocaciones y defectos puntuales inherentes a su estructura. Sin embargo, de esto más del 35 % de la producción mundial de módulos fotovoltaicos utiliza esta tecnología ya que el costo respecto al CZ es mucho menor y la capacidad de procesamiento es mucho mayor. Las

células fabricadas con este material puede alcanzar rendimientos en torno al 80 - 85 % respecto a las producidas con CZ.

El Método más básico de colada Fig. 2.4.2(a) consiste en verter polisilicio fundido en un molde de grafito sobre un crisol de cuarzo, controlando el enfriamiento del crisol para obtener su solidificación. El bloque de silicio obtenido que puede alcanzar dimensiones de $60\text{cm} \times 60\text{cm} \times 20\text{cm}$ y pesos de 250kg (Fig.2.4.2 (b) es luego separado del molde y cortado en bloques más pequeños, con secciones entre $10 \times 10\text{cm}^2$ a $20 \times 20\text{cm}^2$.

Este método de colada básico puede ser refinado para conseguir un material de mejor calidad. Algunos procesos de refinamiento son:

- ***Solidificación direccional (DS)***: El silicio se introduce en un crisol recubierto por SiN dentro del horno de cristalización . Después de una purga la cámara por evacuación e inserción de un gas inerte, comienza la cristalización, que abarca tres fases principales. Primero se funde el silicio y después se procede a un enfriamiento muy controlado mediante el descenso del crisol verticalmente fuera de la zona de calentamiento del horno. Así se produce una interfase sólido/líquido horizontal que va desplazándose lentamente hacia la superficie del bloque, favoreciendo la segregación de impurezas metálicas. El proceso completo puede durar aproximadamente 60 horas, con velocidades de solidificación de 12mm/h . Luego de la cristalización, el crisol se elimina para extraer el bloque, y se procede al corte de la cara superior, donde se concentran las impurezas segregadas y los bordes del bloque, que por el contacto con el crisol presentan altas concentraciones de oxígeno.
- ***Método del intercambiador de calor (MIC)***: En este método el gradiente de temperatura no se controla mediante el movimiento del crisol o de los elementos calefactores, sino que se utiliza un intercambiador de calor para recocer uniformemente el bloque en la misma vasija del horno, tras haber reducido la temperatura en el horno por debajo de la temperatura de solidificación. El crecimiento de la interfase sólido/líquido se produce en tres dimensiones. Así se minimizan las perturbaciones térmicas y mecánicas y se realiza un crecimiento uniforme del cristal, dando lugar a un menor número de defectos y dislocaciones.
- ***Electromagnetic Continuous Pulling (EMCP)***: Permite la solidificación del silicio diez veces más rápido que el método DS. Se comienza fundiendo una pequeña cantidad de silicio en la parte superior de un crisol fragmentado en secciones.

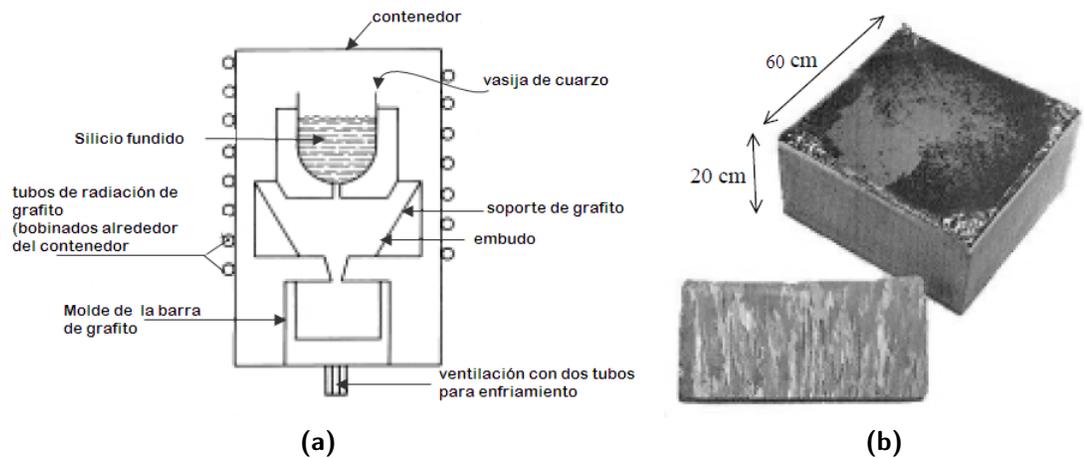


Figura 2.4.2: *Fabricación de mc-Si utilizando el método de colada (MC).*[2]
 (a) *Método básico de colada para la fabricación de lingotes de mc-Si, (b) Bloque de mc-Si producido por el método de colada (MC)*

La base de este crisol la forma un émbolo de grafito que durante la cristalización tira del bloque hacia abajo, mientras se alimenta de forma continua la parte superior del crisol con silicio granulado. En la zona alta del crisol se encuentran unas bobinas inductoras, las cuales actúan una vez que se ha producido el fundido inicial, calentando el silicio y creando un campo electromagnético que confina el líquido y evita que entre en contacto con las paredes del crisol. La parte inferior del crisol es refrigerada con agua, lo que solidifica el cristal mientras el émbolo tira lentamente. En esta técnica son más altas las tasas de producción, no se consume el crisol y se obtienen obleas de una estructura cristalina más uniforme.[3]

2.4.1. Fabricación de las obleas

Los lingotes producidos por el método CZ son pulidos para eliminar las irregularidades producidas durante el proceso de fabricación debidas a vibraciones o micro-oscilaciones del lingote durante su extracción, además, se consigue darle un diámetro uniforme y una vez pulido se procede a cortarse en obleas. La industria fotovoltaica requiere de obleas cuadradas o rectangulares por lo que el lingote se corta de forma longitudinal para extraer su núcleo de la forma adecuada. Este proceso supone una gran pérdida de material.

El proceso de corte de las obleas es el más costoso de toda la producción ya que aquí

se desperdicia más de la mitad del silicio de los lingotes debido a que el espesor de las sierras empleadas son del mismo orden que el de las obleas (de 200 a 500 micras).

Actualmente los cortes de las obleas se realizan con sierras multihoja o multihilo permitiendo cortar simultáneamente centenares de obleas. Los hilos son típicamente de 140 a $180\mu m$ por lo que las obleas pueden cortarse más delgadas y se desperdicia menos material.[2]

2.5. Silicio tipo p y tipo n

El silicio es uno de los semiconductores típicos empleados en la fabricación de la mayor parte de los dispositivos electrónicos y fotovoltaicos. En estado cristalino, los átomos de este material ocupan posiciones tetraédricas de una red similar a la del diamante, compartiendo cuatro electrones con sus átomos vecinos en un enlace de tipo covalente. La figura 2.5.1 muestra una representación de la estructura del silicio, donde cada átomo comparte dos electrones con otro átomo vecino.

A temperaturas próximas al cero absoluto, todos los enlaces de los átomos se encuentran saturados con los electrones correspondientes, por lo que la banda de valencia se encuentra totalmente ocupada. Sin embargo la energía necesaria para romper el enlace es relativamente pequeña, del orden de 1.1 eV para el silicio. Los procesos de excitación térmica ocurren cuando se eleva la temperatura del material. Entonces, los electrones ganan energía a partir de las vibraciones de los átomos, para romper los enlaces, pasando de la banda de valencia a la banda de conducción originándose a su vez un estado vacante que presenta una deficiencia de carga negativa.

Dopado

Es posible cambiar el equilibrio de electrones y huecos en una red cristalina de silicio por dopado con otros átomos. Los átomos con un electrón de valencia más que el silicio se utilizan para producir material semiconductor "tipo n". Estos materiales tipo n son elementos del grupo V de la tabla periódica, y por lo tanto sus átomos tienen 5 electrones de valencia que pueden formar enlaces covalentes con los 4 electrones de valencia que tienen los átomos de silicio. Debido a que sólo cuatro electrones de valencia son necesarios para formar los enlaces covalentes alrededor de los átomos de silicio, los electrones

extras de valencia presentes al unir dos átomos son libres para participar en la conducción. Por lo tanto, más electrones se añaden a la banda de conducción lo que aumenta el número de electrones presentes. Los átomos con un menor número de electrones de valencia producen un material semi conductor "tipo p". Estos materiales de tipo p son los elementos del grupo III de la tabla periódica. Por lo tanto, los materiales tipo p sólo tiene 3 electrones de valencia con los que interactúan los átomos de silicio. El resultado neto es un hueco, ya que no hay suficientes electrones para formar los cuatro enlaces covalentes de los átomos circundantes. En un material tipo p, el número de electrones atrapados en la banda de valencia es mayor, lo que aumenta el número de huecos. En el material dopado, siempre hay más portadores de un tipo que de otro y el tipo de portadores con más alta concentración se llama un "portador mayoritario", mientras que la concentración de portadores bajos se denomina "portadores minoritarios." La tabla 2.5.1 muestra un resumen de los tipos de silicio[6]

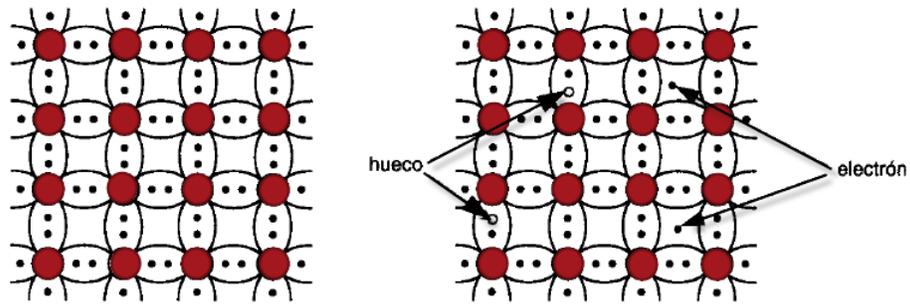


Figura 2.5.1: Red cristalina de silicio dopada

Esquema de una red cristalina de silicio mostrando todos los enlaces saturados y con enlaces sin saturar dando lugar a electrones libres y huecos [1]

	Tipo n (negativo)	Tipo p (positivo)
Dopante	Grupo V (fosforo)	Grupo III (boro)
Enlaces	Exceso de electrones	Falta de electrones (huecos)
Portadores mayoritarios	Electrones	Huecos
portadores minoritarios	Huecos	Electrones

Tabla 2.5.1: Propiedades de los tipos de silicio

Concentración de portadores en equilibrio

El número de portadores en la banda de conducción y la banda de valencia sin polarización externa se llama concentración de portadores de equilibrio. Para los portadores

mayoritarios, la concentración de portadores de equilibrio es igual a la concentración de portadores intrínsecos más el número de portadores libres añadidos por el dopaje a los semiconductores.

En el equilibrio, el producto de la concentración de portadores mayoritarios y minoritarios es una constante, y esto es matemáticamente expresado por la Ley de Acción de Masas.

$$n_o p_o = n_i^2 \quad (2.1)$$

donde n_i es la concentración de portadores intrínsecos, n_o y p_o son las concentraciones de los electrones y huecos en equilibrio. Usando la Ley de acción de masas las concentraciones de portadores mayoritarios y minoritarios se presentan como:

tipo n:

$$n_o = N_D \cdot p_o = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (2.2)$$

tipo p:

$$p_o = N_A \cdot n_o = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.3)$$

donde N_D es la concentración de átomos donadores y N_A es la concentración de átomos aceptores.

Las ecuaciones anteriores muestran que el número de portadores minoritarios disminuye a medida que aumenta el nivel de dopaje. Por ejemplo, en el material de tipo n, algunos de los electrones extra añadidos por el dopaje del material va a ocupar los espacios vacíos en la banda de valencia, lo que disminuye el número de huecos.

2.6. Defectos de la red cristalina

Realmente no existen cristales perfectos sino que contienen varios tipos de imperfecciones y defectos, que afectan a muchas de sus propiedades físicas y mecánicas y también influyen en algunas propiedades de los materiales a nivel de aplicación ingenieril. Las imperfecciones se clasifican según su geometría y forma en:

- Defectos puntuales o de dimensión cero
- Defectos lineales o de una dimensión llamados también dislocaciones
- Defectos de dos dimensiones ó de superficie

También deben incluirse los defectos macroscópicos tales como fisuras, poros y las inclusiones.

2.6.1. Defectos puntuales

1. VACANCIAS: Constituye el defecto puntual más simple. Es un espacio vacío creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales o por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos. (Fig.2.6.1) . Son las imperfecciones más comunes en los cristales. Se dan hasta una por cada 10000 átomos. Las vacantes no equilibradas tienden a agruparse formando clusters, que forman divacantes o trivacantes. Las vacantes pueden trasladarse cambiando su posición con sus vecinos.[4]
2. DEFECTOS INTERSTICIALES Es una discontinuidad de la red cristalina, provocada por la inserción de un átomo adicional en una posición habitualmente desocupada de la red cristalina. Generalmente este tipo de defecto introduce relativamente grandes distorsiones en los alrededores puesto que normalmente el átomo es sustancialmente más grande que la posición intersticial en la que se sitúa. Consecuentemente la formación de este defecto no es muy probable. Se pueden introducir en una estructura por radiación.[4],[5]
3. IMPUREZAS EN SÓLIDOS: Este defecto se introduce cuando un átomo es reemplazado por un átomo diferente. El átomo sustituyente puede ser más grande que el átomo original y en ese caso los átomos alrededor están a compresión ó puede ser más pequeño que el átomo original y en este caso los átomos circundantes estarán a tensión. Este defecto puede presentarse como una impureza o como una adición deliberada en una aleación. (Fig.2.6.1) [4]

Dependiendo de la clase de impureza que se halle en el cristal, de su concentración y de la temperatura se formará en el cristal una *solución sólida*. Una solución sólida se forma cuando átomos de soluto se adicionan al material y la estructura cristalina original se mantiene. Los defectos puntuales de impurezas dentro de las soluciones sólidas pueden generarse por dos mecanismos: Sustitucionales e Intersticiales

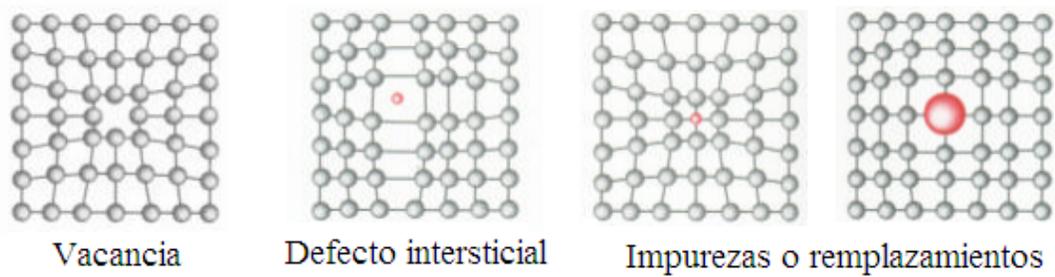


Figura 2.6.1: Defectos puntuales [4]

1. DEFECTO FRENKEL Es una imperfección combinada Vacancia – Defecto intersticial. Ocurre cuando un ion salta de un punto normal dentro de la red a un sitio intersticial dejando entonces una vacancia.[4] (Figura 2.6.2)
2. DEFECTO SCHOTTKY Es un par de vacancias en un material con enlaces iónicos. Para mantener la neutralidad, deben perderse de la red tanto un catión como un anión.2.6.2

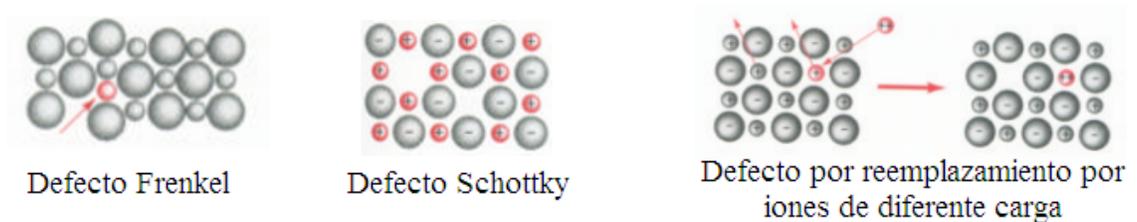


Figura 2.6.2: Defectos por impurezas [4]

2.6.2. Defectos de línea (dislocaciones)

Son defectos que dan lugar a una distorsión de la red centrada en torno a una línea. Se crean durante la solidificación de los sólidos cristalinos o por deformación plástica, por condensación de vacantes. Hay dos tipos de dislocaciones, las de cuña y las helicoidales. También puede darse una combinación de ambas, denominada dislocación mezcla.

1. DISLOCACIÓN DE ARISTA: Se crea por inserción de un semiplano adicional de átomos dentro de la red como se muestra en la Fig.2.6.3(a). Los átomos a lado y lado del semiplano insertado se encuentran distorsionados. Los átomos por encima de la línea de dislocación, que se encuentra perpendicular al plano

de la página, en el punto donde termina el semiplano insertado, se encuentran comprimidos y los que están por debajo se encuentran apartados. Esto se refleja en la leve curvatura de los planos verticales de los átomos mas cercanos del extra semiplano. La magnitud de esta distorsión decrece con la distancia al semiplano insertado.

La distancia de desplazamiento de los átomos en torno a una dislocación se llama DESLIZAMIENTO o vector de Burgers y es perpendicular a la línea de dislocación de cuña.

2. DISLOCACIÓN HELICOIDAL: Esta dislocación se forma cuando se aplica un esfuerzo de cizalladura en un cristal perfecto que ha sido separado por un plano cortante. (2.6.3(b)). Aquí el vector de Burgers o de desplazamiento es paralelo a la línea de dislocación.
3. DISLOCACIONES MIXTAS: Con frecuencia los cristales exhiben mezcla de las dislocaciones anteriores (Fig.2.6.3)(c). Su vector de Burgers no es ni perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación, pero mantiene una orientación fija en el espacio. La estructura atómica local en torno a la dislocación mixta es difícil de visualizar, pero el vector de Burgers proporciona una descripción conveniente y sencilla.

Un obstáculo introducido dentro del cristal evita que una dislocación se deslice a menos de que se aplique una fuerza muy grande. Es posible encontrar un gran número de dislocaciones en los materiales. La densidad de las dislocaciones o longitud total de las dislocaciones por unidad de volumen, se usa generalmente para representar la cantidad de dislocaciones presentes.[9],[4]

2.6.3. Defectos interfaciales o superficiales

Los defectos superficiales son los límites o bordes o planos que dividen un material en regiones, cada una de las cuales tiene la misma estructura cristalina pero diferente orientación.

1. SUPERFICIE EXTERNA: Las dimensiones exteriores del material representan superficies en las cuales la red termina abruptamente. Los átomos de la superficie no están enlazados al número máximo de vecinos que deberían tener y por lo

tanto, esos átomos tienen mayor estado energético que los átomos de las posiciones internas. Los enlaces de esos átomos superficiales que no están satisfechos dan lugar a una energía superficial, expresada en unidades de energía por unidad de área (J/m^2).

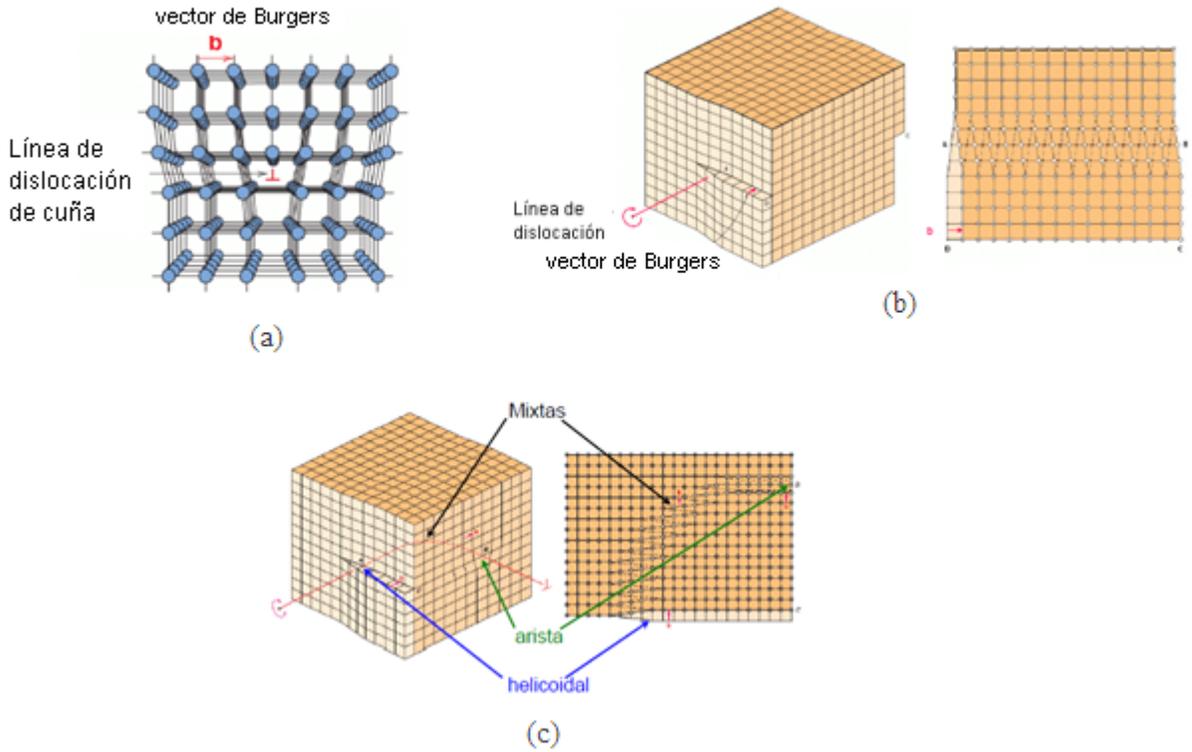


Figura 2.6.3: Defectos de línea

(a) Dislocación de arista, (b) Dislocación helicoidal, (c) Dislocaciones de arista, helicoidal y mixta [7]

Además la superficie del material puede ser rugosa, puede contener pequeñas muescas y puede ser mucho más reactiva que el resto del material.

