

CARACTERIZACIÓN DE SILICIO MULTICRISTALINO MEDIANTE TÉCNICAS
ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y LBIC

PRESENTADO POR EL ESTUDIANTE:

JUAN MANUEL DOMÍNGUEZ MEZA

UNIVERSIDAD DEL NORTE
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BARRANQUILLA
FEBRERO DE 2012

CARACTERIZACIÓN DE SILICIO MULTICRISTALINO MEDIANTE TÉCNICAS
ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y LBIC

JUAN MANUEL DOMÍNGUEZ MEZA

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO
PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAGISTER EN FÍSICA APLICADA

DIRECTOR:

DR. JULIO MASS VARELA

UNIVERSIDAD DEL NORTE
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BARRANQUILLA
FEBRERO DE 2012

RESUMEN

En este trabajo se investiga la influencia de diferentes tratamientos sobre la superficie de silicio multicristalino (m-Si) tipo p, para la revelación de fronteras de grano y defectos intragrano. La selección del mejor tratamiento de la superficie se hizo en base a la caracterización mediante las técnicas de microscopía óptica y LBIC (laser beam induced current). Para esta selección, las obleas de m-Si primero fueron cortadas en pedazos de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ y posteriormente atacadas mediante diferentes tratamientos superficiales. Se analizaron tanto muestras pulidas mecánicamente, así como muestras atacadas químicamente. Posteriormente todas las muestras fueron metalizadas con oro en ambas caras mediante pulverización catódica, variando el tiempo de deposición, hasta conseguir espesores de capa optimizados para hacer mapeo LBIC, sin necesidad de una unión p-n. Se analizaron eléctricamente estas metalizaciones mediante curvas corriente-voltaje, capacitancia-voltaje, conductancia-voltaje, capacitancia-frecuencia y conductancia frecuencia a las muestras de mejor respuesta LBIC. Finalmente, se seleccionó la muestra metalizada cuyo tratamiento superficial presenta mejor respuesta LBIC. Los resultados de los mapas LBIC y el análisis eléctrico se discuten en este trabajo.

DEDICATORIA.

Quiero dedicarle este trabajo a Dios que me ha dado la vida y fortaleza para terminar este proyecto de investigación, a mis padres por estar ahí cuando más los necesité; en especial a mi madre por su ayuda y constante cooperación, a la memoria de mi padre, a mi esposa y a mis hijos que me han apoyado en todos estos momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos al grupo de Física Aplicada de la Universidad Nacional y al grupo Gds Optronlab de la Universidad de Valladolid por el apoyo en el desarrollo experimental y a la Universidad del Norte por el apoyo financiero para la realización de este trabajo, en especial al laboratorio de procesamiento de materiales de ingeniería mecánica y al laboratorio de aguas por su valiosa colaboración.

TABLA DE CONTENIDO.

Resumen	3
Tabla de Contenido.	6
Índice de Gráficas.	8
Índice de Tablas	10
Capitulo 1. Introducción	11
1.1 Introducción	11
Capitulo 2: Contacto Metal Semiconductor	16
2.1 Bandas de Energía en un Metal y un Semiconductor	16
2.2 Contacto Metal Semiconductor	17
2.3 Contacto Metal Semiconductor Bajo un Campo Eléctrico Externo.	18
2.3 Barrera Shottky	22
2.4 Contacto Óhmico	22
2.5 Características Capacitancia-Voltaje en un Dispositivo M.O.S. Ideal.	23
2.6 Teoría de Mott.	24
Referencias del Capitulo 2	25
Capitulo 3: Células Solares Basadas en Silicio	26
3.1 Semiconductores de Silicio	26
3.1.1 Silicio Monocristalino	27
3.1.2 Silicio Multicristalino	28
3.2 Celda Fotovoltaica	29
3.2.1 Teoría Básica de las Celdas Solares	30
3.3 Inconvenientes de las Celulas Solares a Base de Si Multicristalino	35
3.4 Fundamentos teóricos del LBIC	36
Referencias del Capitulo 3.	39
Capitulo 4: Los Contactos Metálicos en la Superficie del Silicio Multicristalino y Su Influencia en las Propiedades Eléctricas	40
4.1 Características de la Superficie de un Semiconductor.	40
4.2 Películas Metálicas en Semiconductores, Contactos Rectificantes y Óhmicos	41
4.3 Inconvenientes de los Contactos Metálicos.	45
4.4 Contactos Metálicos y LBIC.	46
4.5 Análisis de Curvas I-V, C-V, C-f.	49
Referencias del Capitulo 4.	50