2. **FRONTERAS DE GRANO** Se puede definir como la superficie que separa los granos individuales de diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos. El límite de grano es una zona estrecha en la cual los átomos no están uniformemente separados, o sea que hay átomos que están muy juntos causando una compresión, mientras que otros están separados causando tensión. De cual-

quier forma los límites de grano son áreas de alta energía y hace de esta región más favorable para la nucleación y el crecimiento. Si la frontera está constituida por una serie de dislocaciones, la frontera puede ser de inclinación y de rotación.[9]

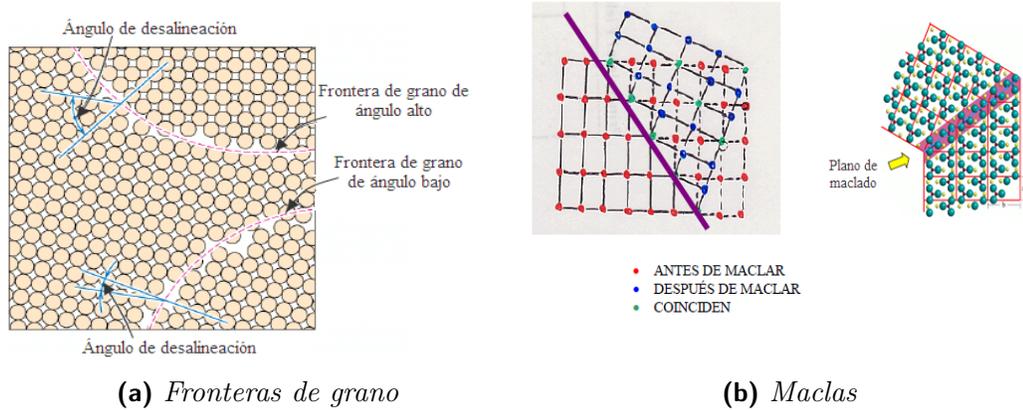


Figura 2.6.4: Defectos superficiales [8]

3. MACLAS: Una macla es un tipo especial de límite de grano en el cual los átomos de un lado del límite están localizados en una posición que es la imagen especular de los átomos del otro lado. Se generan por desplazamientos atómicos causados por fuerzas mecánicas cizallantes y por tratamientos térmicos. Los átomos que forman la macla están relacionados con un elemento de simetría.[4],[8]

2.7. propiedades ópticas del silicio

2.7.1. Absorción de la luz

Cuando un flujo de fotones incide sobre la célula construida a partir de la unión entre semiconductores tipo p y n, parte de ellos son absorbidos en el material. Los fotones que poseen una energía mayor que el salto energético entre la banda de valencia y la banda de conducción pueden ser absorbidos y forzar el salto de un electrón entre estas dos bandas. Como este salto deja un hueco en la banda de valencia, se dice que la absorción de un fotón genera un par electrón- hueco. Si esta generación tiene lugar a una distancia de la unión inferior a la denominada longitud de difusión, existe una alta probabilidad de que estos portadores de carga eléctrica (el electrón y el hueco), sean separados por el elevado campo eléctrico existente en la unión p-n, produciéndose la separación de ambas

cargas; el electrón se desplaza hacia la zona n y el hueco hacia la zona p, creándose con ello una corriente de electrones desde la zona n a la zona p. Si se conectan ambas regiones mediante un circuito eléctrico exterior, se establece una corriente eléctrica a través de éste. En esto consiste, precisamente, el efecto fotovoltaico; es la conversión directa según el mecanismo que se acaba de explicar, de radiación electromagnética en corriente eléctrica, mediante un dispositivo llamado célula fotovoltaica.

El salto energético entre bandas limita la porción de radiación que puede ser absorbida en un semiconductor. Una célula de silicio puede aprovechar alrededor de un 65 % de la radiación solar recibida.

La creación de pares electrón - hueco pueden decaer a sus estados iniciales, no siendo aprovechados para generar corriente eléctrica. Existe una elevada probabilidad de que esto suceda si la longitud de difusión es muy corta, en cuyo caso en un corto recorrido se producirá la recombinación del electrón y el hueco, tal que la energía luminosa absorbida para crear el par, se recupera en forma de calor, hecho no deseable en las células fotovoltaicas, pues es este uno de los mecanismos más importantes de pérdidas en las células solares. Por esto los pares de portadores creados en las zonas más alejadas de la unión p-n tendrán pocas posibilidades de alcanzar la unión y contribuir a la generación de corriente eléctrica, a menos que la longitud de difusión sea lo suficientemente grande, lo que requiere un cristal de silicio estructural y químicamente muy puro, esto sería un, monocristal con bajísima concentración de impurezas, distintas de las impurezas donadoras y aceptoras.

El efecto fotovoltaico se produce instantáneamente, de forma que las células fotovoltaicas generan electricidad inmediatamente después de ser iluminadas. La separación del par electrón-hueco generado por un fotón y, por tanto, la producción de energía eléctrica, sólo puede tener lugar si la energía electrostática de las cargas, después de su separación, no excede la energía del ancho de banda prohibido del semiconductor. Este hecho está limitado por la ecuación:

$$E_g = q_e V \quad (2.4)$$

Siendo V la tensión entre los terminales de la célula solar y q_e la carga eléctrica del electrón.

2.8. Generación de pares electrón hueco

Para la generación de los pares electrón-hueco, pueden suceder tres cosas con los fotones que llegan a la superficie del Si: que sean reflejados por el material, absorbidos ó transmitidos, por ó a través, del material. Los fotones reflejados o transmitidos no contribuirán a la producción de electricidad.

En relación con los fotones absorbidos tenemos tres casos:

- $E_{ph} < E_g$ la energía del fotón es menor que la del ancho de banda prohibida del semiconductor, por lo que no intervendrá a la generación de corriente. El fotón lo atravesará como si fuese transparente.
- $E_{ph} = E_g$ el fotón posee la energía mínima para producir un par electrón-hueco.
- $E_{ph} > E_g$ es un fotón con mucha energía y una parte de esta se convierte en energía eléctrica y el excedente se transforma en calor.

La absorción de fotones da lugar a la generación de pares electrón-hueco, es decir, a la creación de portadores mayoritarios y minoritarios. El número de portadores mayoritarios es aproximadamente constante. Sin embargo, el número de portadores minoritarios generado sobrepasa al existente en el semiconductor en oscuridad. Por ello, el número de portadores minoritarios en una célula solar iluminada es aproximadamente igual al número de portadores minoritarios fotogenerados. En relación a la energía asociada a un fotón, esta puede escribirse como:

$$E_{ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1,24}{\lambda}(\mu m) \quad (2.5)$$

donde h es la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} Js$), c es la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda del fotón. De acuerdo con la ecuación 2.5, los fotones capaces de generar pares electrón-hueco en el silicio poseerán unas longitudes de onda comprendidas entre los 350 nm y los 1150 nm aproximadamente.

La generación de pares electrón-hueco se puede describir con la siguiente ecuación:

$$G = \alpha N_o e^{-\alpha x} \quad (2.6)$$

donde α es el coeficiente de absorción, N_o el flujo de fotones en la superficie y x la profundidad dentro del material. De acuerdo con la ecuación 2.6, la intensidad de la

luz dentro del semiconductor decrece de forma exponencial y, por ello, la generación es mayor en las primeras micras del semiconductor, junto a la superficie.[10]

2.9. Coeficiente de absorción del silicio

La absorción de luz del silicio se caracteriza por el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda. La luz transmitida en el silicio es atenuada en su paso a través del semiconductor, de acuerdo con la ecuación:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.7)$$

Donde I_0 es la intensidad de luz inicial transmitida, $I(x)$ es la intensidad de la luz después de atenuación debido a su paso una distancia x y α es el coeficiente de absorción. Para longitudes de onda corta el coeficiente de absorción es muy alto, por lo que la luz es absorbida dentro de los primeros $10nm$ de su paso a través del silicio. La energía de estos fotones es mucho mayor que la de la banda prohibida indirecta del silicio de $1.12 eV$, incluso es posible que la luz sea absorbida dentro de la banda prohibida directa, estando las energías de estos fotones por encima de $3,4 eV$. El exceso de energía se libera en forma de calor, ya que sólo un par electrón-hueco es creado por un solo fotón en la absorción. A medida que aumenta la longitud de onda, la energía del fotón es demasiado pequeña para permitir la excitación directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Para longitudes de onda superiores a $1,1\mu m$, donde el coeficiente de absorción tiende a cero, la energía de los fotones se encuentran por debajo de la banda prohibida del silicio de manera que los pares electrón-hueco ya no se generan. El silicio es transparente para longitudes de onda largas.

2.10. Características de reflectancia

Las características de absorción pueden observarse claramente en las curvas de reflectancia de silicio pulido. El silicio tiene un índice de refracción complejo $nc = n - ik$, donde k es el coeficiente de extinción. Y k está relacionado con α por la ecuación :

$$\alpha = \frac{4\pi fk}{c} \quad (2.8)$$

donde f es la frecuencia de la luz a través del material, y c es la velocidad de la luz en el vacío. La reflectancia de la luz que incide en la interfaz de dos materiales que tienen diferentes índices de refracción está descrita por la ecuación

$$R = \left(\frac{n_{ct} - n_{ci}}{n_{ct} + n_{ci}} \right)^2 \quad (2.9)$$

donde i y t corresponden respectivamente al medio incidente y el medio en que se transmite la luz. Para el caso donde aire y silicio son el medio incidente y medio transmisor respectivamente, esta ecuación se reduce a:

$$R = \frac{(n_{Si} - 1)^2 + k_{Si}^2}{(n_{Si} + 1)^2 + k_{Si}^2} \quad (2.10)$$

En la Fig. 2.10.1a se muestra la variación de la reflectancia en la interfaz de silicio - aire contra la energía fotónica. Se observa que la reflectancia inicialmente aumenta suavemente de un valor de alrededor de 31 % a bajas energías de los fotones, subiendo a un máximo para una energía de los fotones de aproximadamente 3.4 eV. La reflectancia sigue siendo máxima y ondula para energías de fotones por encima del 3.4 eV, con valores de reflectividad que varían entre 50 y 70 %. Para fotones con energía inferiores a este valor máximo, se producen transiciones indirectas de electrones a través del band gap, con electrones cerca del máximo de banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Los picos de reflectancia a altas energías de 3,4 y 4,5 eV ($\lambda = 0,36$ y $0,28 \mu m$ respectivamente) corresponden a "puntos críticos" en el espacio de momentos. Aquí los gradientes de la banda de conducción y los bordes de la banda de valencia son iguales al primer pico de 3,4 eV correspondiente a la banda prohibida directa.

La Fig. 2.10.1b muestra la curva de reflectancia en función de la longitud de onda medida en una oblea de 100 micras de silicio pulido. A una longitud de onda de aproximadamente $0,36 \mu m$, se observa un pico de reflectancia correspondiente a la absorción directa, con pérdidas de reflectancia al aumentar la longitud de onda a valores de alrededor del 31 %. Sin embargo, a un valor de longitud de onda de aproximadamente $0,9 \mu m$, la reflectancia medida comienza a aumentar hasta alcanzar un valor máximo de aproximadamente el 47 %. Este aumento, es el resultado de la disminución de la capacidad de absorción del silicio para fotones con energías próximas a la energía del band gap indirecto.

A medida que el coeficiente de absorción disminuye con la longitud de onda, aumenta la

longitud del camino que debe ser atravesado por el fotón para asegurar su absorción en el silicio, hasta que llega a ser mayor que el espesor de la oblea. Al llegar a la superficie posterior del silicio, la luz será transmitida parcialmente en el aire, y el resto es reflejado de nuevo hacia la superficie frontal. Una vez el camino óptico es lo suficientemente largo para llegar a la superficie frontal, la luz transmitida a la parte delantera comienza a aumentar los valores de la reflectancia total medida.

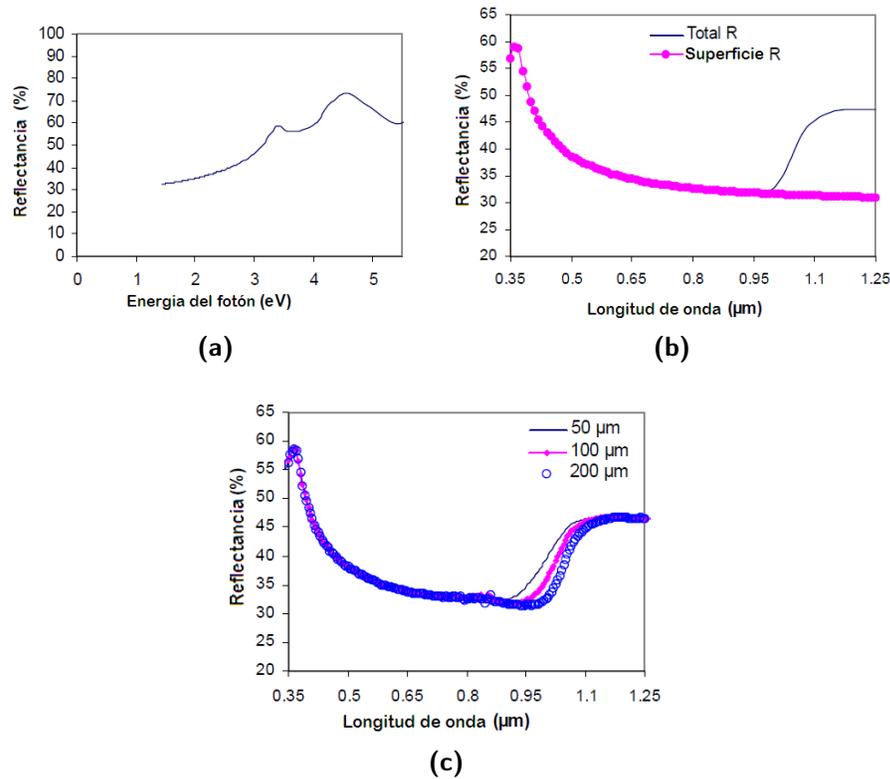


Figura 2.10.1: Gráficas de reflectancia contra longitud de onda del silicio
 (a) Reflectancia en una superficie de silicio en el aire en función de la energía del fotón, (b) Gráfica de reflectancia contra longitud de onda, (c) Medida de la reflectancia total para diferentes espesores de silicio pulido

A medida que el coeficiente de absorción disminuye, los fotones experimentan múltiples pasos en el silicio y como consecuencia la reflectancia total por tanto, aumenta. En longitudes de onda superiores a $1,1\mu\text{m}$, que corresponde a la energía de la banda prohibida indirecta de $1,12\text{eV}$, los pares electrón-hueco ya no se generan en el silicio. Los fotones rebotan entre las superficies frontal y posterior con la absorción tendiendo a cero y la reflectancia total estancada en un máximo. A medida que el espesor de la

olea disminuye, la reflectancia de la superficie de nuevo se vuelve visible en longitudes de onda aún más corta que conduce a un cambio en la curva de reflectancia como se muestra en la Fig.2.10.1c.

Bibliografía

- [1] J.M. Albella, J. M. Martínez, FUNDAMENTOS DE ELECTRÓNICA FÍSICA Y MICRO ELECTRÓNICA, Addison-Wesley, Universidad Autónoma de Madrid
- [2] J. L. Balenzategui, Módulo: Gestión Eficiente de la Energía, TECNOLOGÍAS DE CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO. DERCIEMAT, Escuela de Organización Industrial EOI, 2007
- [3] I. Perichaud, S. Martinuzzi, F. Durand, MULTICRYSTALLINE SILICON PREPARED BY ELECTROMAGNETIC CONTINUOUS PULLING: RECENT RESULTS AND COMPARISON TO DIRECTIONAL SOLIDIFICATION MATERIAL, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 72, Issues 1–4, April 2002, Pages 101–107
- [4] C. P.García G. DEFECTOS E IMPERFECCIONES CRISTALINAS, Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, [online], www.unalmed.edu.co/~cpgarcia/Defectos1.pdf
- [5] J. Hofstetter, DEFECT ENGINEERING STRATEGIES FOR SOLER GRADE SILICON AND THEIR OPTIMIZATION BY PREDICTIVE SIMULATION, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicaciones, tesis Doctoral, 2011
- [6] S.Bowden y C. Honsberg, PVCDROM, pveducation.org. [online], <http://pveducation.org/pvcdrom> ,2010
- [7] D. Callister, INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES, Editorial Reverté, 7 edición, 2004.

- [8] J. F. Shackelford *INTRODUCCION A LA CIENCIA DE MATERIALES PARA INGENIEROS*, Prentice Hall, 1988
- [9] M. A. Wahab, *SOLID STATE PHYSICS: Structure And Properties of Materials*, Narosa Publishing House, 1999
- [10] O. Schultz, *HIGH-EFFICIENCY MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS*, Disertación para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias, Universidad de Konstanz, Facultad de Física, Fraunhofer-Institut für Solare Energie systeme Freiburg, 2005

Capítulo 3

Células Solares de Silicio

El silicio es el más importante de los materiales disponibles de conversión de energía fotovoltaica. Las células de silicio representan en la actualidad más del 90 % las células solares producidas en el mundo. Lo que se evidencia en la situación actual del mercado fotovoltaico ilustrado en la Fig. 3.0.1

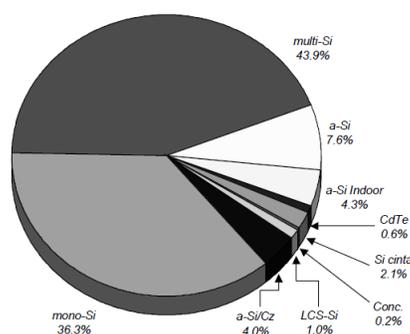


Figura 3.0.1: Distribución del mercado mundial fotovoltaico en la actualidad según las tecnologías de fabricación [1]

3.1. Fundamentos de las células solares

Una célula solar de silicio estándar consiste en un arreglo de materiales especialmente tratados para formar dos capas diferentemente dopadas de material tipo p y material tipo n separadas por una unión. La Fig. 3.1.1 ilustra los principios de operación de una celda fotovoltaica. Cuando silicio tipo p y tipo n se ponen en contacto, los electrones libres del lado de tipo n y los huecos libres del lado de tipo p se difunden hacia el

lado opuesto de la unión. Los electrones y los huecos al salir dejan atrás donantes y receptores ionizados, respectivamente, creando un campo eléctrico en la unión entre los materiales p y n, que se oponen al flujo de los portadores de difusión. Cuando la célula se ilumina, un exceso de pares electrón-hueco se generan en todo el material.

Los portadores minoritarios en exceso se difunden hacia la unión. Los electrones y los huecos se generan separados unos de otros, generando en condiciones de una tensión a circuito abierto V_{oc} , una densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} . Los portadores separados se pueden recoger en los contactos y la energía eléctrica es extraída de la célula cuando la tensión V se encuentra entre cero y V_{oc} , preferiblemente en el punto de máxima potencia de la celda. La proporción de portadores generados que finalmente es recogida está limitada por el número de electrones y huecos que se recombinan antes de llegar a la unión. La longitud de difusión de los portadores en su mayoría tipo p debe ser mayor que el espesor de la celda para obtener una alta eficiencia de recolección. Una célula fotovoltaica típica de $100cm^2$ puede producir en torno a $1,5W$ ($0,5V$ y $3A$).

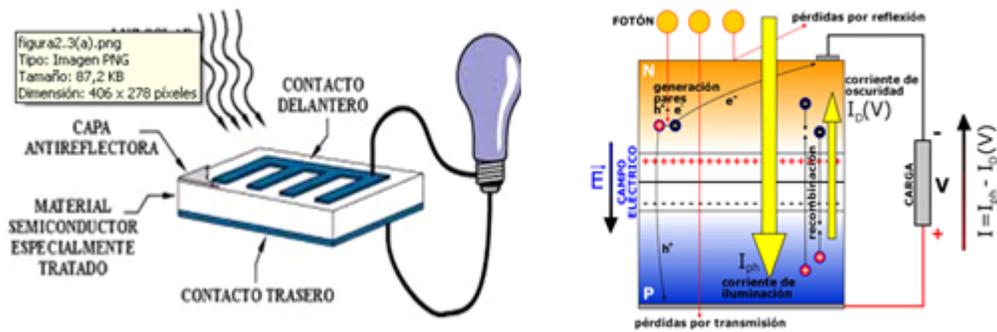


Figura 3.1.1: Principios de operación de una celda fotovoltaica

Las características de generación actuales de una célula solar de silicio ideal[2] pueden ser descritas por la ecuación

$$J = J_o \left(\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right) - J_L \quad (3.1)$$

Esta es básicamente la ecuación de un diodo ideal, desplazada hacia abajo por un valor J_L , la densidad de corriente generada por la luz, como se representa en la Fig. 3.1.2.

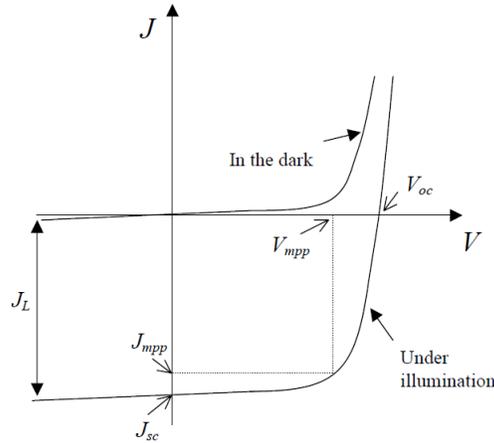


Figura 3.1.2: Características J - V de una célula solar de silicio

Esta ecuación representa la densidad de corriente J (A/m^2), para un voltaje V , a través del dispositivo, siendo k la constante de Boltzmann, q la carga fundamental y T es la temperatura absoluta. J_0 es la densidad térmica inversa de saturación o corriente de oscuridad, en función de los parámetros de recombinación en el volumen y en la superficie de la célula.

Una célula con mayor recombinación tendrá una J_0 más grande, dependiendo de los parámetros de recombinación dentro y en la mayor parte superficie de la célula.

La eficiencia η de una célula solar está definida por:

$$\eta \equiv \frac{P_{out,max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

donde P_{in} es la intensidad luminosa incidente total en la celda, $P_{out,max}$ es la potencia real por unidad de superficie, extraída de la celda en el punto de máxima potencia definida como la razón de C_{ov} y J_{sc} . y FF es el factor de llenado de la celda, el FF ideal puede ser aproximado con precisión utilizando la expresión

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (3.3)$$

donde $v_{oc} = \frac{V_{oc}}{\left(\frac{kT}{q}\right)}$ es V_{oc} normalizado,

3.2. Mecanismos de pérdidas en celdas solares de silicio

Algunos de los mecanismos de pérdidas en las celdas solares basadas en semiconductores pueden ser intrínsecos a la naturaleza del efecto fotovoltaico bajo radiación solar. En la Fig. 3.2.1 se ilustran algunos de estos fenómenos en donde la mayor parte de los fotones provenientes del espectro solar que pueden ser absorbidos por un material determinado tendrán mayor energía que el ancho de banda prohibida del material, y por lo tanto el exceso de energía de los portadores (huecos y electrones) generados tendrá que perderse en forma de calor, mediante la “termalización” de los portadores. Igualmente, la recombinación, que es el fenómeno inverso a la generación de pares electrón-hueco, ocurrirá después de un tiempo característico llamado “tiempo de vida”. Hay varios mecanismos para la recombinación de portadores, pero habrá una razón de recombinación mínima que estará determinada por las transiciones radiativas desde la banda de conducción hacia la banda de valencia del mismo semiconductor.[3]

Estos mecanismos de pérdida inherentes al fenómeno fotovoltaico son los que limitan la eficiencia que puede esperarse de celdas solares fabricadas con un material determinado. Además en la práctica existen otros mecanismos de pérdida que pueden reducirse mediante el diseño y los procesos de fabricación adecuados. Entre estos podemos mencionar: la recombinación superficial debida a la presencia de defectos en la superficie de cualquier material y la reflexión de la radiación solar en la superficie de la celda solar. El primero puede reducirse mediante lo que se llama pasivación superficial. En el caso de silicio, esto se realiza depositando capas finas de un óxido o nitruro que eliminen los enlaces sueltos en la superficie [4]. En el segundo caso, la reflectancia se reduce depositando una o dos capas de materiales con espesor e índice de refracción adecuados sobre la cara en que incide la luz. De esta manera habrá un mayor acoplamiento óptico entre el aire y el silicio. Otra manera de lograr reducir la reflectancia es texturizando la superficie, de tal manera que la luz sea “atrapada” induciendo la reflexión múltiple hacia la fotocelda. La calidad del material utilizado en la fabricación de las celdas solares también es causa de una mayor o menor eficiencia. Una menor calidad estará asociada a un menor tiempo de vida y a una menor movilidad de los portadores de carga. El tiempo de vida de los electrones y huecos en materiales reales está determinado por la presencia de trampas que son causadas por impurezas indeseables (metales como cobre, hierro, oro, etc.) y defectos originados en esfuerzos térmicos durante los procesos de

fabricación, o incluso por la introducción controlada de impurezas para hacer tipo p (boro) o n (fosforo) al silicio. Así, el tiempo de vida limitado por centros de recombinación profundos (llamado también tiempo de vida Shockley-Read-Hall) y la movilidad dependen fuertemente de la concentración de boro y fosforo. Es decir, en una región

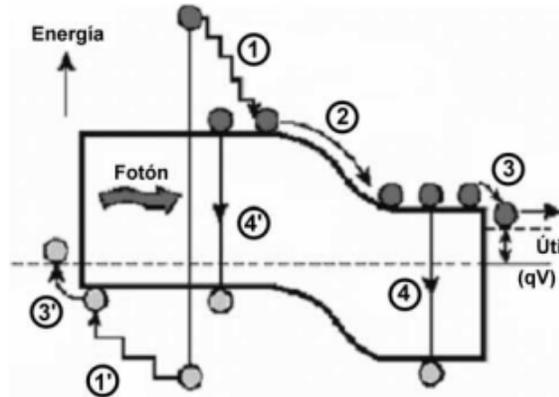


Figura 3.2.1: Fenómenos de pérdida de energía en una celda solar

(1) Termalización de portadores por la red, (2) y (3) pérdida de voltaje en la unión y los contactos, (4) recombinación de huecos y electrones.

donde varía la concentración de impurezas tales como boro y fosforo también varía el tiempo de vida y la movilidad de huecos y electrones. En regiones en donde se tengan altas concentraciones de impurezas también habrá altas concentraciones de portadores mayoritarios (electrones en silicio tipo n, y huecos en silicio tipo p), lo que causará que sea importante un fenómeno llamado recombinación Auger. Debido a este mecanismo de recombinación, la energía perdida por un par electrón-hueco al recombinarse se transfiere a un portador mayoritario, por lo que es más probable en cuanto sea mayor la cantidad de este tipo de portadores de carga. Este mecanismo de recombinación puede reducirse mediante la disminución de la concentración de impurezas en el semiconductor, aunque esto puede ocasionar otros problemas, por ejemplo al tratar de hacer un buen contacto óhmico (de baja resistencia) a este semiconductor.

3.2.1. Recombinación

Al incidir luz de cierta longitud de onda sobre un semiconductor se generan pares electrón-hueco, superándose la concentración de los mismos existente en oscuridad. Los electrones que alcanzan la banda de conducción se encuentran en un estado meta-estable y tenderán a caer nuevamente a la banda de valencia, eliminando a un hueco.

Por este motivo, al desconectar la luz el exceso de pares electrón-hueco decae hasta sus valores de equilibrio. A este proceso se denomina recombinación. Existen tres tipos de recombinación en el volumen de un semiconductor:

1. **Radiativa:** Tiene lugar en semiconductores con ancho de banda directo. Está presente en LÁSERS y LEDS. Para el silicio, que posee un ancho de banda indirecto, este tipo de recombinación tiene poca importancia. Se caracteriza porque el electrón, al recombinarse, emite el exceso de energía en forma de un fotón con energía similar a la del ancho de banda prohibida.
2. **Shockley – Read –Hall:** Recombinación a través de defectos. Tiene lugar en dos pasos: Primero, el electrón es atrapado en un estado de energía presente dentro del ancho de banda prohibida, que ha sido introducido por un defecto en la estructura cristalina o por una impureza. A continuación el electrón caerá a la banda de valencia, donde se recombina y emite su exceso de energía en forma de calor. La velocidad con la que tiene lugar esta recombinación depende de la posición que tome el nivel de energía introducido. Si este se encuentra cerca de la banda de conducción o de valencia su efecto es menor que si se introduce justo en el centro de la banda prohibida. Este tipo de recombinación es la más importante para el silicio.

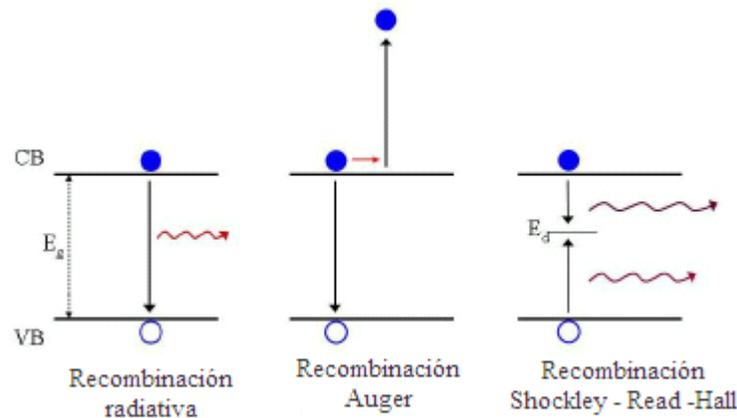


Figura 3.2.2: *Mecanismos de recombinación*

Diagrama de los tres Mecanismos de recombinación de electrones y huecos en un semiconductor, CB = banda de conducción, VB = banda de valencia, E_g = band gap

3. **Auger:** En este tipo de recombinación entran en juego tres portadores. Al recom-

binarse el electrón y el hueco, el exceso de energía lo adquiere un tercer electrón situado en la banda de conducción, el cual se pasa a niveles superiores de energía para volver a su posición de equilibrio dentro de la banda de conducción.

Además de darse en el volumen, la recombinación también se presenta en la superficie del semiconductor, ya que esta representa una ruptura en la continuidad de la red cristalina, apareciendo numerosos enlaces insaturados. La reducción de estos enlaces insaturados y por lo tanto de la recombinación, tendrá lugar creciendo una capa pasivadora en la superficie del semiconductor. Para reducir la recombinación se debe tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Se emplean sustratos de alta calidad, ya que estos poseen una menor presencia de impurezas
- Se realizan procesos de fabricación “limpios”,
- Se utilizan técnicas que minimicen el número de impurezas contaminantes presentes (gettering).
- Se empleen técnicas que reduzcan la actividad recombinante de los defectos cristalinos (hidrogenación).

3.2.2. Pérdidas ópticas

Las pérdidas ópticas son vistas generalmente en una reducción de la densidad de corriente de cortocircuito en la celda. Esto debido a que menos pares electrón-hueco se generan, lo que sería posible si, toda la energía contenida en la luz incidente se absorbe de manera útil en la célula de silicio. Las pérdidas ópticas típicas se deben a:

- La reflexión de la luz en los contactos metálicos frontales.
- La reflexión en la superficie del silicio y/o la encapsulación
- La transmisión de las longitudes de onda de la luz absorbida débilmente fuera del silicio antes de su absorción.

Estas pérdidas pueden reducirse:

1. Minimizando el cubrimiento del contacto superior de la celda, por lo que la luz incide sobre una mayor superficie de silicio
2. Aplicando un recubrimiento anti-reflejo en la superficie frontal del silicio, que para un espesor de recubrimiento d_1 y un índice de refracción n_1 satisface la relación

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{n_1} \tag{3.4}$$

3. Usando superficies texturizadas, esto se puede hacer mecánicamente, ó mediante el grabado del silicio con una solución alcalina o ácida (por ejemplo, [6], [2]). Las propiedades antirreflectantes relativas a la geometría de la textura se demuestran en una simple estructura bidimensional como se muestra en la Fig. 3.2.3. La luz que incide normal a la oblea de silicio, cae sobre los surcos en un punto a donde alrededor del 70% de la luz se transmite en el silicio y el resto se refleja. Sin embargo, la luz reflejada está inclinada hacia surcos vecinos en lugar de fuera de la superficie, como sería el caso de una célula plana. Así, la luz incide de nuevo sobre la superficie de silicio para una segunda oportunidad de transmisión en el silicio en el punto b . De esta manera, la luz es más eficiente, lo que lleva a la reducción de la reflexión sin el uso de un revestimiento antirreflejo. El número de

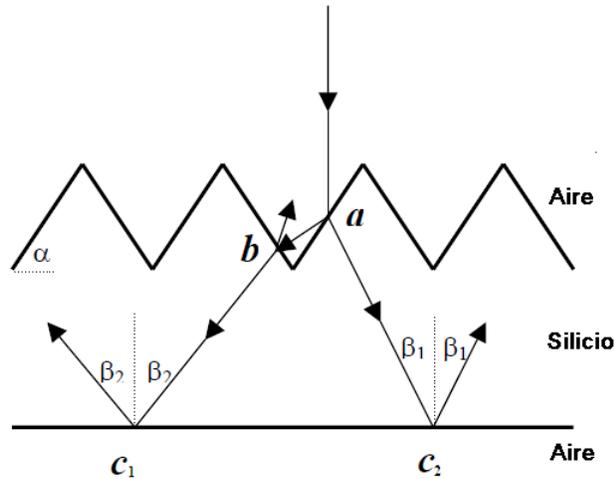


Figura 3.2.3: Reducción de la reflexión de la luz atrapada en silicio texturizado.

"saltos" en la superficie frontal de una textura simétrica periódica depende del ángulo α de la textura con respecto a la superficie de la oblea. Angulos de un

mínimo de 30° y 54° son necesarios para la reflexión de rebote dobles y triples, respectivamente. Para el caso de rebote doble mostrado en la Fig.3.2.3, la luz reflejada desde el silicio en b se pierde. Sin embargo, si el silicio se encapsula en vidrio, puede reflejarse completamente al interior la luz que llega a la interfaz de vidrio al aire, por encima del ángulo crítico de 42° , por lo que será re-dirigido hacia el silicio una vez más.

Bibliografía

- [1] J. L. Balenzategui, Módulo: Gestión Eficiente de la Energía, TECNOLOGÍAS DE CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO, DERCIEMAT, Escuela de organización industrial EOI, 2007
- [2] M.A. Green, “Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications”, Prentice Hall Inc. (1982) ISBN 0-13-82270
- [3] A. Morales-Acevedo DISEÑO OPTIMO Y REALIZACIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO PARA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL. ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN EN MÉXICO, Revista Mexicana de Física 50 (5) 431–442, octubre 2004
- [4] G. Santana y A. Morales-Acevedo, SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS a60 (2000) 135.
- [5] S. Ponce Alcántara, CÉLULAS SOLARES DE SILICIO: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES, Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Tesis doctoral, 2008
- [6] D. Macdonald, A. Cuevas, M. Kerr, TEXTURING INDUSTRIAL MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS, Centre for Sustainable Energy Systems, Dept. of Engineering, FEIT, Australian National University, ISES 2001 Solar World Congress
- [7] A. B. Sproul, M. A. Green, "IMPROVED VALUE FOR THE SILICON INTRINSIC CARRIER CONCENTRATION FROM 275 TO 375 K", Journal of Applied Physics, vol. 70, issue 2, pp. 846, 1991.

Capítulo 4

Métodos experimentales e instrumentación

4.1. Texturización

La texturización consiste en crear una rugosidad en la superficie del material con el fin de permitir un multireflexión de la luz incidente sobre su superficie, que conduzca a una absorción de la luz en el interior del material. La rugosidad así obtenida tiene dos efectos complementarios. El primer efecto es una reducción del factor de reflexión o reflectividad óptica de la superficie; el segundo es un aumento del camino óptico recorrido por la luz incidente en el interior del material. En el caso de una fotocelda, el aumento de la absorción de la luz en el silicio se traduce en un aumento de la eficacia de la transformación de la luz en corriente eléctrica. Varios métodos permiten alcanzar este resultado y conducen a una texturización uniforme de la superficie revelando planos cristalográficos bien definidos. Con ello se consigue aumentar la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) en aproximadamente un 6 %, la tensión de circuito abierto en aproximadamente un 1 % y así la eficiencia final de la célula solar. En la actualidad existen distintos tipos de texturados los cuales, de acuerdo con su complejidad, se realizan a nivel industrial y/o en laboratorios. [1]

- Mecánicos: por fricción de la oblea contra una superficie con forma determinada.
- Ataque químico: Realizado mediante disoluciones acuosas, son los más comunes y pueden ser texturados alcalinos, y texturados ácidos.

- Mediante el bombardeo de la superficie con plasma.
- En laboratorios también se utilizan técnicas de fotolitografía para obtener pirámides invertidas en la superficie de la oblea o granos esféricos que constituyen el llamado texturado de panel de abeja. [1]

4.1.1. Ataque químico

El ataque químico al silicio ha sido ampliamente explorado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Desde la década de 1950, numerosas investigaciones se han llevado a cabo para caracterizar los materiales, revelar defectos, pulir, gravar y texturizar la superficie del silicio. La cantidad de información generada a partir de estas investigaciones es enorme teniendo en cuenta las circunstancias en las que se realiza el ataque químico, las infinitas combinaciones posibles de soluciones, los materiales, los procedimientos de transformación, y los factores de estructura y geometría. El ataque químico disminuye la reflectividad óptica de manera significativa y aumenta su absorción efectiva, mejorando la eficiencia de la oblea de silicio. Este se puede realizar en soluciones líquidas o por medios gaseosos. Las soluciones líquidas son ampliamente utilizadas en la fabricación de semiconductores y también se conoce como ataque húmedo o ataque iónico reactivo (RIE). La técnica de grabado químico húmedo es utilizada ampliamente en la textura del silicio [2], ya que estos métodos son relativamente baratos. El ataque químico puede ser isotrópico o anisotrópico, esto está determinado por la reacción de la cinética de la superficie y el transporte de masa de los reactivos o productos de reacción en la solución. Si el ataque se ve limitado por la hidrodinámica de la superficie, la reacción es rápida y la tasa de ataque no es sensible a la orientación cristalográfica. Como resultado, el ataque es isotrópico. Los dos principales tipos de solución para el ataque químico húmedo del silicio son las soluciones de ácido fluorídrico (HF) y las soluciones alcalinas, debido a que el silicio, es inerte en soluciones acuosas por la formación de un óxido superficial insoluble, con excepción de las soluciones de HF o soluciones alcalinas donde el óxido es soluble. Diferentes agentes químicos se pueden agregar a estas dos soluciones con el fin de controlar la velocidad y la selectividad de ataque, la estabilidad de la solución, y la calidad de la superficie atacada. Una diferencia importante entre estos dos sistemas es el tipo de ataque realizado al silicio: El ataque con soluciones de HF es independiente de las diferentes orientaciones cristalinas, es decir, es isotrópico, mientras que en soluciones alcalinas el ataque depende fuertemente de la orientación

cristalina, es decir, es anisotrópico. [3]

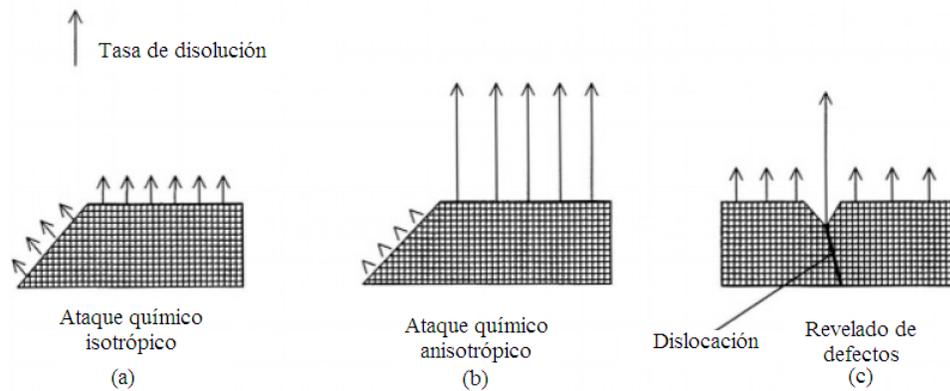


Figura 4.1.1: Esquema ilustrativo de los tres mejores tipos de ataque químico

Además de las condiciones del material y la solución de ataque, la tasa de ataque al silicio en un sistema determinado depende de parámetros de funcionamiento, tales como el tamaño y la geometría de la muestra, el volumen de la solución, el estado de agitación, el control ambiental (luz y el aire) y el tiempo de ataque. Por lo tanto, para una muestra de silicio y la composición de la solución, la tasa de ataque pueden variar de forma significativa cuando se mide bajo diferentes condiciones de operación.

Existen tres tipos importantes de soluciones de ataque con respecto a la uniformidad de la superficie texturizada, relacionadas con las tasas de ataque químico sobre superficie del silicio relativas a las características cristalográficas [3], como se puede observar en la Fig. 4.1.1

1. Ataque químico isotrópico (soluciones acidas)
2. Ataque químico anisotrópico (soluciones alcalinas)
3. Revelado de defecto,

Los problemas asociados con la reproducibilidad de la tasa de ataque, la aparición de defectos, el acabado superficial y la textura característica, es causada por la falta de control durante el proceso de ataque y están relacionados con la interacción de la superficie sólida con la solución de ataque.

4.1.1.1. Ataque químico húmedo

El ataque químico húmedo se utiliza en la industria fotovoltaica para la texturización del silicio, siendo la geometría de la textura resultante fuertemente dependiente de la naturaleza de la solución de ataque y en particular de la isotropía o anisotropía del ataque. La medida de la isotropía o anisotropía del ataque químico está relacionada con la composición y la temperatura de la solución empleada. Esto influye en la morfología de la superficie del silicio atacado, y por lo tanto la reducción de la reflexión y la captura de la luz en la oblea del mc-Si.

Esta es la técnica más simple de ataque químico y se requiere de un contenedor con una solución líquida que disuelve el material pero presenta inconvenientes, ya que en general la solución ataca el material de forma selectiva. Hay que encontrar una solución que ataque lentamente el material, lo que dará buenos resultados si se puede encontrar la combinación de solución de ataque y un diluyente conveniente para su aplicación.

El método de texturización de superficie actualmente conocido y empleado a escala industrial, consiste en utilizar a elevada temperatura una solución acuosa alcalina a base de hidróxido de sodio ($NaOH$) o hidróxido de potasio (KOH). Estas soluciones tienen la propiedad de atacar el silicio de manera anisótropa según la orientación cristalográfica de los granos situados en superficie, y modificar así, la morfología de superficie del silicio. La velocidad de ataque es alrededor de cien veces más rápida sobre los planos de orientación cristalográfica [100] que sobre los planos [111]. El Resultado es una superficie texturizada en forma de pirámides regulares, situadas sobre los planos [100] que captan la luz incidente, produciéndose una "macrotextrización". En lo que se refiere al silicio multicristalino, se estima que solamente un 20% de la superficie está constituida por granos que tienen esta orientación cristalográfica, lo que implica una eficacia menor del tratamiento frente a la reflectividad óptica. Este método solo es, eficaz en el caso particular del silicio monocristalino con una orientación cristalográfica [100]. Para obtener un método aplicable a nivel industrial de la texturización homogénea de la superficie del silicio multicristalino, conviene hacer una capa anti-reflejo en la superficie de la muestra mediante un ataque químico de la superficie utilizando una solución ácida. Ataques químicos ácidos de tales como HF , HNO_3 son clasificados como agentes de ataque isotrópico, con similares velocidades de ataque o características en todas las orientaciones

4.2. Técnicas de caracterización óptica

El ancho de banda del silicio es de aproximadamente $1.124eV$ a temperatura ambiente. Los fotones con suficiente energía pueden excitar electrones de las bandas de valencia llenas a las bandas de conducción vacías. Como resultado, el espectro óptico del Si es fuente importante de información sobre sus propiedades electrónicas. Los electrones del silicio interactúan con las vibraciones de la red y con los electrones localizados en sitios de defectos, así que las técnicas ópticas de caracterización son herramientas poderosas para estudiar estas excitaciones. Las propiedades ópticas del Si son la base de muchas aplicaciones importantes.