Capitulo 5: Método Experimental	52
5.1 Ataques Químicos al Silicio	52
5.1.1 Oxido Nativo	54
5.1.2 Soluciones a Base de HF	55
5.1.3 Soluciones Alcalinas	55
5.2.1 El Proceso de Sputtering.	56
5.3. Microscopio Óptico.	58
5.4. Corriente Inducida por Haz Laser (LBIC)	59
5.1 Procesamiento de las Muestras.	61
Referencias Del Capitulo 5.	64
Capitulo 6: Caracterización del Silicio Multicristalino y Discusión de los Resultados	65
6.1 Caracterización Óptica de las Muestras.	65
6.2 Caracterizacion Electrica.	69
6.2.1 Caracterización Por LBIC.	69
6.2.2 Curvas Voltaje Corriente.	73
6.2.3 Curvas Capacitancia Voltaje.	75
Referencias del Capitulo 6.	80
Capitulo 7: Conclusiones	82
Recomendaciones.	83

ÍNDICE DE GRAFICAS.

Figura 2.1. Bandas de energía para un metal y un semiconductor tipo n.	16
Figura 2.2. Unión metal semiconductor (MS) para un semiconductor tipo n y p.	18
Figura 2.3. Unión de la juntura metal semiconductor tipo n y p bajo polarización	19
Figura 2.4. Distribución de carga y campo eléctrico en un contacto MS.	19
Figura 2.5. Curva característica de un contacto rectificante y óhmico.	23
Figura 2.5. Curvas C-V característica de un dispositivo M.O.S.	24
Figura 3.1. Alotropías del silicio.	27
Figura 3.2. Enlaces del silicio.	27
Figura 3.3 Estructura FCC del silicio.	28
Figura 3.4. Oblea de silicio policristalino sin ningun tratamiento superferricial	29
Figura 3.5. Esquema de una celda solar.	30
Figura 3.6. Curva del diodo de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación.	32
Figura 3.7. Circuito equivalente de una celda solar ideal.	33
Figura 3.8 Curva I-P-V característica para una celda solar.	34
Figura 3.9 Generación de portadores cerca de una frontera de grano.	37
Figura 4.1. Valores calculados y experimentales de resistencias especificas.	44
Figura 4.2. Contraste LBIC. Las líneas oscuras indican centros de recombinación.	47
Figura 4.3. Difusión de fosforo hacia las fronteras de grano.	47
Figura 4.4. Micrografía de luz reflejada (a), mapeo LBIC.	48
Figura 4.5. Curva C-V de un sustrato de silicio de baja resistencia.	49
Figura 5.1. Esquema de los ataques Isotrópico y Anisotrópico.	53
Figura 5.2. Proceso de Sputtering, extracción de iones.	58
Figura 5.3. Equipo de pulverización catódica.	58
Figura 5.4 Microscopio óptico de reflexión.	59
Figura 5.5. Esquema de LBIC.	60

Figura 5.6. Micro- amperímetro usado en la caracterización	61
Figura 6.1. Silicio multicristalino sin ningún ataque químico.	65
Figura 6.2. Superficies del silicio despues del pulidos mecanico y quimico.	66
Figura 6.3. Ataque Secco con pulido mecanico y pulido quimico.	67
Figura 6.4. Grabado químico con previo pulido quimico y sin pulido químico.	68
Figura 6.5. Ataque quimico mediante KOH.	69
Figura 6.6 barrido LBIC de muestras tratadas con pulido químico.	70
Figura 6.7. Contraste LBIC para muestras con pulido mecánico.	70
Figura 6.8. Imagen LBIC de la muestra con grabado químico.	71
Figura 6.9. Primeros LBIC en la muestras de KOH.	71
Figura 6.10. Barrido LBIC para muestras (KOH) con metalizaciones optimizadas.	72
Figura 6.11. Grafica corriente voltaje de las muestras atacadas químicamente.	74
Figura 6.12. Curva de voltaje corriente de la muestra A.	75
Figura 6.13. Grafica de corriente en función del voltaje.	76
Figura 6.14. Curvas conductancia voltaje.	77
Figura 6.15. Curvas de capacitancia contra voltaje.	78
Figura 6.16. Curvas de capacitancia contra frecuencia.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Altura de barrera para algunos metales con semiconductores.....	42
Tabla 4.2. Altura de barrera y temperatura de procesamiento de silisuros.....	43
Tabla 4.3 .Tratamientos térmicos usados para formar contactos óhmicos.....	45
Tabla 5.1. Ataques superficiales realizados sobre silicio multicristalino.....	62