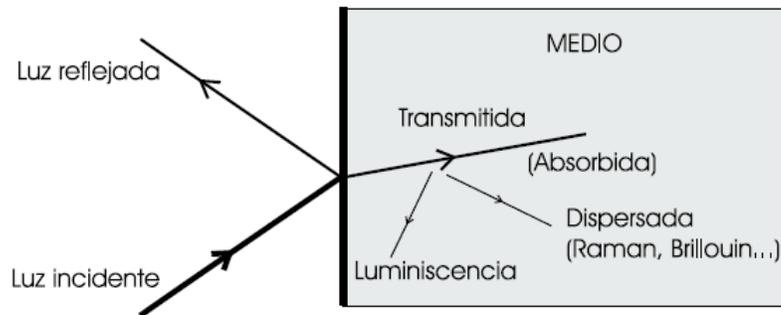


Figura 4.2.1: Diagrama de los procesos ópticos lineales que se llevan a cabo en la superficie y en el interior de un medio

La Fig. 4.2.1 muestra algunos procesos ópticos importantes que pueden suceder cuando el medio es iluminado con luz. En la superficie una fracción de la luz incidente es reflejada y el resto transmitida. Dentro del material parte de la radiación puede ser absorbida o dispersada mientras el resto pasa a través de la muestra. Algunas de las ondas electromagnéticas absorbidas pueden ser disipadas en forma de calor o reemitidas a una frecuencia diferente. Cuando la radiación emitida posee energía menor o igual que el ancho de banda prohibido correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia. La dispersión de la luz por ondas acústicas es llamada dispersión de Brillouin y la dispersión de la luz por otras excitaciones tales como fotones o plasmones, es conocida como dispersión Raman. En general los procesos ópticos más fuertes son la reflexión y la absorción ya que involucran el orden de interacción más bajo entre ondas electromagnéticas y excitaciones elementales dentro del medio.

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales es una de las técnicas experimen-

tales más poderosas para explorar la respuesta de un sistema a la incidencia de radiación electromagnética permitiendo a los investigadores caracterizar experimentalmente los diferentes materiales y comparar los resultados con calculos teóricos.

4.2.1. Técnicas de caracterización microscópica

4.2.1.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica permite tener una idea preliminar de la evolución de las muestras una vez producidos los ataques. Esta es una técnica útil y económica, ya que se tiene acceso a ella en la gran mayoría de laboratorios. Se ha empleado para este fin un microscopio óptico metalúrgico OLYMPUS PM3 el cual es acoplado a una cámara que permite captar las imágenes y añadir las escalas. La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible y posee lentes que permiten aumentos hasta x100. En este trabajo se utilizó un **microscopio óptico metalúrgico**. En este microscopio (Fig.4.2.2) la luz es proyectada por reflexión, ya que las muestras observadas son opacas a la luz, y deben ser iluminadas por luz reflejada. Una parte de esta luz incidente es reflejada desde la superficie de la muestra, se amplificará al pasar a través del objetivo (sistema inferior de lentes) y continuará hacia arriba a través del reflector de vidrio plano; para ser amplificado por el ocular (sistema superior de lentes). El poder de amplificación inicial del objetivo y del ocular está generalmente grabado en la base del lente. Cuando es utilizada una combinación particular de objetivo - ocular y una longitud adecuada de tubo, la amplificación total es igual al producto de las amplificaciones del objetivo y ocular. La amplificación máxima obtenida con el microscopio óptico es de unos 2000 x. La limitación principal es la longitud de onda de la luz visible, la cual limita la resolución de los detalles finos de la muestra observada.

- **AUMENTOS:** Se denomina aumento del microscopio (A_m) a la relación sobre el tamaño de la imagen y el del objetivo.

$$A_m = \left(\frac{D_1}{D_2} \right) M_1 M_2 \quad (4.1)$$

donde D_1 es la distancia entre el ocular y la pantalla de protección, D_2 la distancia entre el ocular y objetivo, M_1 el aumento propio del ocular, M_2 el aumento propio

del objetivo. La amplificación total es función del producto de los aumentos del ocular y del objetivo.

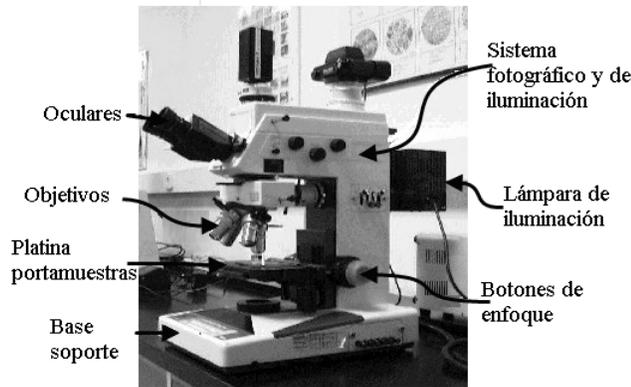


Figura 4.2.2: *Microscopio óptico metalúrgico PME3*

- PODER DE RESOLUCION:** Se define como la capacidad de un objetivo para producir imágenes separadas y distintas de dos detalles del objeto muy próximos. Es función directa de la longitud de onda (λ) de la luz incidente e inversa del índice de refracción del medio n y del ángulo de semiapertura de la lente objetivo, (θ). El poder de resolución queda cuantificado por medio de la distancia mínima, d , entre dos detalles que son observados o resueltos por el microscopio. Para el caso de haz incidente ancho paralelo en el objeto, se cumple la expresión:

$$d = \frac{\lambda}{2} n \theta \quad (4.2)$$

en donde las unidades de d son las mismas que las de λ .

- PROFUNDIDAD DE CAMPO:** también denominada penetración o resolución vertical del objetivo y es la capacidad de dar imágenes nítidamente enfocadas, cuando la superficie del objeto no es completamente plana. La profundidad de campo (e) es inversamente proporcional a los aumentos propios del objetivo, M_2 , al índice de refracción del medio n , y al ángulo de semiapertura del objetivo θ , como se expresa a continuación:

$$e = f \left(\frac{1}{M_2 n \theta} \right) \quad (4.3)$$

4.2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB), como el mostrado en la Fig.4.2.3, es un instrumento para obtener imágenes tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las imágenes obtenidas se puede apreciar la estructura de las muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas.

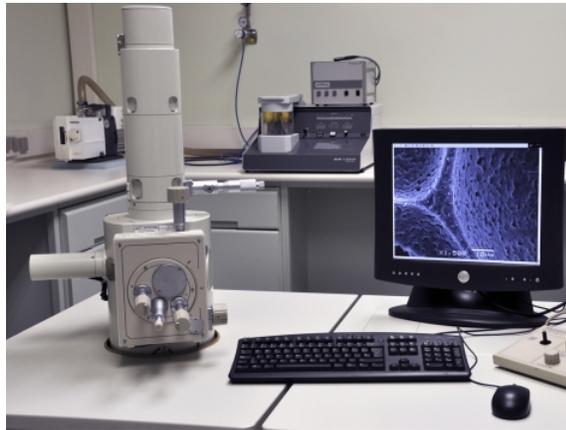


Figura 4.2.3: *Microscopio Electrónico de Barrido MEB*

Un MEB moderno consta esencialmente de las siguientes partes :

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico.
- Un sistema de almacenamiento de imágenes, magnético o de video.

- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional

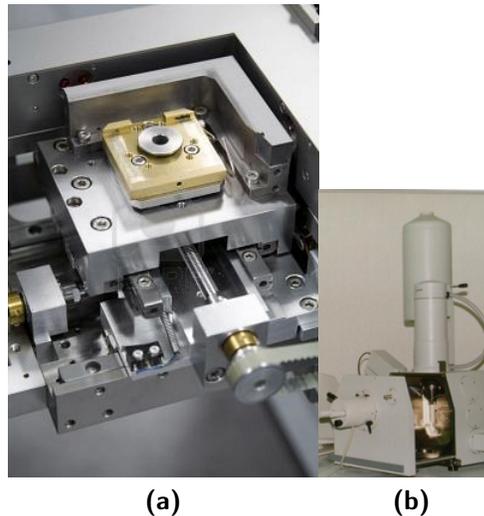


Figura 4.2.4: (a) *Porta muestras* y (b) *Sistema de vacío del MEB*

La preparación de las muestras es sencilla y los requisitos que deben cumplirse son: fijación, deshidratación y secado; además, la superficie debe ser conductora. Antes de tratar las muestras se debe tener en cuenta los parámetros específicos para cada muestra. El (MEB) está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. La muestra se coloca en el portamuestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional que se observa en el monitor.

4.2.2. Técnicas de caracterización espectroscópica

4.2.2.1. Fotorreflectancia

La fotorreflectancia es una técnica modulada muy poderosa para determinar la microestructura de los semiconductores. La fotorreflectancia en particular, es la técnica más importante para obtener información precisa acerca de las energías de los puntos críticos y los campos eléctricos internos de semiconductores de banda directa. Estas cantidades son claves para determinar otros parámetros del material tales como la banda de energía, niveles de dopamiento densidad de estados superficiales y la dirección de

la curvatura de la banda, los cuales, son importantes para el desempeño del material en cualquier dispositivo electrónico.[6]

La fuente de luz de bombeo modula el campo eléctrico superficial de la muestra a través de la creación de pares electrón hueco fotoexcitados. Esta espectroscopía de modulación da características espectrales precisas que revelan la estructura electrónica del semiconductor dentro del rango de energía de la luz de prueba. Algunas características finas que podrían no ser detectadas en la reflectividad, se resaltan en esta técnica, así como los valores de energías y de parámetros de ensanchamiento de transiciones interbandas. La fotorreflectancia es extremadamente útil porque es una técnica sin contactos eléctricos y no requiere montajes ni tratamientos especiales de la muestra, puede ser realizada a bajas o altas temperaturas y ha sido usada in situ como técnica de caracterización de crecimiento de materiales. Es una técnica que también permite obtener información sobre el campo eléctrico asociado a la superficie o a la interfaz de un semiconductor, y con ella determinar la densidad de impurezas eléctricamente activas en el semiconductor. [7]

4.2.3. Espectroscopia Raman

4.2.3.1. Fundamentos de espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotonica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al hacer incidir sobre él un haz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Este tipo de técnica es realizada directamente sobre el material sin una preparación y sin modificar la superficie siendo un análisis de tipo no-destructivo.

La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra en la cual se desea determinar sus propiedades moleculares, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero también una pequeña fracción presenta un cambio en la frecuencia resultado de la interacción de la luz con la muestra. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como disper-

sión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre las propiedades intrínseca de la muestra. La luz dispersada que presenta frecuencia distinta a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la conocida como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, ν_r^+ y ν_r^- , son las frecuencias de Raman, que son independientes de la naturaleza de la radiación y solo depende de la estructura molecular y cristalografía de la misma. Estas variaciones de frecuencia observadas en la dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía (estados vibracionales de energía). Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias que están fijadas en función de los estados cuánticos permitidos para el momento angular dependiendo entre otras cosas de la masa de la partícula que interviene, del comportamiento de la estructura cristalina del material. A cada uno de estos movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor determinado de la energía molecular. La Fig. 4.2.5 es una representación del diagrama energético.

Cuando los haces energéticos de luz, con una energía $h\nu_o$ mayor que la existente entre dos niveles (rotacionales y/o vibracionales) de la molécula, chocan con la molécula, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados del orden de un fotón por cada 10^{11} fotones incidentes. Esta dispersión puede ser explicada de la siguiente forma: El foton incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, abandonándolo rápidamente para pasar a niveles de energía permitidos emitiendo un foton; la frecuencia a la cual es liberado el foton dependerá del salto energético realizado por la molécula. De acuerdo al anterior proceso son posibles dos situaciones:

El foton incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, abandonándolo rápidamente para pasar a niveles de energía permitidos emitiendo un foton; la frecuencia a la cual es liberado el foton dependerá del salto energético realizado por la molécula. De acuerdo al anterior proceso son posibles dos situaciones:

- Si el resultado de la interacción foton-molécula es un foton dispersado a la misma frecuencia que el foton incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el foton ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo estado de energía de equilibrio emitiendo un foton idéntico al de la fuente estimulante, este tipo de dispersión es llamada dispersión de Rayleigh.

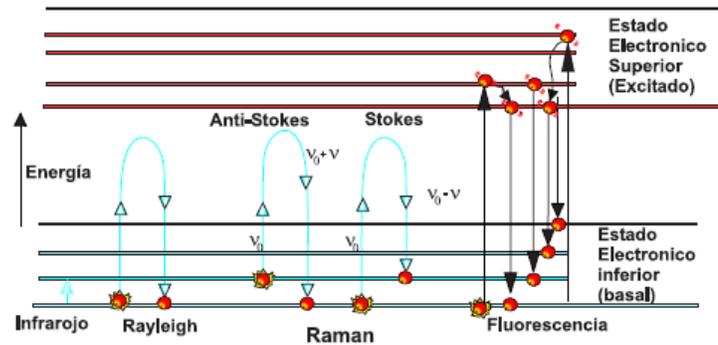


Figura 4.2.5: Diagrama energético.

- Si el resultado de la interacción foton-molécula es un foton dispersado a una frecuencia distinta, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía del foton a la molécula), en este caso tenemos dos posibilidades:
 - Si el foton dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del foton a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a un estado permitido pero de mayor energía que el inicial, este tipo de dispersión corresponde a la dispersión de Raman-Stokes.
 - Otra posibilidad para la dispersión Raman, es que la molécula salte del estado no permitido a un estado de energía menor al inicial, en este caso emitirá un foton mas energético que el foton de luz incidente. Este tipo de dispersión es conocida como Raman-anti-Stokes

Cada material esta pues, tipificado por una serie de valores específicos de los saltos frecuenciales que depende de su estructura molecular y de sus enlaces químicos. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado κ al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda.

$$\kappa = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (4.4)$$

El espectro Raman esta formado por una banda principal de Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas de Raman Stokes y anti- Stokes,

situadas a ambos lados de la banda Rayleigh (ver Fig.4.2.6).

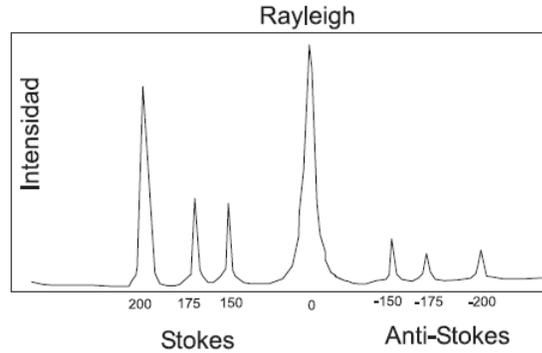


Figura 4.2.6: *Bandas Stokes, anti-Stokes y Rayleigh.*

Un importante hecho, es que el desplazamiento de las frecuencias Raman es independiente respecto a la frecuencia incidente ν_o por cuya razón suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento situando el centro de la banda de Rayleigh como origen del eje. De esta manera en el eje de la abscisa es representada la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\kappa = \frac{\nu - \nu_o}{c} \quad (4.5)$$

De acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann, las moléculas tienden a los estados de menor energía a temperaturas bajas, por esta razón en espectroscopia Raman a temperatura ambiente la dispersión Raman-Stokes es predominante con respecto a la de Raman-anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la dispersión Raman anti-Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que por regla general se trabaje solo midiendo el espectro Stokes situándolo en la parte positiva del eje.

Otro efecto observado en la espectroscopia Raman es el de la fluorescencia (absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en materiales que presentan este problema es conveniente trabajar en el espectro anti-Raman donde a pesar que el espectro Raman es más débil pueden aparecer bandas ocultas por la fluorescencia en el espectro Stokes.

La micro-espectroscopia Raman es una técnica utilizada para el estudio de la tensión mecánica local en los dispositivos y estructuras usadas en microelectrónica[8, 9]. Se ha demostrado además que esta técnica puede ser utilizada para el análisis de los defectos

introducidos durante el corte de sierra de las obleas de Si. Esta técnica ha sido aplicada en las mediciones de la tensión generada en obleas de silicio durante los procesos térmicos en hornos, también para evaluar la distribución espacial de la tensión en el silicio multicristalino (mc-Si).

Bibliografía

- [1] S. Ponce Alcántara, CÉLULAS SOLARES DE SILICIO: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES, Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Tesis doctoral, 2008
- [2] V. Lehmann, ELECTROCHEMISTRY OF SILICON, Wiley-VCH, 2002.
- [3] X. G. Zhang, In: ELECTROCHEMISTRY OF SILICON AND ITS OXIDE, Kluwer Academic/ Plenum Publishers: New York , 2001.
- [4] J. I. Pankove, OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS, PrenticeHall, Inc. New Jersey, 1971.
- [5] S. Perkowitz , OPTICAL CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTORS: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy, Academic Press London, 1993
- [6] Yu, P. & Cardona, M. 1996. FUNDAMENTALS OF SEMICONDUCTORS, editorial Springer-Verlag, p. 311 Berlín.
- [7] Lastras-Martínez, A., Balderas-Navarro, R.E., Lastras-Martínez, L.F. & Cantú Alejandro, P. 1999. PHOTOREFLECTANCE SPECTROSCOPY OF Cd Te (001) AROUND E_1 and $E_1 + D_1$: Linear electro - optic spectrum, J. Appl. Phys. 86: 2062.
- [8] M. Nolan, T. Perova, R.A. Moore, C.J. Moore, K. Berwick, H.S. Gamble, MICRO-RAMAN STUDY OF STRESS DISTRIBUTION GENERATED IN SILICON DURING PROXIMITY RAPID THERMAL DIFFUSION, Materials Science and Engineering, B73 (2000) 168–172

- [9] S. Kouteva-Arguirova, W. Seifert, M. Kittler, J. Reif, RAMAN MEASUREMENT OF STRESS DISTRIBUTION IN MULTICRYSTALLINE SILICON MATERIALS, *Materials Science and Engineering*, B102 (2003) 37/42

Capítulo 5

Desarrollo de técnicas experimentales

En este capítulo se presentan los tratamientos realizados a obleas de silicio multicristalino (mc-Si) a partir de diferentes técnicas. Las obleas de mc-Si tipo p fueron suministradas por la empresa DC Wafers (León, España). La textura del mc-Si se realizó mediante dos técnicas de texturizado, la primera fue realizada empleando ataques químicos húmedos y la segunda consistente en el grabado de la superficie empleando un láser de ND:YAG. Una vez realizadas las texturas se caracterizaron superficialmente las obleas (forma de la textura, defectos revelados, fronteras de grano) con la ayuda de un microscopio metalográfico Olympus PME3 y un microscopio electrónico de barrido (MEB), posteriormente se realiza la caracterización óptica de las muestras empleando un espectrómetro UV-Vis Shimadzu para medir la reflectancia de las obleas y un espectrómetro Raman para determinar la influencia de los defectos inducidos.

5.1. Texturización

El material utilizado para el estudio fue silicio multicristalino (mc-Si) dopado con boro de $\sim 200\mu m$ de espesor y resistividad de $\sim 0.5\Omega/cm$. Las muestras fueron cortadas con un lápiz punta de diamante en piezas de $\sim 2.0cm$ de lado y la texturización de las muestras se realizó empleando básicamente dos técnicas de ataque:

1. Ataque químico húmedo
2. Texturizado láser

5.1.1. Ataque químico húmedo

En esta primera técnica, la textura se realizó empleando dos tipos de soluciones:

- Soluciones ácidas isotrópicas.
- Soluciones alcalinas anisotrópicas.

5.1.1.1. Ataque químico empleando soluciones ácidas isotrópicas

La superficie de las obleas de silicio policristalino mc-Si fueron atacadas con una solución ácida, variando los tiempos de ataque y concentraciones. Los reactivos empleados en el ataque fueron ácido fluorídrico (HF) al 49%, ácido nítrico (HNO_3) al 69% y un diluyente (agua desionizada (DIW), ácido acético (CH_3COOH) al 99%, ácido fosfórico (H_3PO_4) al 93% ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 97%). Otras solución de ataque empleadas fueron: 1) una solución de ataque compuesta por HF y dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) denominada secco en la literatura [1, 4]. 2) Solución de ataque compuesta por HF al 49%, CH_3COOH al 99% y HNO_3 al 69% [2]. Las muestras atacadas fueron procesadas empleando dos diferentes técnicas de tratamiento:

1. Las muestras de mc-Si, previamente tratadas con la solución $HF : HNO_3$ y el diluyente en proporciones y tiempos variados, se sumerge en una solución alcalina de $NaOH$ o KOH al 1,5% en peso durante 15 segundos para limpiar los restos de óxido desprendido durante el ataque y posteriormente son lavadas con DIW y secadas en horno a temperatura de $200^\circ C$ durante $3min$.
2. Algunas muestras tratadas con la solución ácida fueron previamente pulidas química o mecánicamente. El pulido químico se realizó empleando una solución compuesta por $HF : HNO_3 : CH_3COOH$ en proporciones 20 : 50 : 30 variando los tiempos de pulido entre $2.5min$ y $15min$. El pulido mecánico se realizó con polvo de alúmina de 0.3 y $0.05\mu m$.

5.1.1.2. Ataque químico empleando soluciones alcalinas anisotrópicas

Los ataques químicos anisótropos, son aquellos en los que existe alguna dirección cristalina preferencial. Las soluciones de ataque utilizadas en este método son hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio ($NaOH$) y la textura obtenida es aleatoria porque depende de la orientación cristalina del material. Este método es eficaz en la textura de

la superficie de las obleas monocristalinas con orientación $\langle 100 \rangle$, pero en las obleas de mc-Si no genera una textura uniforme sino que permite distinguir los múltiples granos y las diferentes orientaciones del cristal.

La solución alcalina empleada en este trabajo fue KOH a Temperatura de $80^\circ C$ y en concentración al 20% en masa. Es conocido que esta concentración de KOH permite:

- El revelado de las fronteras de grano de las diferentes orientaciones cristalográficas en el mc-Si.
- Determinar según la morfología de la superficie la orientación cristalográfica.

Las soluciones de ataque, las proporciones empleadas y el tiempo de ataque son mostrados en la tabla 5.1.1

SOLUCION DE ATAQUE DE ATAQUE	PROPORCIONES	EFECTO OBSERVADO	TIEMPOS DE ATAQUE/min
$HF : HNO_3 : DIW$	14 : 1 : 5 10 : 1 : 1	Texturizado, grabado revelado de defectos	2 – 3 – 4 – 5
$HF : HNO_3 : CH_3COOH$	14 : 1 : 5 1 : 5 : 30 3 : 5 : 3 36 : 20 : 2 20 : 50 : 30	Texturizado, grabado y revelado de defectos pulido	0.5 – 2 – 3 – 4 – 5 5 – 10 – 15 – 20
$HF : HNO_3 : H_3PO_4$	14 : 1 : 5 1 : 5 : 30 3 : 5 : 3 36 : 20 : 2	Texturizado, grabado y revelado de defectos	2 – 2.5 – 3
$HF : HNO_3 : H_2SO_4$	14 : 1 : 5 5 : 5 : 10 3 : 5 : 3 6 : 3 : 1 36 : 20 : 2	Texturizado, grabado y revelado de defectos	0.5 – 1 – 2 – 2.5
$HF : K_2Cr_2O_7$	2 : 1	Revelado de defectos	5
KOH	20%	Revelado de fronteras de grano, forma de los granos	2 – 3 – 5 – 10 – 15 – 20

Tabla 5.1.1: *Diferentes condiciones experimentales para ataque húmedo en diferentes muestras de mc-Si*

5.1.2. Texturizado láser

En la segunda técnica de textura, las muestras son sumergidas en una solución alcalina de KOH al 20% y a una temperatura de $80^\circ C$ durante 10 minutos para retirar los daños

causados por el corte de la sierra [2, 3, 4], posteriormente fueron lavadas con *DIW* y secadas en una plancha a $\sim 200^\circ\text{C}$. Luego se realizó la texturización de la superficie frontal de obleas de mc-Si con un láser de Nd:YAG Quanta-Ray Spectra- Physics Lasers, la energía del láser es de 100.28mJ/pulso , y con una película antireflectora para 1064nm . Delante del láser fué colocada una lente cilíndrica 1pulg. de diámetro y una distancia focal de 50.9 cm que cambia el punto del láser de circular a una línea que coincide con el eje de la lente.

Está texturización consiste en el trazado líneas sucesivas paralelas con un espaciado de $100\mu\text{m}$. Se llevaron a cabo varios ensayos para optimizar los parámetros del láser, observando para ello la superficie tratada con una lupa. Los parámetros optimizados luego de varios ensayos para el tratamiento con láser fueron ajustados a los siguientes valores:

- potencia de salida máxima ($P = 50\text{ W}$),
- velocidad de haz láser 20mm/s
- frecuencia de repetición de pulso = 15kHz

Finalmente, las muestras se sumergen en una solución de *HF* al 1.0 %, *HNO₃* al 5.0 % y agua desionizada, con el fin de quitar el silicio fundido residual debido al procesamiento con el láser.

5.2. Caracterización de la superficie del mc-Si

El estudio de la superficie y la caracterización óptica del material se realizó empleando dos técnicas de caracterización:

1. Caracterización microscópica óptica superficial
2. Caracterización espectroscópica

5.2.1. Caracterización microscópica superficial

La caracterización óptica de la superficie se realizó mediante el microscópio óptico metalográfico Olympus PME3 con aumentos progresivos de $10x$, $50x$ y $100x$ y con un

Microscopio Electrónico de Barrido modelo Joel JSM 5600 con las siguientes características: Voltaje de aceleración desde 0,5 hasta 30kV, aumentos desde 18 a 300.000, preparado para muestras conductoras.

La superficie de las obleas de mc-Si sin ataque y con textura se observaron con el microscopio óptico después de cada proceso de grabado. Observando la morfología de la superficie y escogiendo las muestras con el tipo de textura más uniforme y las que presenten un mejor revelado de defectos.

Después de descartar algunos tratamientos a partir de lo observado en el microscopio y escoger las mejores texturas, las muestras fueron analizadas en el MEB para hacer un estudio más profundo del tamaño y forma de la textura obtenida y de los defectos revelados. De este análisis óptico se obtuvieron las micrografías que se muestran y analizan en el siguiente capítulo.

5.2.2. Caracterización espectroscópica

La caracterización espectroscópica fue hecha empleando un espectrómetro UV-Vis Shimadzu en un rango de longitud de onda de 190nm-900nm , resolución de 0.1nm y un espectrómetro Raman Modelo LabRaman UV-HR de Jobin Yvon que tiene láseres de AR^+ (514.5nm) y $HeNe$ (633nm) que utiliza una rejilla de 1200l/mm.

Una vez seleccionadas las muestras más óptimas, éstas fueron analizadas ópticamente mediante espectroscopía UV-vis para determinar la reflectividad de la superficie. Una vez realizado el análisis se procede a realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos con cada cada uno de los ataques seleccionados y a partir de estos resultados determinar cual es el tipo de textura más apropiado para disminuir la reflectancia del material.

El análisis de la influencia de los defectos se realizó mediante espectroscopía Raman.

Bibliografía

- [1] Mohamed Fathi, DELINEATION OF CRYSTALLINE EXTENDED DEFECTS ON MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, Volume 2007, Article ID 18298,
- [2] N. Chen, S. Qiu, B.Liu, AN OPTICAL MICROSCOPY STUDY OF DISLOCATIONS IN MULTICRYSTALLINE SILICON GROWN BY DIRECTIONAL SOLIDIFICATION METHOD, Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 276–280
- [3] L.A. Dobrzański, A. Drygała, LASER TEXTURIZATION IN TECHNOLOGY OF MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 29 Issue 1 July 2008
- [4] L.A. Dobrzański, A. Drygała, SURFACE TEXTURING OF MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, VOLUME 31 ISSUE1 November 2008

Capítulo 6

Resultados y discusión

Este capítulo presenta los resultados del estudio realizado a muestras de mc-Si. Empezaremos por realizar un análisis comparativo de las superficies texturizadas con las distintas soluciones de ataque en las que se varió la concentración, la temperatura, el tiempo y el uso de aditivos. A partir de las micrografías y de las reflectancias obtenidas, se clasifican aquellas muestras más representativas de las técnicas empleadas. Aportando información sobre las superficies obtenidas en el proceso. Posteriormente caracterizamos las muestras: morfología del grano y textura, como también la influencia de la solución de ataque, defectos superficiales, fronteras de grano, mediante las imágenes de microscopía electrónica, etc. Los resultados obtenidos son coherentes resultados consultados en la bibliografía

6.1. Caracterización microscópica y espectroscópica del mc-Si texturizado

En la Fig.6.1.1, se muestran las micrografías obtenidas a través del microscopio óptico de muestras texturizadas empleando varias técnicas de tratamiento. En éstas micrografías se pueden observar claramente la diferencia en la textura de las superficies. En las muestras presentadas en las micrografías (a) y (b) se realizó un pulido mecánico y químico respectivamente. Estas técnicas permiten eliminar los defectos superficiales producidos durante el corte de la oblea como se muestra en (b). Los tratamientos realizados a las muestras aparecen en la tabla 5.1.1. En las micrografías señaladas con (c) y (d), la superficie fue pulida previamente y luego atacada con una la solución secco

($HF : K_2Cr_2O_7$) en concentraciones 2 : 1. Aquí se pueden observar una superficie brillante en la cual la solución ataca preferencialmente zonas de defectos, revelando fronteras de grano 6.1.1 (d) y zonas de alta densidad de dislocaciones 6.1.1(c).

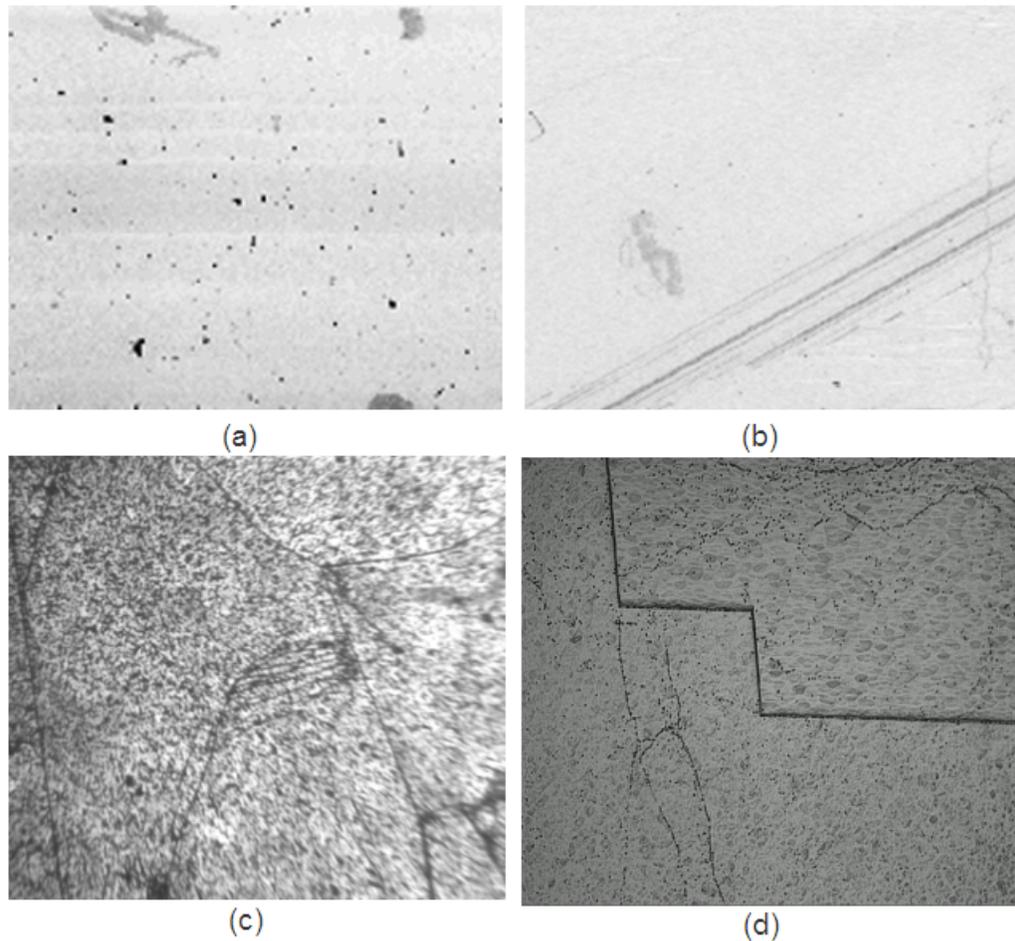


Figura 6.1.1: Micrografía ópticas de la superficie de obleas de mc-Si pulidas mecánicamente y químicamente y tratadas con solución de ataque Secco.

(a) Pulido mecánico, (b) Pulido químico, (c) $HF : K_2Cr_2O_7$ sin pulido, (d) $HF : K_2Cr_2O_7$ pulido químico previo al ataque,

En la Fig. 6.1.2 (a) y (b) se muestran las micrografías de las muestras donde se empleó una solución ácida isotrópica utilizando como aditivo CH_3COOH y con diferentes tiempos de tratamiento. En el caso de la micrografía señalada con (a) la muestra fue atacada sin realizar un pulido previo y se empleó un tiempo de 1 minuto de ataque, mientras que en la micrografía en (b) la muestra fue pulida previamente siendo el tiempo de ataque fue de 1 minuto, en la superficie (a) se observa una formación de textura de

granos bastante uniforme. En el caso de la superficie mostrada en la micrografía en la parte superior y una región con muchos defectos en la parte inferior, lo que indica que el tiempo de ataque no fue suficiente para remover los defectos superficiales en la región inferior. En la micrografía (b) se observa una superficie con una textura más homogénea con menos defectos y con regiones de grano de textura similar y también se observan las delimitaciones de estas regiones de grano con sus diferentes orientaciones cristalográficas.

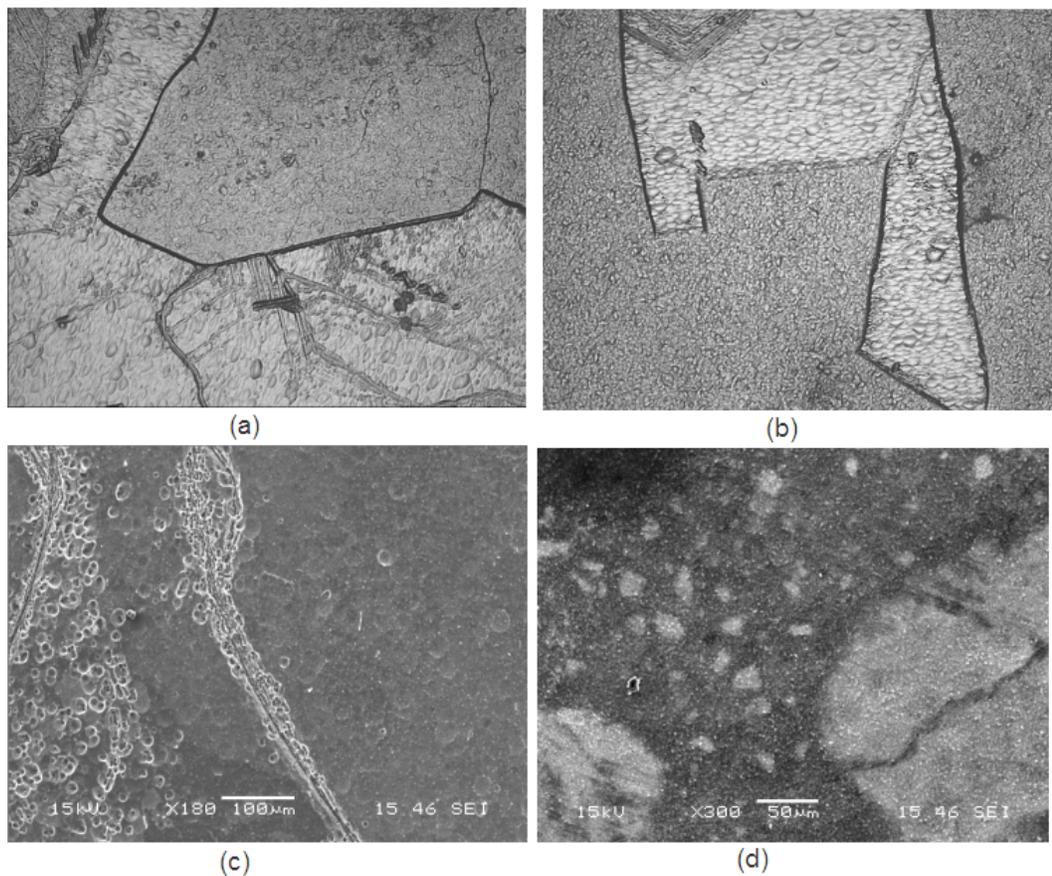


Figure 6.1.2: *Micrografía ópticas de la superficie de obleas de mc-Si atacadas químicamente empleando diferentes soluciones de ataque (a) $HF : HNO_3 : CH_3COOH$ sin pulido (b) $HF : HNO_3 : CH_3COOH$, pulida químicamente (c) $HF : HNO_3 : H_2SO_4$, $t = 30\text{seg}$ (d) $HF : HNO_3 : H_2SO_4$, $t = 2\text{min}$*

En las micrografías (c) y (d) se atacaron químicamente las muestras, utilizando como diluyente H_2SO_4 con diferentes tiempos de ataque para un tiempo de 30 segundos como en (c), la superficie muestra una apariencia uniforme con algunos pits de ataque y zonas de defectos que se revelan. En la micrografía (d) se observa una muestra cuyo tiempo

de ataque fue de 2 minutos, Aquí la muestra se ve quemada casi en su totalidad por la solución de ataque indicando que ésta es muy activa.

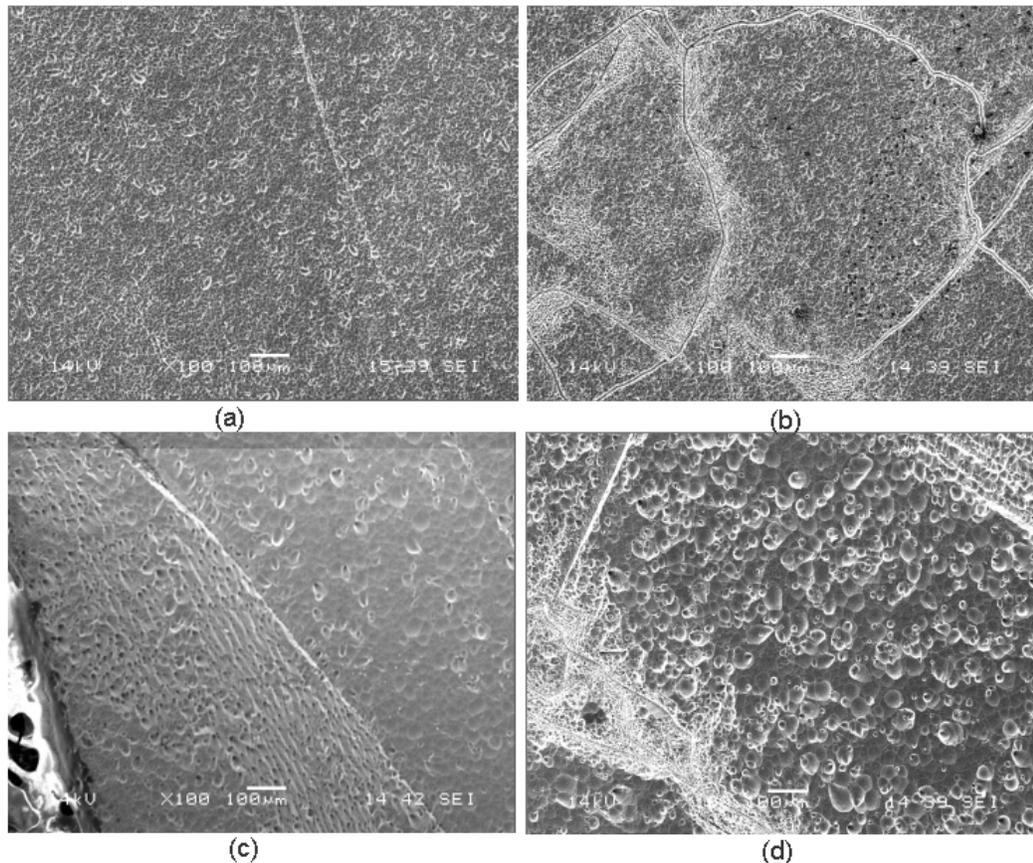


Figure 6.1.3: Micrografía MEB de la superficie de obleas de mc-Si atacadas químicamente empleando como solución de ataque $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ variando tiempos de ataque (a) $t = 2min$, (b) $t = 3min$, (c) $t = 4min$, (d) $t = 5min$

Las muestras presentadas en la Fig. 6.1.3 fueron texturizadas empleando como diluyente H_3PO_4 con diferentes tiempos de tratamiento, la superficie revela el mismo tipo textura, y también se ve que al aumentar los tiempos de ataque, aumentan los pozos superficiales en tamaño y profundidad, lo que indica que el tiempo es determinante en el revelado de defectos.

Las texturas superficiales obtenidas mediante los diferentes ataques químicos son analizadas midiendo la rapidez de ataque con la misma concentración. En la Fig. 6.1.4 se muestra las gráficas de espesor contra tiempo de ataque para muestras atacadas con $HF : HNO_3$ en concentración de 14:01:05 y variando el diluyente. En esta grafica se puede observar que las muestras atacadas usando como diluyente DIW y CH_3COOH ,

el ataque es más lento frente a las atacadas usando como diluyente H_2SO_4 que son más activas. lo que indica una texturización más rápida y un revelado de los defectos con mayor daño a la superficie de la muestra ya que está solución ataca con mayor intensidad estas zonas; Es importante señalar que las muestras atacadas usando el diluyente H_3PO_4 , permite un mejor control del tratamiento, presentando texturas más uniformes y revelando defectos para un mayor tiempo de ataque.

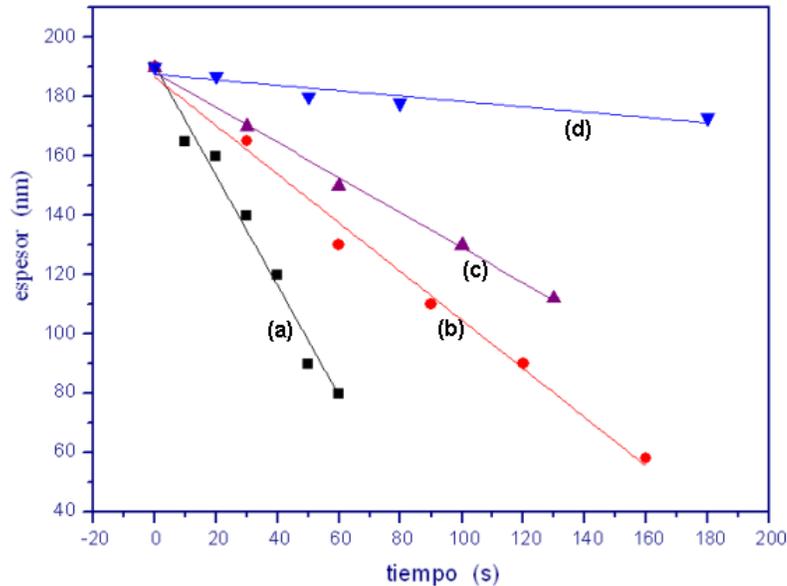


Figure 6.1.4: Rapidez de ataque en muestras atacadas con soluciones isotrópicas a base de $HF : HNO_3$ utilizando como diluyentes

En las gráficas los diluyentes empleados y la rapidez de ataque correspondiente son:

- (a) H_2SO_4 , $1.86nm/s$, (b) $HF : HNO_3$, $0.82nm/s$ (c) CH_3COOH $0.59nm/s$ y
(d) DIW $0.09nm/s$

Los resultados mostrados en la Fig.6.1.5 y la tabla 6.1.1 corresponden a las mediciones de la reflectividad sobre las superficies de mc-Si una vez realizados los ataques. Al comparar los espectros de las reflectancias obtenidos sobre la superficie para las distintas muestras con diferentes ataques químicos y texturización, observándose que la reflectividad media disminuye frente a las muestras sin ataque químico. Comparando las velocidades de ataques obtenidas con los espectros de reflectancia se concluye que la reflectancia media disminuye con el incremento de las velocidades de ataque. Esto se explica teniendo en cuenta que a una mayor velocidad de ataque los pozos que crea son más profundos, lo cual ayuda a una mayor reflexión interna en la superficie.