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado a nivel mundial un renovado interés en el desarrollo de las denominadas fuentes alternativas de generación de energía. Los cambios climáticos, la escasez de combustibles fósiles, el creciente consumo de energía en el mundo y la preocupación por preservar el medio ambiente hacen de las energías renovables la mejor alternativa de remplazo a las fuentes de energía convencionales. Afortunadamente, la naturaleza ofrece una gran variedad de opciones energéticas, entre las que destacan, las que se derivan en forma directa de la energía solar (radiación) o indirecta (vientos, olas, corrientes de agua, biomasa). Entre las energías renovables, la energía solar ocupa un lugar importante manifestado por el desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos (PV) en países como Alemania, Japón, Estados Unidos y España. El nombre de fotovoltaico se deriva del conocido *efecto fotovoltaico* mediante el cual se puede convertir la energía que transporta la radiación electromagnética en energía eléctrica por medio de un material semiconductor. Las celdas solares son sin duda el más importante tipo de dispositivo para producir tal conversión y las que han tenido mayores progresos en su eficiencia.

La industria fotovoltaica (PV), está creciendo a unas tasas anuales mayores del 40%, a pesar de que el costo de la electricidad generada por sistemas fotovoltaicos se ha reducido en un 5% por año durante los últimos 15 años [1]. Una reducción drástica de los costos de producción podrían convertir a este tipo de energía en una fuente masiva de electricidad a nivel mundial [2]. La influencia de la industria fotovoltaica en el mercado energético es menor del 1% comparadas con las fuentes convencionales de energía, aunque las células fotovoltaicas de mayor eficiencia (concentradores multicapas) en la actualidad alcanzan valores del 42.3%, el costo de producción es muy alto, tanto así que más de la mitad de las células fotovoltaicas del mercado (el 55% de éstas) se fabrican con obleas de silicio multicristalino debido a su menor costo, aunque su eficiencia –sea del 20% en laboratorios y del 14% en celdas comerciales[3]. El silicio cristalino, también es usado en la industria fotovoltaica, pero éste solo se restringe a dispositivos de alto

presupuesto (eficiencia del 25%). Las técnicas de crecimiento relativamente económicas del silicio multicristalino han facilitado el rápido desarrollo de la industria fotovoltaica y al mismo tiempo sus imperfecciones intrínsecas han creado un área de investigación para los científicos e ingenieros de materiales.

El Silicio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre después del oxígeno, (arena y cuarzo son dos de las formas más comunes) y a la vez, es el semiconductor más estudiado por la comunidad científica y la Industria fotovoltaica en general. El silicio en cada una de sus fases (cristalina, policristalina y amorfa) presenta diferentes aplicaciones; se usa como elemento activo en circuitos integrados, dispositivos fotoeléctricos, térmicos, electroluminiscentes, etc. En aplicaciones fotovoltaicas, este material aparece como celda a partir de 1941, pero en 1954 fue instrumentado a celdas como fuente de potencia, marcando una evolución considerable por ser la primera estructura fotovoltaica que lograba convertir luz en electricidad con una eficiencia razonable del 6% obtenido por RCA y Bell Telephone Laboratories [4,5].