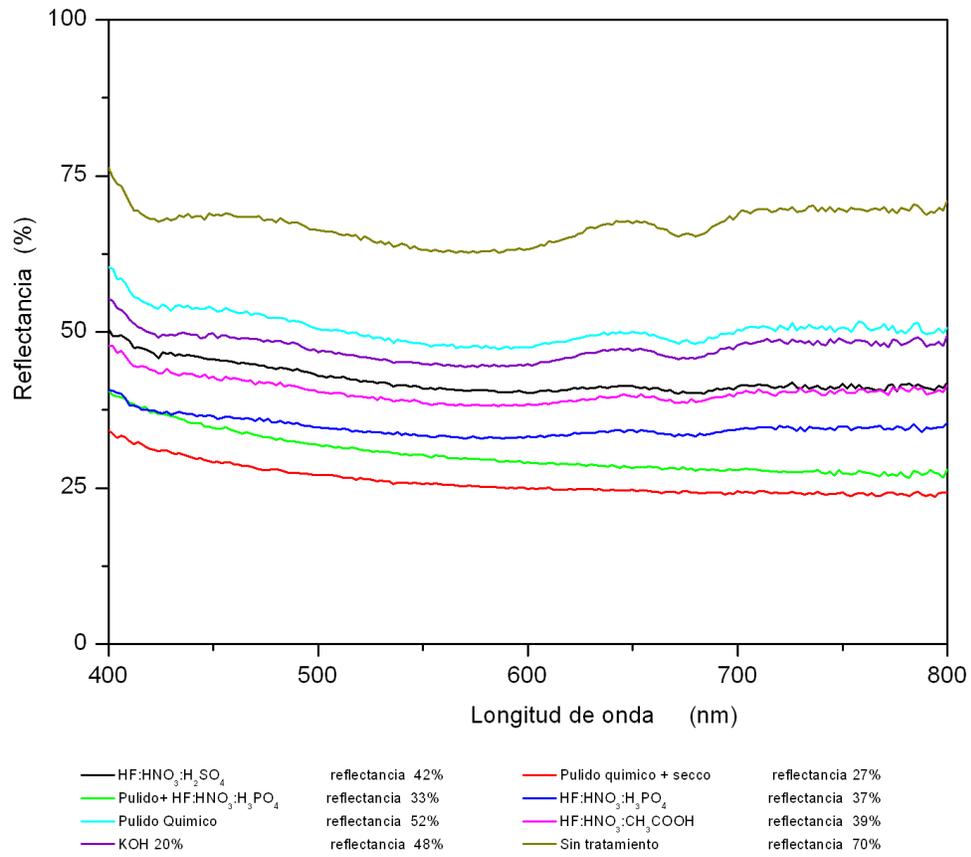


Figura 6.1.5: Medida de la reflectancia para diferentes tipos de ataque comparadas con una muestra de referencia.

Muestra	Solución de ataque	Reflectancia media
A	<i>Sin tratamiento</i>	70 %
B	<i>Pulido químico</i>	52 %
C	<i>HF : HNO₃ : H₂SO₄</i>	42 %
D	<i>HF : HNO₃ : CH₃COOH</i>	39 %
E	<i>HF : HNO₃ : H₃PO₄</i>	37 %
F	<i>Pulido + HF : HNO₃ : H₃PO₄</i>	33 %
G	<i>Pulido químico + Secco</i>	27 %

Tabla 6.1.1: Relación de las muestras con las diferentes soluciones de ataque y la medida de la reflectancia media

Así de las observaciones realizadas se puede afirmar que: la absorción de luz, la aparición de defectos, el acabado superficial y las características de textura de la superficie, están

relacionados con el control de las rapideces de ataque, el tiempo de tratamiento y la solución de ataque.

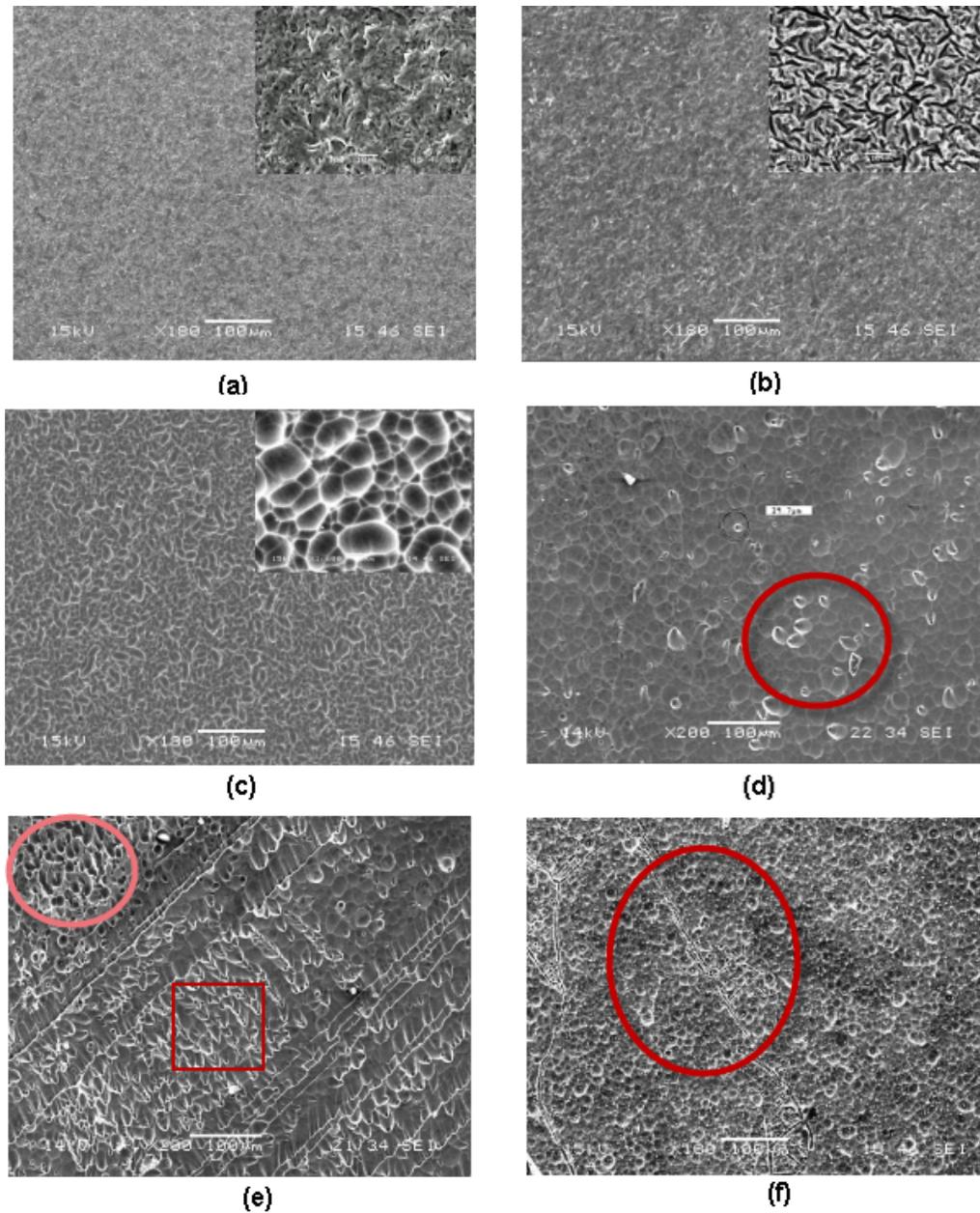


Figura 6.1.6: Micrografías MEB de mc-Si sin ataque y atacadas con una solución isotrópica a base de $HF : HNO_3$ empleando diferentes diluyentes, en igual proporción de concentración y tiempos de 2 min para las muestras (b), (c), (d), 3min para la muestra (e) 0.5 min para la muestras (f).

(a) Sin textura, los diluyentes y tiempos de ataque empleados fueron: (b) DIW , 2 min. (c) CH_3COOH , 2 min, (d) H_3PO_4 , 2 min, (e) H_3PO_4 , 3 min, (f) H_2SO_4 , 2 min

A las muestras seleccionadas por su textura y mejor reflectancia media, se les realizó un análisis óptico buscando la relación existente entre la textura de la superficie con la de reflectancia en el mc-Si.

En la Fig. 6.1.6 se puede observar las diferentes texturas obtenidas en las muestras con soluciones isotrópicas para diferentes diluyentes y una muestra sin texturizar. La diferencia morfológica de las texturizadas es causada por la rapidez con que ataca cada solución, a la superficie del mc-Si. En esta figura, las micrografías muestran tres muestras texturizadas con $HF : HNO_3$ con diferentes diluyentes(micrografías (b),(c) y (d)) y una muestra no texturizada en la micrografía (a). En la muestra no texturizada, la superficie se ve rugosa y con un relieve irregular producido por el corte de la oblea. La micrografía (b) muestra la textura conseguida utilizando como diluyente DIW , el cual produce una rapidez de ataque de $5.4\mu m/min$. Esta textura porosa no es favorable para la fabricación de celdas solares.

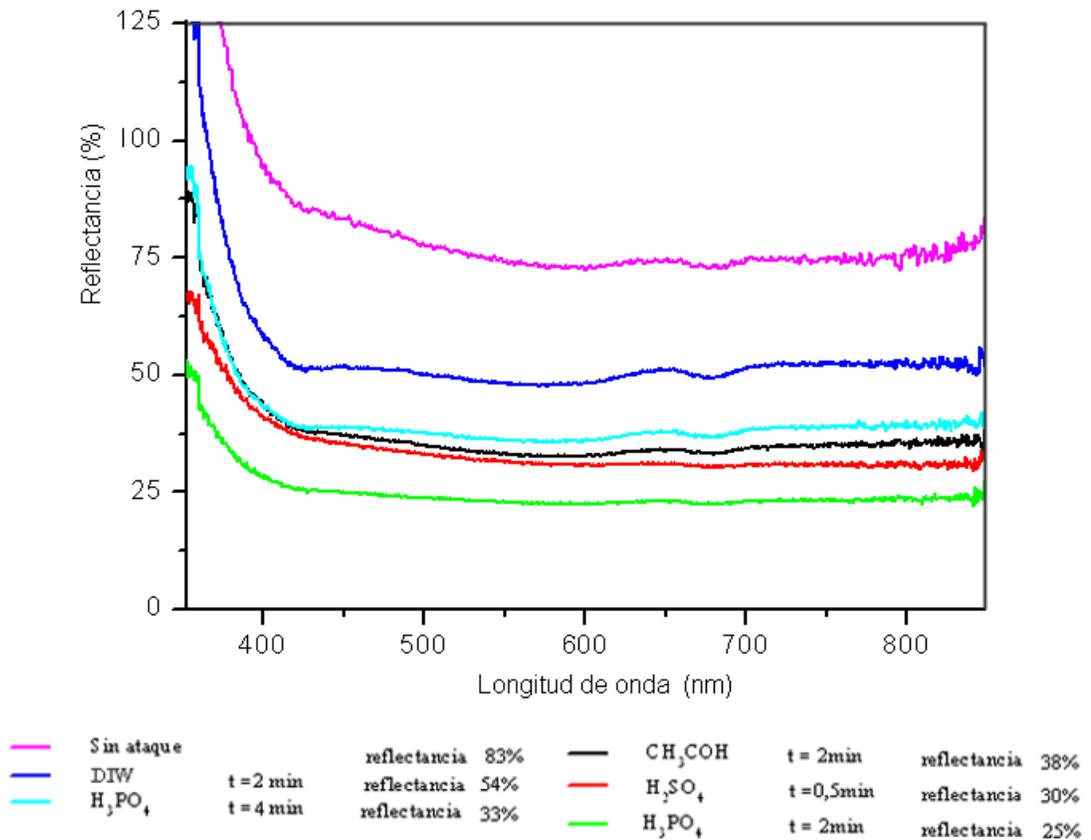


Figura 6.1.7: Resultado de las mediciones de reflectancia en el Mc-Si texturizado utilizando una solución de ataque húmedo ácido.

En la micrografía (c), el ataque utilizó el CH_3COOOH como diluyente, produciendo una texturización cuya morfología asemeja a fosas ovaladas con diámetros entre 5-10 μm y no se observan cambios entre las regiones de grano con diferente orientación cristalina. En la micrografía (d), se muestra la texturización de la superficie, utilizando como diluyente el H_3PO_4 durante 2 minutos, el cual produce unos pozos redondeados y mas profundos que pueden aumentar la absorción de la luz pero tienen la desventaja de que pueden difundir los dopantes en estos pozos generando zonas de mayor conducción en la celda final. Sin embargo hay una uniformidad en la morfología de la superficie. Estos pits, aunque aumentan la absorción de luz, también pueden ser un problema cuando se realiza la difusión de los dopantes para generar la capa n o p, ya que en ellos estos dopantes presentan mayor concentración y la velocidad de difusión es mayor generando zonas de mayor conducción en la celda final [?, ?]. En la micrografía (e) se texturiza utilizando nuevamente el ácido fosfórico (H_3PO_4) como diluyente pero con un tiempo mayor (3 minutos) que el aplicado para la texturización mostrada en (d). El uso de este diluyente en la texturización para este tiempo, produce una porosidad en zonas de mayor concentración de defectos y revela muy débilmente las fronteras de grano. El uso de este diluyente por más tiempo revela mejor los defectos y delimita las fronteras de grano con mayor claridad, pero pierde la uniformidad de la superficie. Finalmente, en la micrografía (f), para la texturización se usó como diluyente el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y duración de ataque de 30 segundos. Este diluyente ataca más rápido que los otros diluyentes, razón por la cual se utiliza menos tiempo y produce una textura uniforme, pero revela defectos sobre la superficie.

De las seis muestras texturizadas con los diferentes diluyentes y basados en las micrografías se concluye que las muestras texturizadas con los diluyentes descritos en (c) y (d), son las más uniformes. En la Fig. 6.1.7 se muestran los espectros de reflectancia tomados sobre las seis muestras tratadas. En estos espectros se observa que la reflectancia media menor se obtuvo para la muestra tratada con ácido fosfórico (H_3PO_4) como diluyente. Es importante señalar que esta muestra mejor uniformidad según las micrografías mostradas.

En la Fig. 6.1.8, se muestran las micrografías de la texturación de la superficie, empleando diferentes concentraciones de la solución de ataque. De estas micrografías, se observa que la mejor texturización se consigue con la concentración 14 : 01 : 05. En la Fig.6.1.9, se muestran los espectros de reflectancia de estas muestras y se observa que la menor reflectancia se consigue igualmente para la muestra cuya concentración es

14 : 01 : 05.

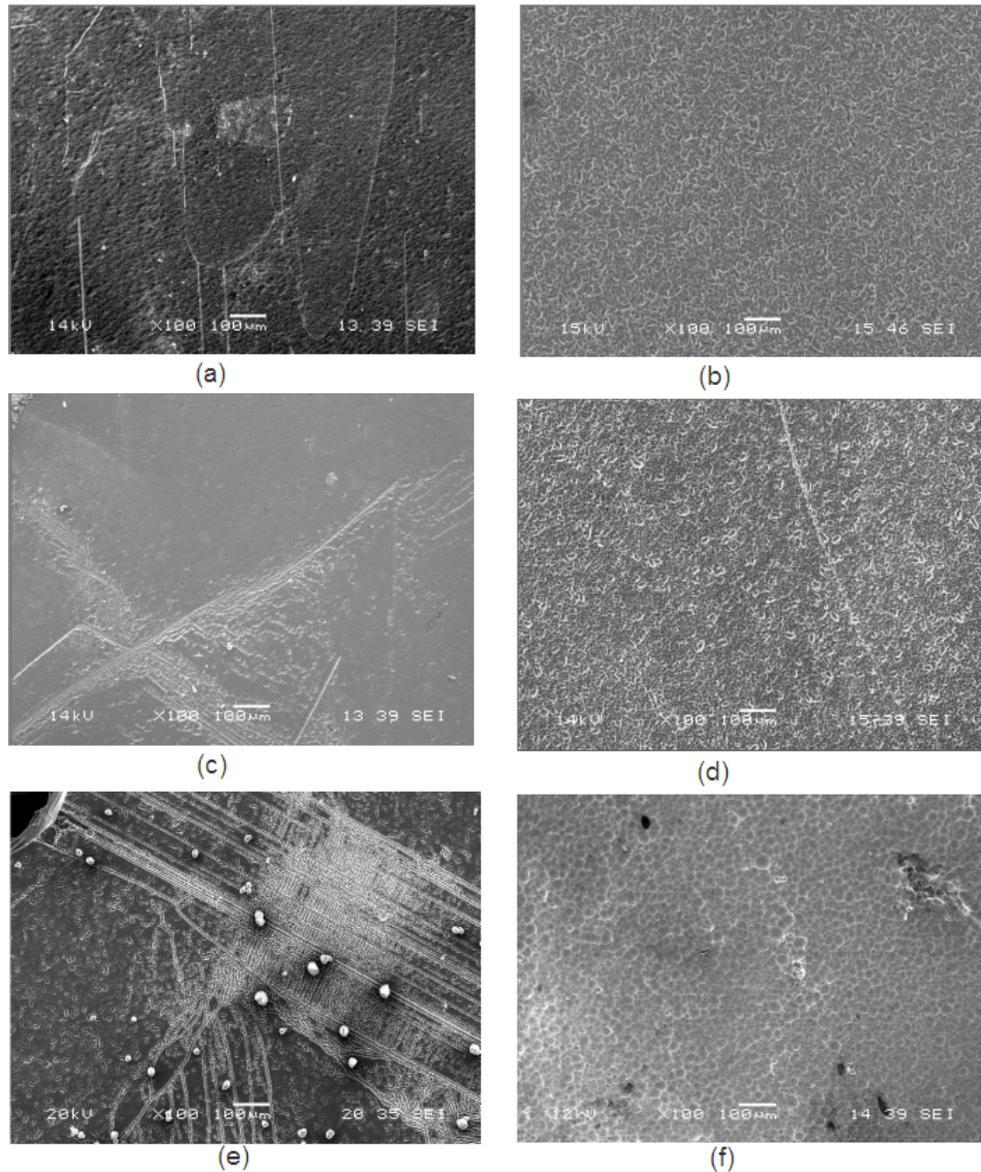


Figura 6.1.8: Micrografías SEM de mc-Si obtenidas por ataque con ácido húmedo a base de $HF : HNO_3$ más diluyente modificando la concentración de los reactivos que componen la solución en: (a) y (b) $HF : HNO_3 : CH_3COOH$ concentraciones 03 : 05 : 03 y 14 : 01 : 05 (c) y (d) $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ concentraciones 05 : 05 : 10 y 14 : 01 : 05, (e) $HF : HNO_3 : CH_3COOH$ concentraciones 16 : 04 : 10 y (f). $HF : HNO_3 : H_2SO_4$ concentración 14 : 01 : 05.

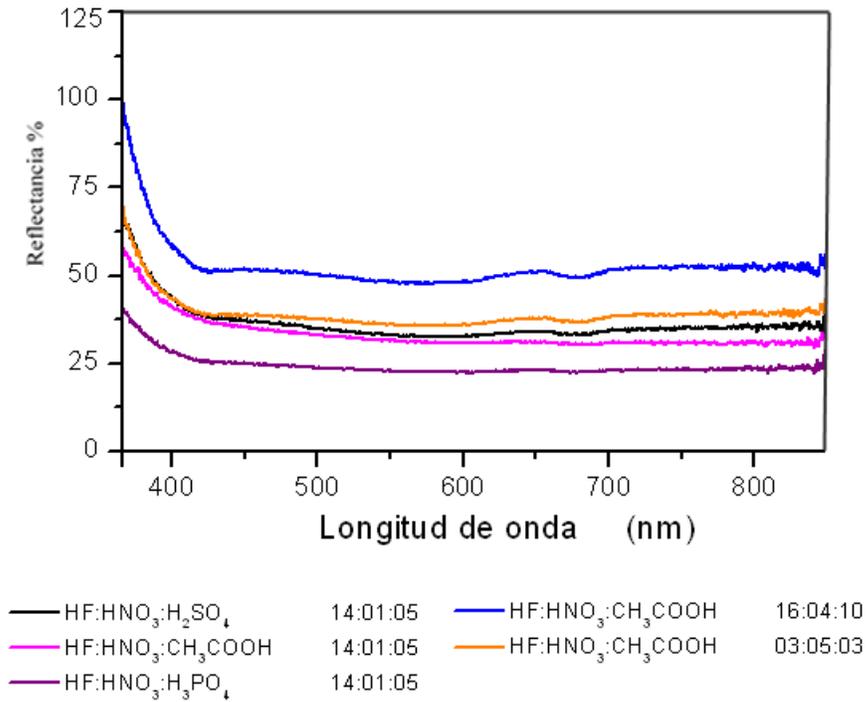


Figura 6.1.9: Medidas de la reflectancia variando las concentraciones en la solución de ataque

La fig 6.1.10 revela la superficie texturizada empleando como diluyentes CH_3COOH en (a) y DIW en (b) se observa una textura muy plana para tiempos de ataque de 2 minutos, esto debido a que la rapidez de ataque de estas soluciones es muy lenta.

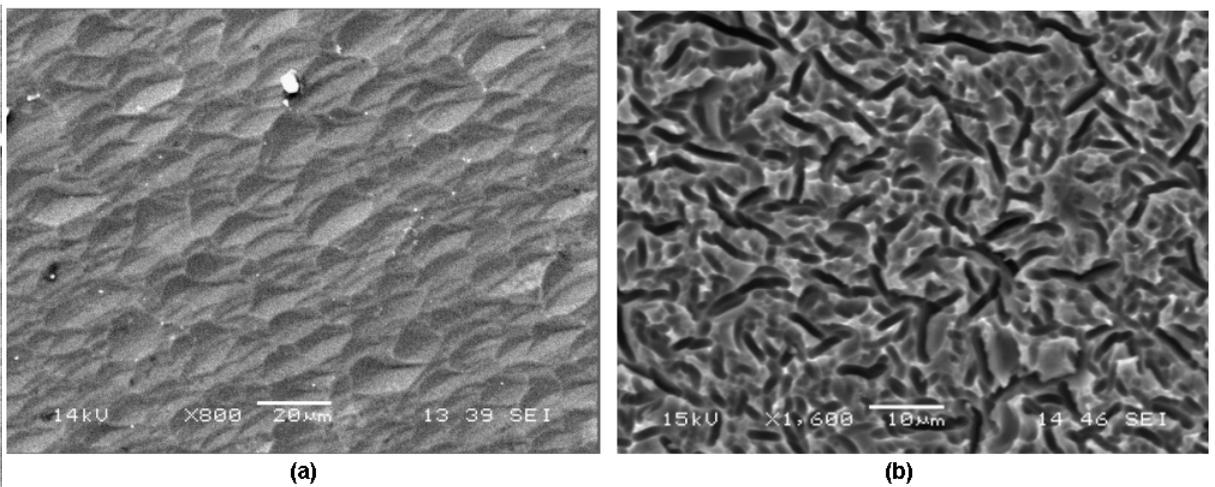


Figure 6.1.10: Micrografía MEB de la textura obtenida empleando como diluyentes CH_3COOH y DIW

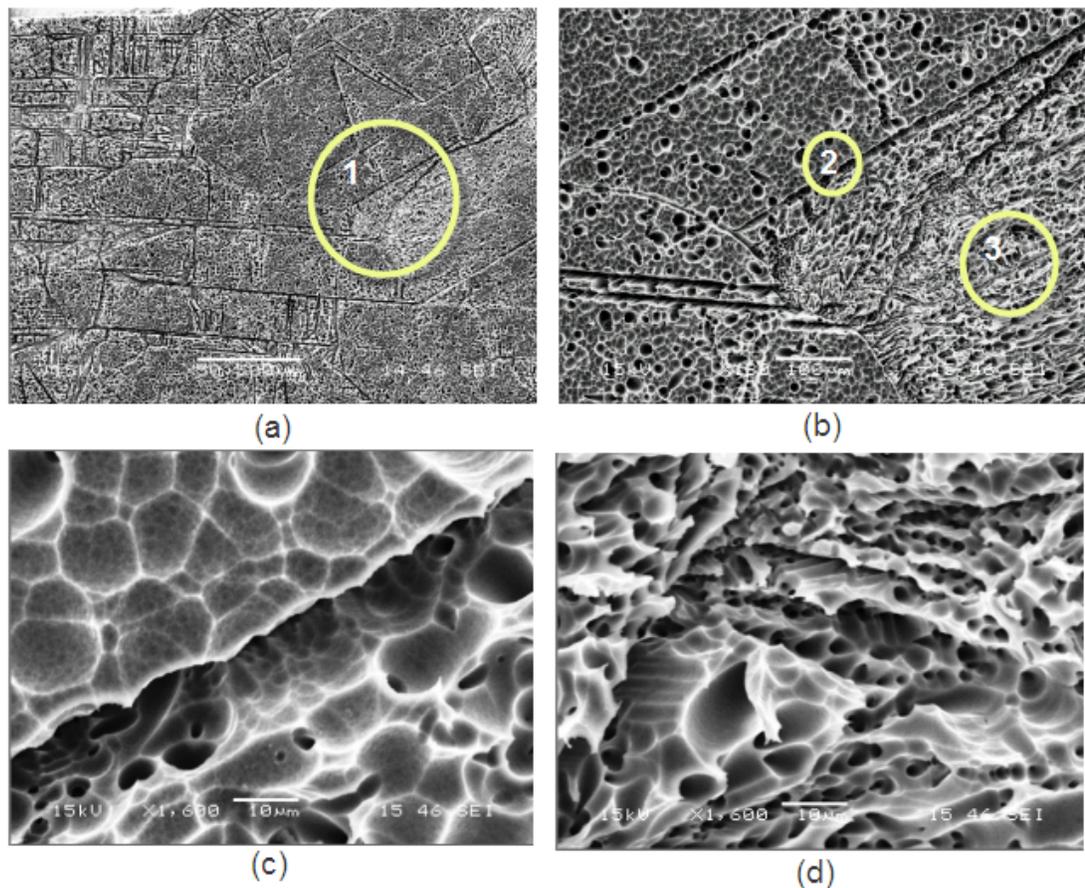


Figura 6.1.11: Micrografía MEB de la superficie de obleas de mc-Si atacadas con $HF : HNO_3 : H_2SO_4$ con concentración 14 : 1 : 5 durante 1 minutos

Las zonas marcadas el círculo 1 en (a) detalla las zonas de alta densidad de defectos.

(c) zona de un límite de grano señalada con el círculo 2 en (b) se puede apreciar la diferencia en la forma de los granos. (d) se amplía la textura de la zona mostrada en el círculo 3 se aprecia la forma de la textura en está región.

En las micrografías mostradas en la Fig.6.1.12 empleando como solución de ataque $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ en concentraciones 14 : 01 : 05 con un tiempo de ataque 2 minutos, se puede observar que la superficie presenta una textura uniforme. En la micrografía (b) se observa el perfil de la textura de la oblea .

En la Fig. 6.2.1 se muestran los espectros de reflectancia media obtenidos para las muestras tratadas con la solución $HF : HNO_3$ con diferentes diluyentes y en concentración 14 : 01 : 05. Comparando los espectros se observa una disminución de la reflectancia media desde un 65 % para la muestra sin textura hasta un 19 % para la muestra atacada, utilizando ácido fosfórico como diluyente y con un tratamiento previo de KOH . Este resultado sugiere que la menor reflectividad media observada se debe, a la mayor

rugosidad de la capa porosa formada por el tratamiento con el ácido fosfórico. Esta morfología proporciona a la superficie un incremento en el atrapamiento de la luz hacia el interior de las porosidades, aumentando la absorbancia.

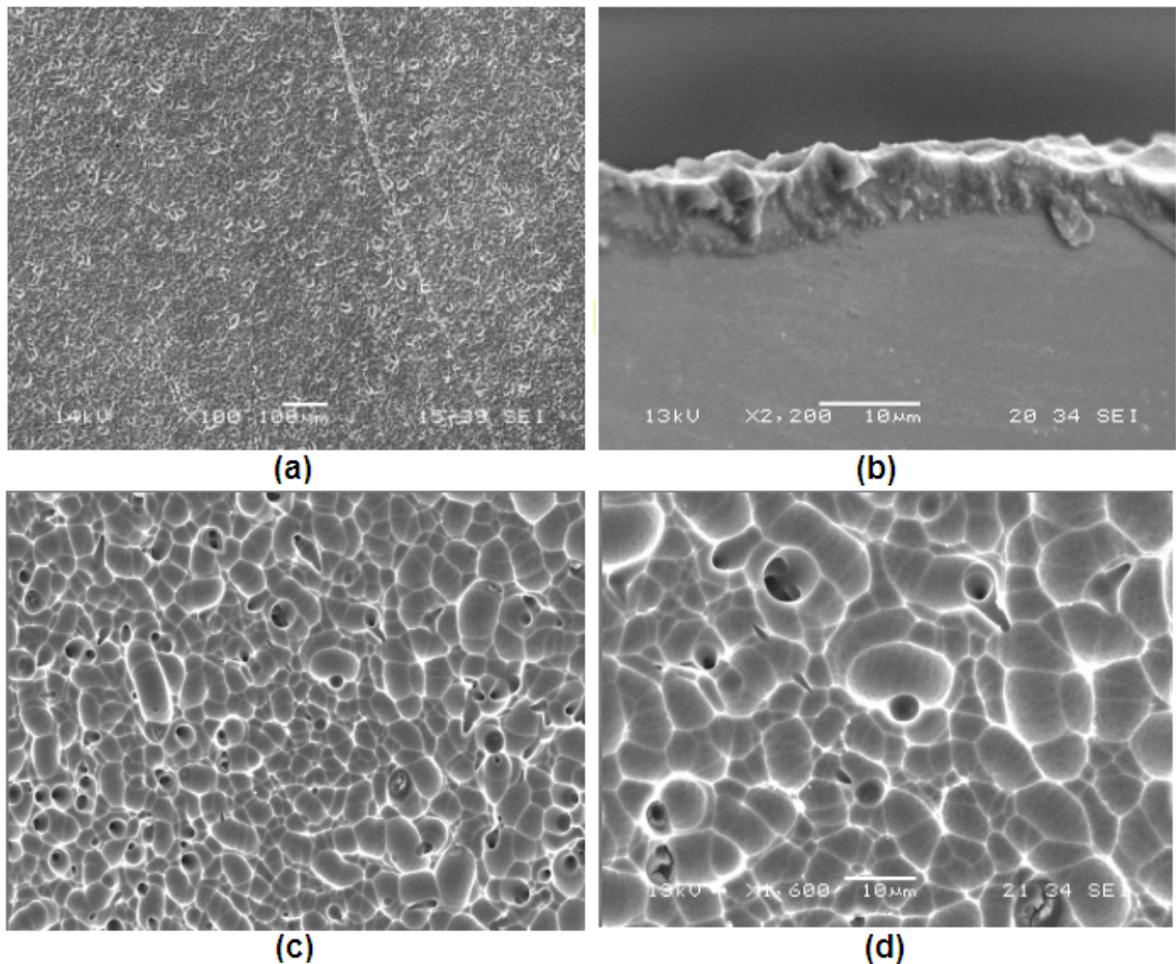


Figura 6.1.12: Micrografía MEB de la textura obtenida usando $HF : HNO_3 : H_3PO_4$, se observan las formas de la textura a diferentes aumentos.

6.2. Caracterización de la texturización láser del mc-Si

Para la realización de la textura con láser las muestras se trataron previamente con una solución alcalina de KOH al 20% a temperatura de $80^\circ C$. En la Fig. 6.2.2 se muestran las micrografías MEB de muestras que han sido tratadas con esta solución

de las mediciones realizadas se observó que aproximadamente unos $10\mu m$ del material son texturizados revelando las fronteras de grano y claramente la forma de los granos en las diferentes orientaciones del cristal como se muestra en (a) y en (b).

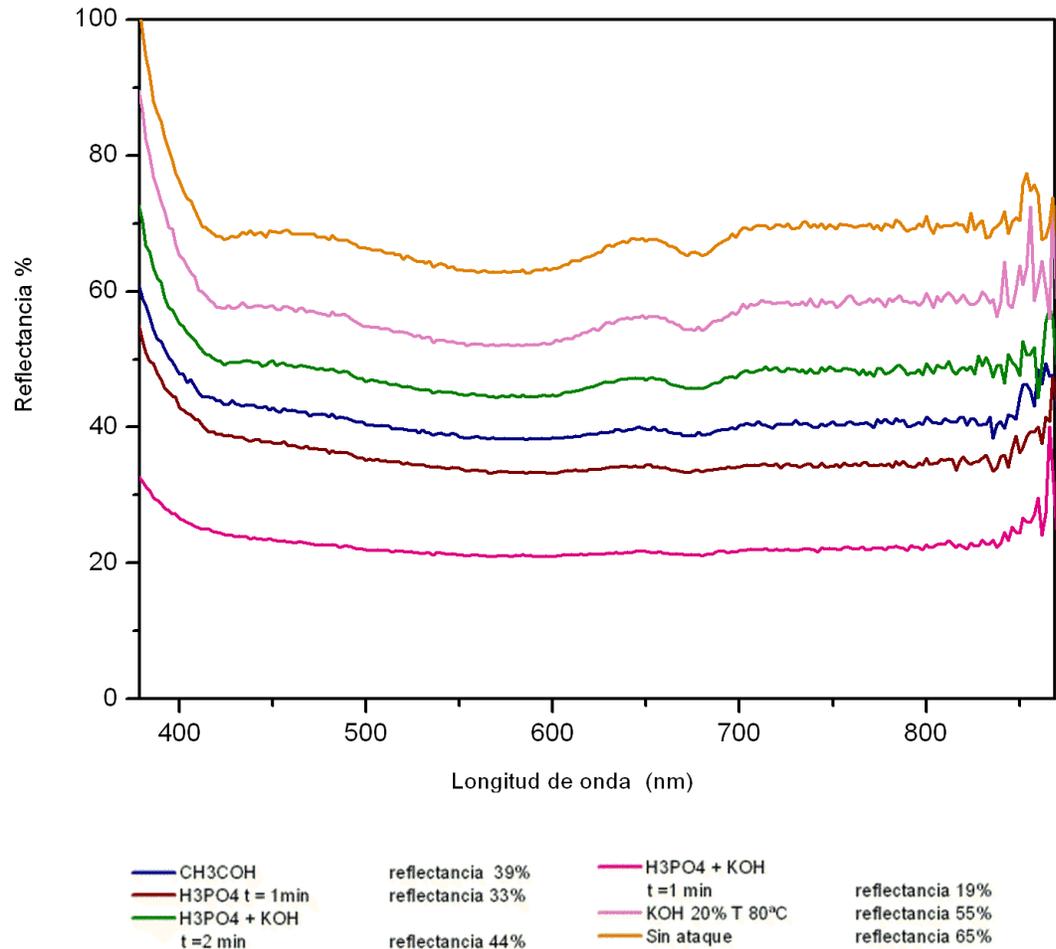


Figura 6.2.1: Reflectancia de obleas de mc-Sicon HF : HNO₃ utilizando diferentes diluyentes y empleando la concentración 14 : 01 : 05

Una ampliación de esta micrografía en la frontera de grano, se muestra en 6.2.2(1), en esta micrografía se observa los granos con diferente morfología en la frontera. De acuerdo a la morfología y parámetros geométricos, se puede determinar la orientación de los planos atacados. En la región superior, (ampliada en (3)) que se asociaría a planos orientados (111), en (2) los planos tienen una orientación (110) , y en (4) la orientación de los planos es (321) de acuerdo a trabajos previos [2].

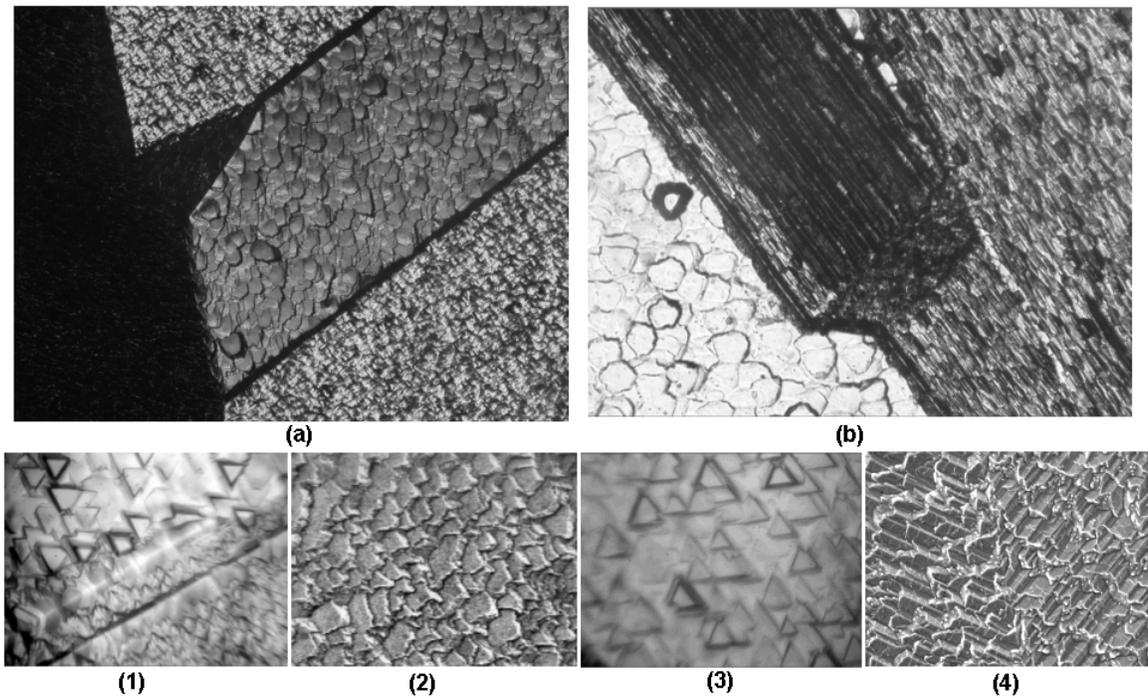


Figura 6.2.2: Micrografía óptica de la superficie de obleas de mc – Si atacadas con una solución alcalina KOH al 20 % a temperatura de 80°C

Estos tratamientos no son los convenientes para el mc-Si debido a que la muestra una vez tratada es brillante y su reflectividad es mayor a la de las muestras tratadas con soluciones isotrópicas. como se puede ver en la Fig. 6.2.1.

Estas muestras fueron sometidas a una tratamiento de texturizado con láser de Nd-Yag de 1064 nm de longitud de onda. El laser se trabajó utilizando desde uno hasta tres pulsos, siguiendo líneas espaciadas de 100 y 200 μ m. Se eligió el espaciado de 100 μ m, con 1 pulso, porque produce un surco de menor profundidad e introduce menos daño a la superficie. En la Fig.6.2.3(a), se muestra la micrografía MEB de los surcos realizados por el láser sobre la muestra, sin el tratamiento de limpieza posterior. En esta micrografía se observan residuos del silicio expulsado y depositado en los bordes, como resultado de la interacción del haz de láser con la superficie tratada. Esto se explica, teniendo en cuenta que después de la absorción de los pulsos láser de alta intensidad, el silicio se calienta, fundiendo la superficie y al solidificarse se distribuye en los bordes. Para mejorar esta superficie, se hace un ataque químico de limpieza, quedando la superficie suave como se puede ver en la (b).

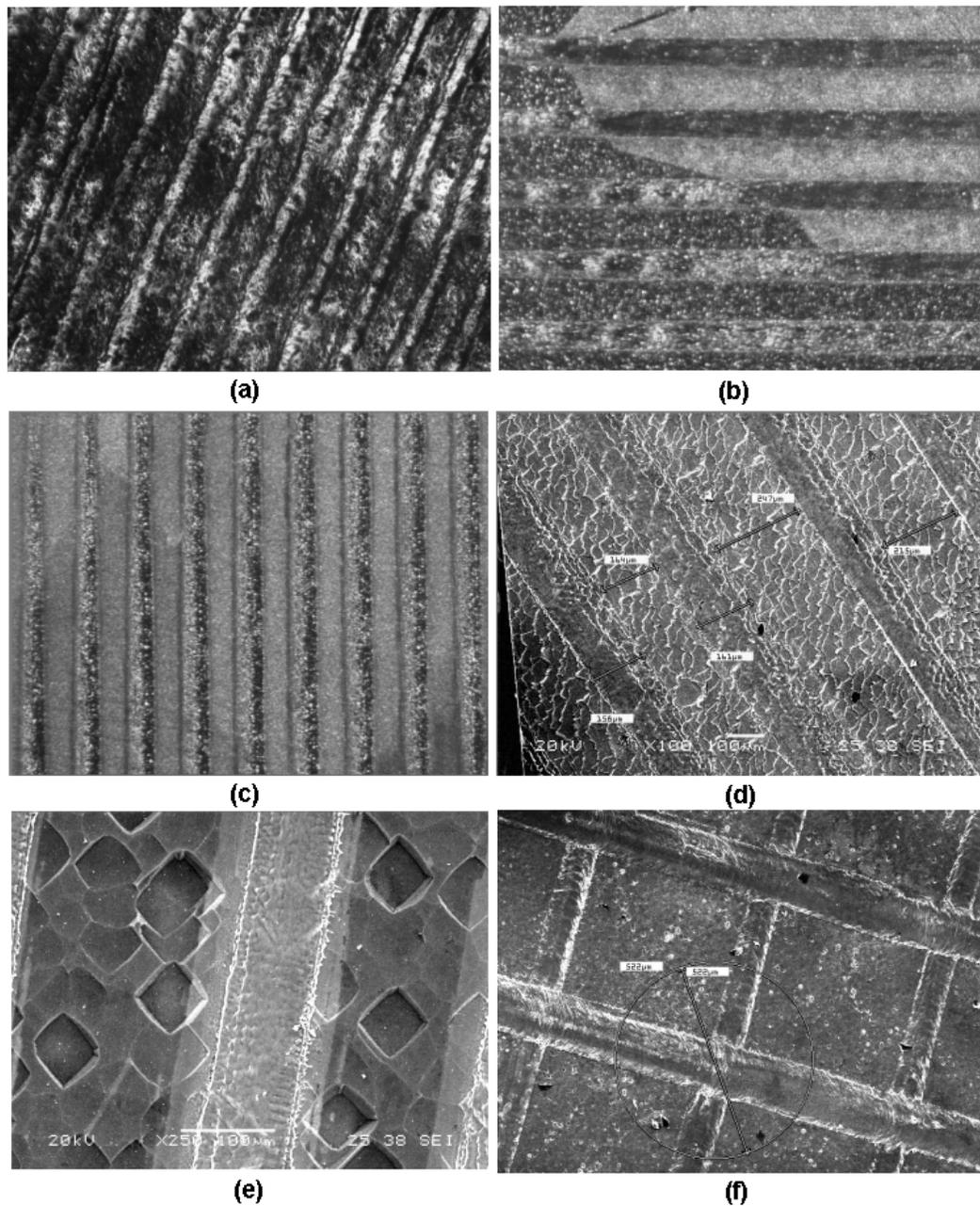


Figura 6.2.3: Surcos trazados con láser de Nd:YAG sobre la superficie de obleas de mc – Si atacadas previamente con una solución alcalina KOH al 20% a temperatura de 80°C

En esta figura se observa que la acción del láser bajo los parámetros seleccionados, no hace un corte muy profundo, produciendo un cambio insignificante en la textura base de la superficie. En la (c), se muestra la micrografía MEB, de una muestra sin tratamiento alcalino, texturizada con el láser y limpieza posterior de la superficie. En esta micrografía

se puede observar, que la superficie no muestra las fronteras de granos. En (b) los surcos del láser atraviesan una frontera de grano. Este hecho demuestra que, el tratamiento con láser lo hace independiente de las fronteras de grano y crea una uniformidad en la superficie. En (e) se ha realizado una ampliación de una región texturizada con el láser, en ella se observa claramente la forma homogénea de la textura del láser. En (f) la superficie fue texturizada formando grillas cuadradas sobre una muestra previamente tratada con el método $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ en proporciones 14 : 01 : 05. Todas las muestras tratadas con el láser se pasaron por el espectrofotómetro UV y los espectros de reflectancia obtenidos se muestran en la Fig.6.2.4.