El lugar importante que ocupa el silicio multicristalino en la creciente industria PV se debe a la simplicidad y la versatilidad de la técnica de fundición, que puede aceptar materia prima de silicio rechazado por la industria de la microelectrónica. Éste, ha demostrado su buena calidad electrónica comparable al silicio monocristalino, pues las obleas crecidas por la técnica Czochralski son de aproximadamente un 50% más costosas que las de silicio multicristalino y además éstas se degradan en condiciones de trabajo como celda solar, tanto así, que esta degradación influye en la disminución del tiempo de vida de los portadores a niveles más bajos que los de mc-Si [6]. Teniendo en cuenta que la tecnología actual de células solares está aún en desarrollo, es importante tener en cuenta la calidad del m-Si para el diseño del dispositivo y el rendimiento del mismo.

A pesar del bajo costo de silicio multicristalino en la Industria PV, éste presenta una baja eficiencia debido a la gran cantidad de defectos internos y de superficie que presenta desde su fabricación. Estos defectos se manifiestan como irregularidades en los parámetros de las celdas PV basadas en Si multicristalino, tales como la no homogeneidad en el espesor, la longitud de difusión de los portadores, la reflectividad de la superficie, la recombinación en las fronteras de grano, las deficiencias en los contactos

colectores de la fotocorriente y las propiedades de la unión p-n, los que sin duda afectan la eficiencia final del dispositivo [2].

Teniendo en cuenta las razones expuestas en la literatura [7], en esta investigación surge el siguiente interrogante: ¿Es posible conseguir una mejora en el tratamiento de la superficie del silicio multicristalino tipo p, para el estudio eléctrico y óptico, de los defectos que influyen en el desempeño de este material como celda PV?

En el presente estudio se pretende revisar las propiedades superficiales de la oblea de silicio multicristalino. Básicamente, se trata de revelar sus defectos en la superficie, registrar bajo qué condiciones se realiza un mejor contacto eléctrico, ya sea a través de una unión Schottky u Óhmica, que permita verificar cuál de estos contactos es el más adecuado cuando se pretende realizar un estudio LBIC (Corriente inducida por un haz de luz láser) sin necesidad de la unión p-n en la oblea. Para la consecución de lo anterior se hará un tratamiento químico de la superficie con ácidos y alcalinos en busca del tratamiento químico con las mejores características para el revelado de defectos superficiales y/o las mejores condiciones para depositar contactos de oro sobre su superficie para un posterior estudio de defectos mediante la técnica LBIC y las curvas I-V, C-V, G-V, C-f y G-f sobre las muestras con mejor desempeño.

Para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo y describir los resultados del mismo, se presenta esta investigación estructurada en 7 capítulos: el primer capítulo presenta una introducción acerca del estado actual de la generación fotovoltaica con celdas de silicio. El segundo capítulo presenta una breve recopilación de las propiedades físicas de los contactos metal semiconductor, también hace referencia a las características de corriente voltaje en dicho contacto. El tercer capítulo está dividido en dos secciones, una referente a las propiedades físicas de las celdas solares y otra referente a las fases del silicio. En el cuarto capítulo se hace una revisión bibliográfica acerca del uso de los procesos térmicos en la fabricación de contactos metal semiconductor de tipo óhmico y rectificante, de los inconvenientes relacionados con la fabricación de la interfaz metal semiconductor y además se describen resultados de investigaciones sobre silicio multicristalino realizados con la técnica LBIC. El quinto capítulo presenta la metodología usada para el desarrollo de la etapa experimental. En el sexto capítulo se muestran los resultados de los diferentes procesos ataque químico, del

escaneo LBIC y las curvas corriente-voltaje, capacitancia-voltaje y conductancia voltaje, de las muestras con mejor comportamiento LBIC. Además se hace una discusión de estos resultados. El séptimo capítulo presenta las conclusiones del estudio realizado al silicio multicristalino sometido a los diferentes ataques químicos y estudios eléctricos.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 1.