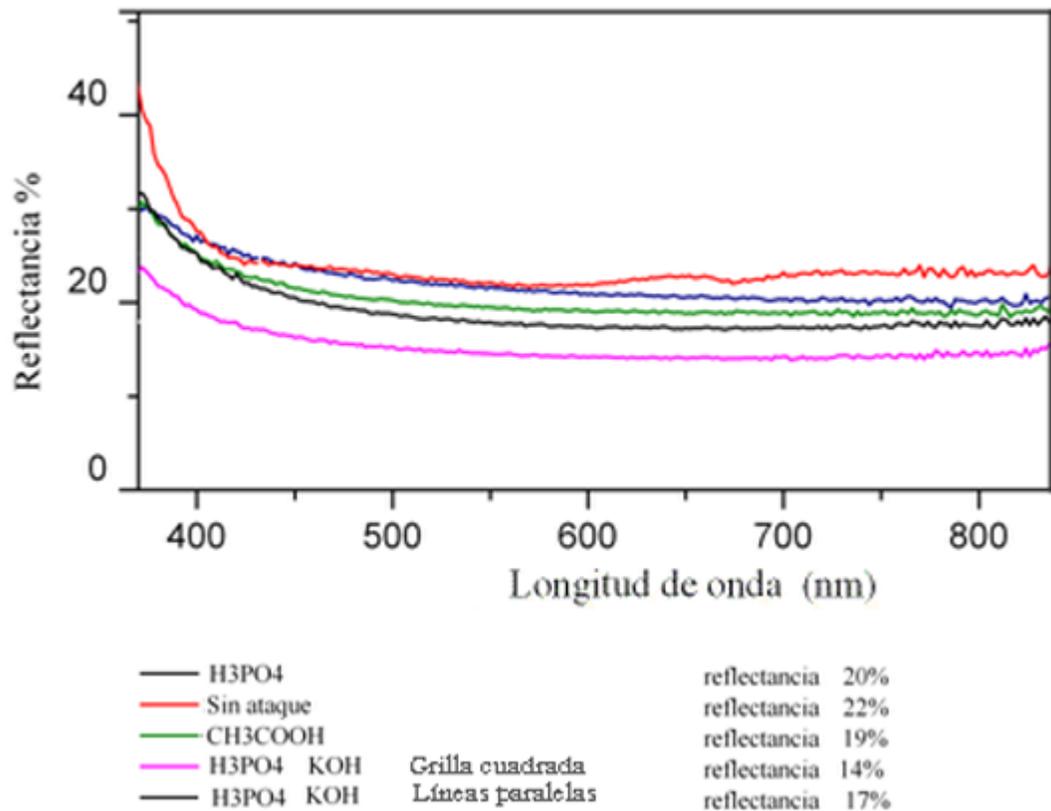


Figura 6.2.4: Reflectancia de obleas de mc-Si texturizadas con láser

En esta figura se puede observar que los espectros de reflectancia media de las muestras texturizadas con láser se reducen desde el 22% hasta el 14%. de estos resultados se puede decir que las condiciones de procesamiento láser influyen de manera significativa en las propiedades ópticas de las muestras con textura láser. La texturización con láser de las obleas de silicio permite la disminución de la reflectancia en comparación con la

reflectancia de las obleas sin textura o texturizadas con el método de solución isotrópica analizado anteriormente. Obleas con textura correspondiente a la grilla tienen menor reflectancia comparadas con las muestras con textura correspondiente a las líneas paralelas bajo las mismas condiciones de procesamiento con el láser refiere. En el caso de ambos tipos de textura con el proceso de láser se observa un aumento de la reflectancia. Los resultados de la reflectancia media entre los dos métodos con la mejor solución de ataque son mostrados en la tabla 6.2.1, se observa que por el método de texturización láser se obtiene una menor reflectancia que con la muestra en donde texturizo con la solución de $HF : HNO_3 : H_3PO_4$.

Muestra	Solución de ataque	Tratamiento	Reflectancia media
1	<i>Sin tratamiento</i>		70 %
2	<i>Sin tratamiento</i>	Con láser	22 %
3	$HF : HNO_3 : H_2PO_4$	Sin láser	25 %
4	$KOH + HF : HNO_3 : H_3PO_4$	Sin láser	19 %
5	$HF : HNO_3 : H_3PO_4$	Con laser lineas	17 %
6	$KOH + HF : HNO_3 : H_3PO_4$	Con láser	14 %

Tabla 6.2.1: Medida de la reflectancia media con y sin textura láser.

6.3. Análisis gráfico de la absorbancia óptica

La absorbancia óptica para las diferentes muestras texturizadas por distintos procedimientos fué calculada a partir de las ecuaciones 2.8, 2.9 y 2.10. De los cálculos desarrollados se realizó el gráfico mostrado en la fig6.3.1

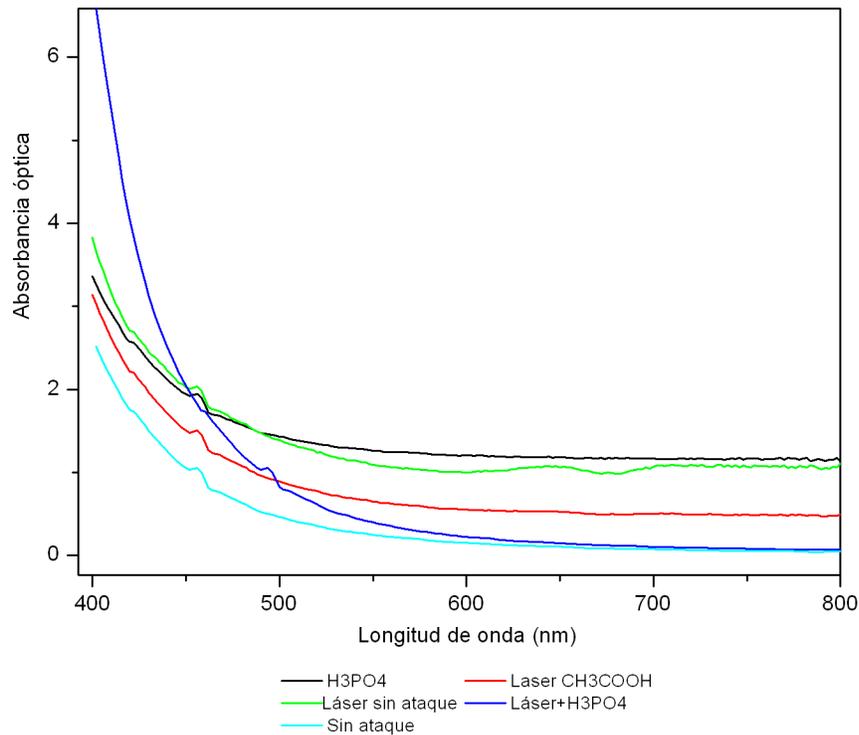


Figura 6.3.1: Absorbancia óptica de muestras con textura láser y con ataque químico

En la gráfica de la figura 6.3.1 se observa que el tratamiento con láser sobre la superficie atacada empleando como diluyente ácido fosfórico H_3PO_4 presenta una mayor absorción frente a las otras muestras, en un rango de longitudes de onda correspondiente al amarillo-naranja del espectro visible. Las muestras que fueron texturizadas usando como diluyente H_3PO_4 con un tratamiento previo de KOH al 20% a temperatura de $80^\circ C$ muestra mejor comportamiento en la absorción de la luz frente a los demás tratamientos y a la muestra sin ataque.

6.4. Análisis Raman

En la Fig. 6.4.1(a) muestra una micrografía de la superficie después del ataque químico con $HF : HNO_3 : H_3PO_4$. En ella se observan tres relieves; a la izquierda en 1, una superficie rugosa debido a la alta temperatura alcanzada al ser texturizada. A la derecha en 2, una superficie más suave debido a la textura del tratamiento químico ya mencionado y en la zona 3 se muestra una región un poco más clara que en 2 pero similar

en textura. En (b) se muestra la variación del ancho del pico raman contra posición en la muestra. En la gráfica se observa que la mayor variación del ancho del pico se encuentra entre -100 y $0 \mu m$, esta zona corresponde con la región que va del centro del surco de grabado dejado por el laser hasta el borde del mismo (-100 a $0 \mu m$). Esta variación del ancho del pico está relacionada con un cambio en la estructura cristalina del silicio, esto indica un mayor desorden de la cristalinidad de esa región. Esto podría ser causado por la deposición de silicio durante el grabado, donde se evapora material con el laser, que luego se condensa cerca del borde del surco. Este borde corresponde a la interfase entre 1 y 2. En la gráfica (c) se muestra la posición de pico raman contra posición sobre la muestra, se observa que el pico se corre para valores menores que 520 cm^{-1} , esta región que vá de -150 a $-50 \mu m$, esto indica que existen esfuerzos de tensión debido a este corrimiento.

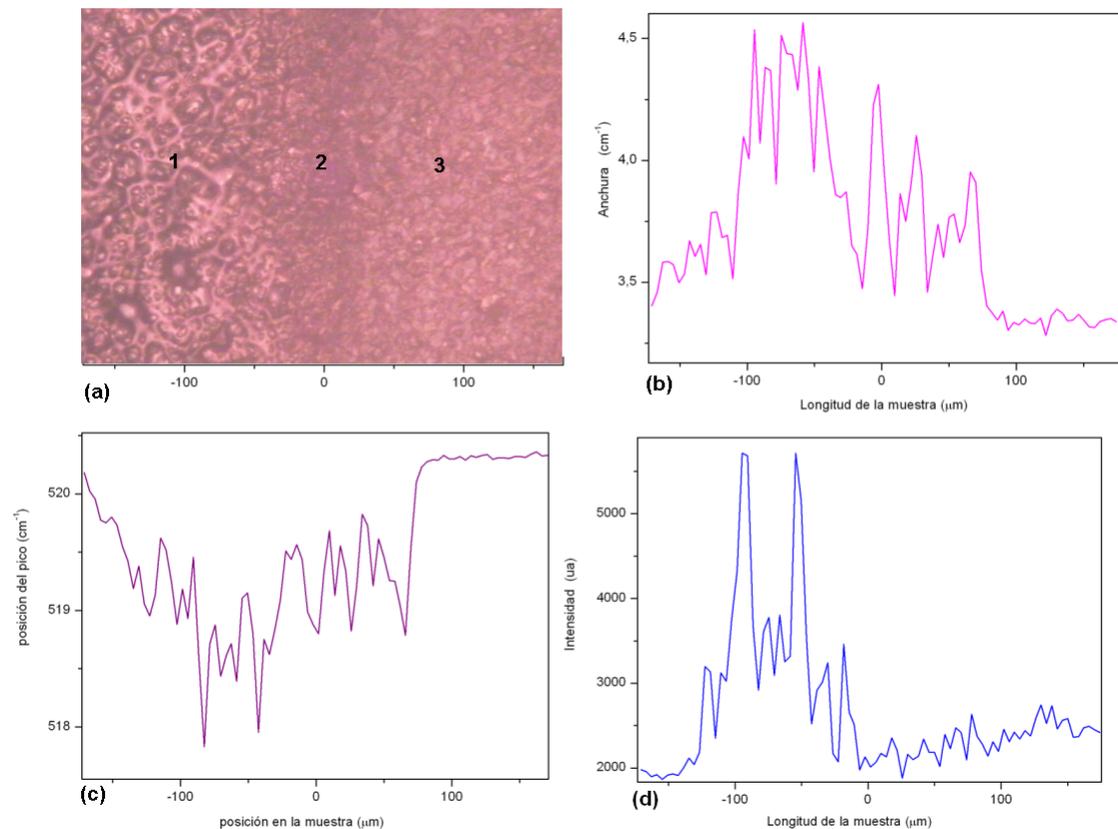
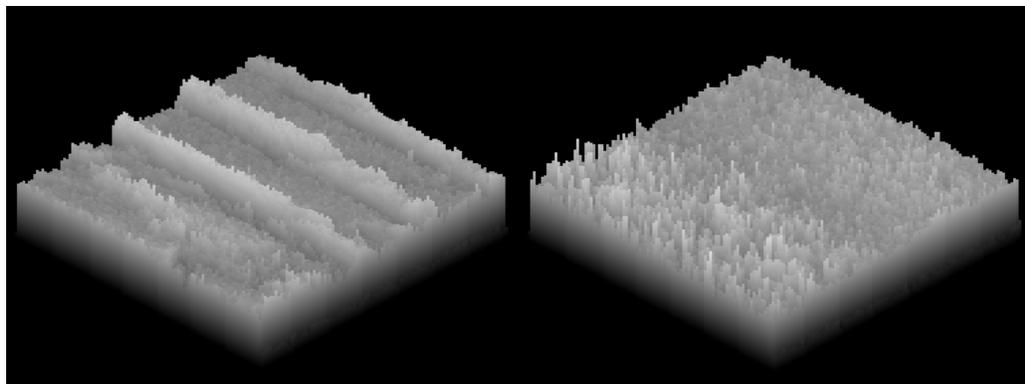


Figura 6.4.1: Análisis Raman de la muestra atacada químicamente con $HF : HNO_3 : H_3PO_4$.

Cabe señalar que la mayor variación se encuentra entre -100 y $-40 \mu m$ que corresponde

exactamente con la zona del borde de la del surco dejado por el laser. En la regio 3 no se muestra un corrimiento significativo en el pico Raman. En (d) se muestra la gráfica de intensidad del pico Raman contra posición en la muestra. Cabe destacar la región comprendida entre -100 y $-40 \mu m$, en ella se observa que el pico Raman tiene un aumento de la intensidad cerca de los $-100 \mu m$, luego disminuye y aumenta nuevamente cerca de $-50 \mu m$. La variación de la intensidad en esta zona que corresponde a puntos cerca de borde del surco como ya se mencionó, indica una zona con presencia de defectos los cuales podrían ser causados por una amorfización del silicio depositado en este borde durante la condensacion.

En la figura 6.4.3 se muestran las micrografías Raman para una muestra tratada con KOH y texturizada con láser a la izquierda y sin textura láser a la derecha. En (a) se observa la micrografía de la superficie a $20x$. En (b) la gráfica de ancho de pico contra posición, en la región 1 se observa que el ancho del pico se mantiene aproximadamente constante, en las zonas marcadas con 2 el ancho del pico aumenta mostrando un mayor desorden en la estructura del material, esto es provocado por la amorfización del silicio que es depositado en los bordes del surco hecho por el láser al momento de evaporar el material, esto se puede comprobar al observar una muestra en 3D del surco tal como se muestra en la fig. 6.4.2 (a) donde se observa la región en la que se acumula el silicio depositado que no se eliminan con la limpieza posterior realizada a la muestra. La zona 4 mantiene la misma estructura que en 1.



(a) Muestra con textura láser (b) Muestra atacada usando diluyente H_3PO_4

Figura 6.4.2: Imagen en 3D de muestras en las que se aplico textura láser y textura con solución alcalina

En la Fig.6.4.3 (c) se observa una mayor intensidad del pico raman en la zona 1 que

en la zona 3, en las regiones marcadas con 2 el pico disminuye notablemente indicando que el grado de cristalinidad disminuye debida a que se presenta un daño en el material en esa región mostrando nuevamente la amorfización del silicio

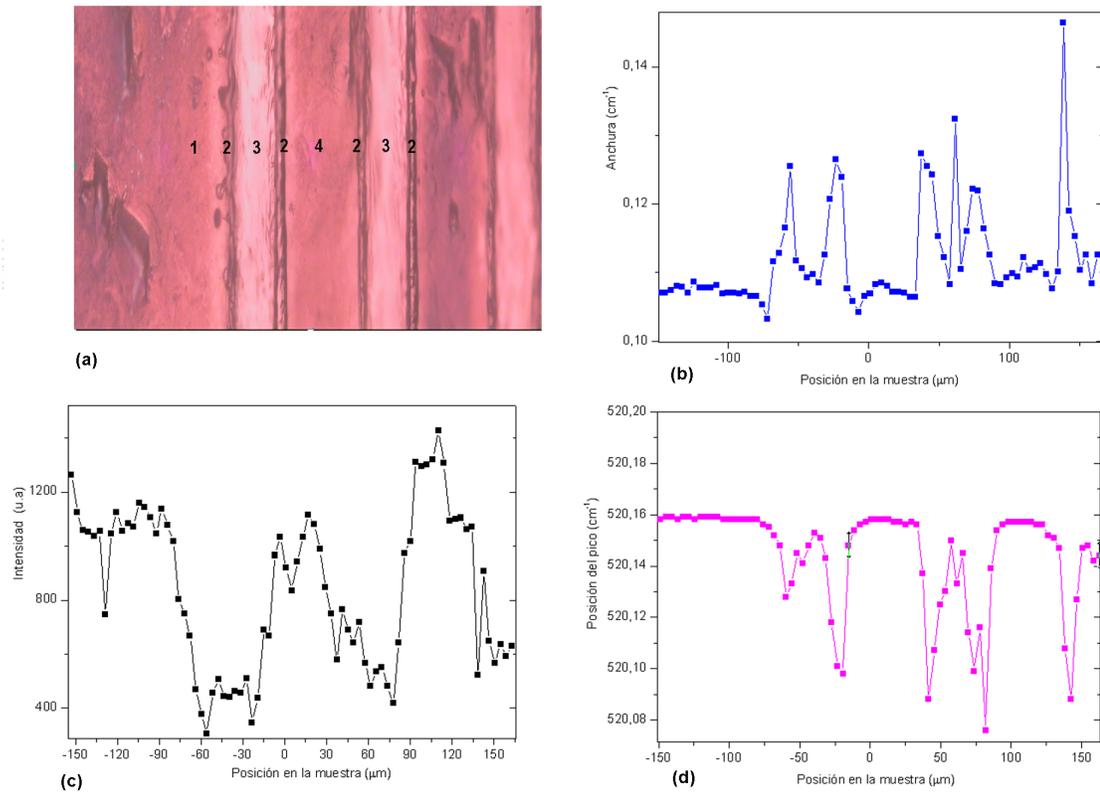


Figura 6.4.3: Análisis Raman de la muestra atacada químicamente con $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ y posteriormente texturizada con láser

En la Fig.6.4.3(d) se pueden observar los corrimientos de los picos raman para las diferentes regiones, el pico se corre a valores menores de $520.17 cm^{-1}$ que es el valor de calibración, en las zonas marcadas marcadas con 2, este corrimiento en el pico indica que existen esfuerzos por tensión en esa zona, observamos que el comportamiento del pico en las zonas 1 , 3 y 4 es aproximadamente igual y se aprecia un corrimiento de $0.01cm^{-1}$ lo que indica que en estas zonas no se crean tensiones ni compresiones.

Bibliografía

- [1] E. Ehret, V. Allais, J. P. Vallard, A. Laugie, “INFLUENCE OF EXTENDED DEFECTS AND NATIVE IMPURITIES ON EXTERNAL GETTERING IN POLYCRYSTALLINE SILICON”. Materials Science and Engineering B34 (1995) 210-215
- [2] J.D.Hylton, LIGHT COUPLING AND LIGHT TRAPPING IN ALKALINE ETCHED MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS FOR SOLAR CELLS, Tesis doctoral, Universidad de Utrecht, Noruega, Abril, 2006

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo se presentan dos métodos de texturización de la superficie de silicio multicristalino (mc-Si), con el objeto de estudiar el método que hace una mayor reducción de la reflectancia. De los resultados analizados mediante el microscopio electrónico de barrido, se concluye que ambos métodos alcanzan a conseguir una superficie que la hace independiente de las fronteras de grano. La absorción de luz, la aparición de defectos, el acabado superficial y las características de textura de la superficie, están relacionados con el control de las rapidezces de ataque, el tiempo de tratamiento y la solución de ataque. El ácido fosfórico (H_3PO_4) como diluyente, ataca con mayor profundidad la superficie, produciendo una textura porosa, mostrando la menor reflectividad en los dos métodos. Un 19% en el tratamiento isotrópico y un 14% con textura láser cuando se le realiza un tratamiento previo con KOH al 20%

En la texturización con láser se obtiene una mejora en la disminución de la reflectividad en todos los casos y mucho mayor cuando la muestra ha sido texturizada previamente con soluciones acidas. Esto indica que el procedimiento de doble texturización que comprende ataque químico y láser, propone una alternativa para reemplazar las películas antireflectivas y un aumento en la absorbancia del silicio multicristalino.

Las muestras analizadas a partir de la espectroscopía micro-Raman a fin de elegir la mejor técnica de ataque para mc-Si muestran zonas de tensión residual comparativamente bajas en las zonas entre los bordes de las líneas de la textura láser. En las regiones donde se deposita el silicio removido durante la textura se encuentran hay esfuerzos por tensión debido a la amorfización del silicio en estas regiones. Las amplitudes del pico Raman nos indican que la calidad del cristal es baja alrededor de los bordes dejados por el láser y en las zonas que se presentan algunos defectos. Estos resultados podrían ser no

convenientes para la eficiencia de las células solares fabricadas a partir de mc-Si tratado mediante este proceso. Además de acuerdo con el análisis de la absorbancia óptica y a pesar de que la reflectancia de las muestras texturizadas con láser es menor la absorbancia de estas muestras en el rango del visible es menor comparada con muestras texturizadas empleando como solución de ataque $HF : HNO_3 : H_3PO_4$ en proporciones 14 : 01 : 05