- [1] Panek, P.; Lipinski, M.; Dutkiewicz, J., "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells", *Journal of Materials Science*, vol. 40, issue 6, pp. 1459-1463, 2005.
- [2] Yuang-Tung Cheng, and all. "Efficiency improved by acid texturization for multicrystalline silicon solar cells", *Original Research Article Solar Energy*, Volume 85, Issue 1, January 2011, Pages 87-94.
- [3] *Photon International*, 176 (March 2009).
- [4] G. L. Pearson, 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, PV founders award luncheon (1985).
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 25, 676 (1954).
- [6] J.H.Reiss, R. King, and K. W. Mitchell. "Characterization of diffusion length degradation in Czochralski silicon solar cells". *Appl. Phys. Lett.* 68, 3302 (1996).
- [7] El Ghitani H, Pasquinelli M, Martinuzzi S. "Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells". *J Phys. III* 1993; 3:1941–6.

CAPITULO 2: CONTACTO METAL SEMICONDUCTOR

El estudio de las uniones entre un metal y un semiconductor, presentan una gran relevancia, puesto que son un componente básico de cualquier dispositivo electrónico y en general de los circuitos integrados. Para medir las propiedades eléctricas de un semiconductor, es necesario conectar el mismo a los aparatos de medida por medio de este tipo de contactos. El contacto formado puede ser de tipo óhmico, permitiendo el paso de corriente del metal al semiconductor y viceversa, o de tipo rectificador, contacto Schottky que permite el paso de corriente en sentido único.

2.1. BANDAS DE ENERGÍA EN UN METAL Y UN SEMICONDUCTOR

Los metales son materiales en los cuales la banda ocupada más alta está llena a la mitad de electrones, de tal forma que el nivel de Fermi (E_F) se encuentra ubicado en la parte media de una banda permitida, siendo muy elevada la densidad de electrones y por lo tanto existen estados no ocupados disponibles que permiten a una gran cantidad de electrones que participen en la conducción. El diagrama de banda para el metal se puede observar en la Fig. 2.1, donde se observa el nivel de Fermi (E_F) y la función trabajo, $q\phi_m$, siendo esta última la energía necesaria para llevar a un electrón al nivel de vacío (E_0), por lo que se puede determinar mediante la diferencia entre E_0 y E_F .

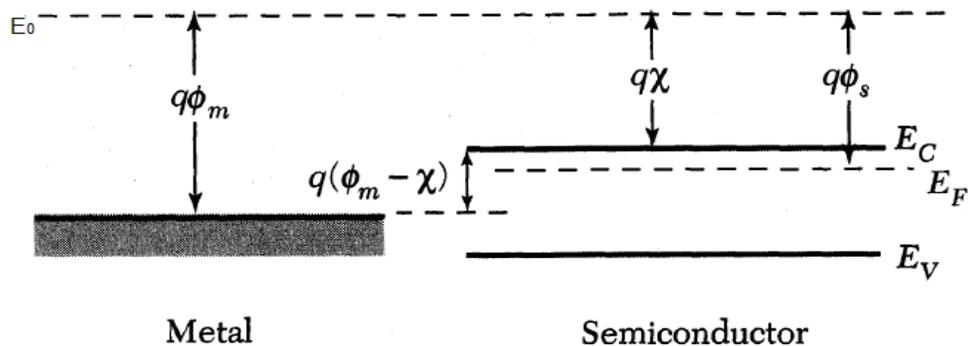


Figura 2.1. Bandas de energía para un metal y un semiconductor tipo n.

2.2. CONTACTO METAL SEMICONDUCTOR

En condiciones ideales cuando un metal perfecto hace contacto con un semiconductor ideal, el nivel de Fermi de los dos materiales toman un mismo valor, alineándose y creando una barrera de potencial en la interfaz metal semiconductor debido al movimiento de cargas [1]. En la Fig. 2.2, se muestra la unión metal semiconductor para un semiconductor tipo n (de manera similar se puede demostrar para tipo p), donde $\Phi_m > \Phi_s$, al entrar en contacto el metal y el semiconductor tipo n, se produce un movimiento de cargas desde el material de menor función trabajo hacia el otro, de esta forma el nivel de Fermi disminuye en el semiconductor una cantidad igual a la diferencia entre las dos funciones trabajo. Esta transferencia de electrones se da hasta que se alcanza el *Equilibrio Termodinámico* (esto es cuando el sistema se encuentra en equilibrio térmico, mecánico, radiativo y químico), creándose un potencial de contacto, V_c , entre el metal y el semiconductor, este potencial es la diferencia entre la función trabajo del metal y el semiconductor, el potencial de contacto tiene la forma:

$$V_c = q\Phi_m - q(X+V_n) = q\Phi_m - q\Phi_s \quad (2.1)$$

La altura de barrera ($q\Phi_{Bn}$) creada en la interfaz metal semiconductor se define como la diferencia entre la función trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor [1], los cuales se pueden expresar como:

$$q\Phi_{Bn} = q\Phi_m - q \quad (2.2)$$

para un semiconductor tipo n con $\Phi_m > \Phi_s$, la altura de barrera toma la forma:

$$q\Phi_{Bp} = E_g - (q\Phi_m - q) \quad (2.3)$$

Donde, E_g es la energía de la banda prohibida.

En general, la conducción a través de un contacto metal semiconductor puede estar dada por tres fenómenos de conducción; la *difusión de los portadores* del semiconductor al metal, la *emisión termiónica* de los portadores través de la barrera y la *conducción por tunelamiento cuántico* a través de la barrera de potencial. En una unión dada la

conducción se puede ser una combinación de los tres fenómenos, pero uno de ellos predomina sobre los otros.

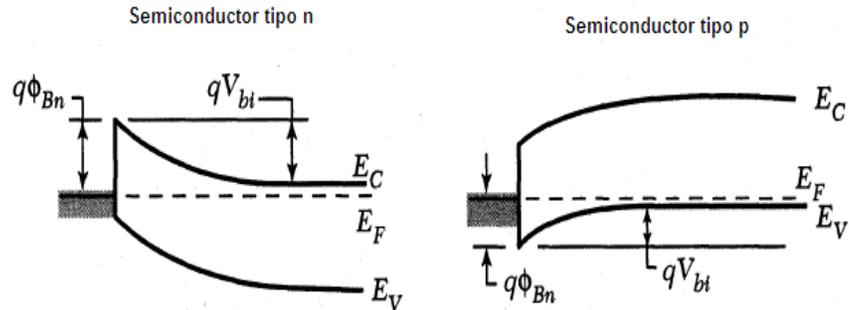


Figura 2.2. Unión metal semiconductor para un semiconductor tipo n (a) y p (b), para el caso en el que $\Phi_m > \Phi_s$.

En casos más reales, la interrupción abrupta de la red cristalina en la superficie de semiconductor produce un gran número de estados de energía superficiales situados cerca de la energía de la banda prohibida, esta densidad de carga superficial afecta las características de la unión metal semiconductor (ya sea por defectos del semiconductor o por acumulación de óxidos). En estos casos, la adición o agotamiento de los electrones no altera el nivel de Fermi en la región superficial del semiconductor, pero la altura de barrera Shottky toma la forma

$$E\Phi_B = E_g - E\Phi_0 \quad (2.4)$$

Donde Φ_0 es un estado neutral de la superficie. Si la densidad de estados superficiales es muy grande, estos estados pueden actuar como donadores o aceptores que influyen directamente en el valor de la altura de barrera, tanto así, que la altura de barrera puede ser independiente de la función trabajo del metal, siendo determinada por las propiedades de la superficie del semiconductor [2,3].

2.3 CONTACTO METAL SEMICONDUCTOR BAJO UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO.

Consideraremos un semiconductor tipo n, un metal perfecto y $\Phi_m > \Phi_s$. Resultados similares se obtienen para un semiconductor tipo p, aunque con voltajes invertidos. Como

ya se había tratado anteriormente, en una unión metal semiconductor tipo n, bajo condiciones de equilibrio, los niveles de Fermi de ambos materiales son iguales (figura 2.2). Al aplicar un voltaje a la unión metal semiconductor, la altura de barrera puede aumentar o disminuir; si disminuye se considera una polarización directa del sistema y en este caso los electrones pueden moverse fácilmente del semiconductor al metal, porque la altura de barrera se ha reducido un voltaje V_F . Si el voltaje aplicado es inverso, la altura de barrera se incrementa en un valor V_R , como se muestra en las figuras 2.3a y 2.3b en las que se describe la unión metal semiconductor para una polarización en directo e inversa respectivamente.

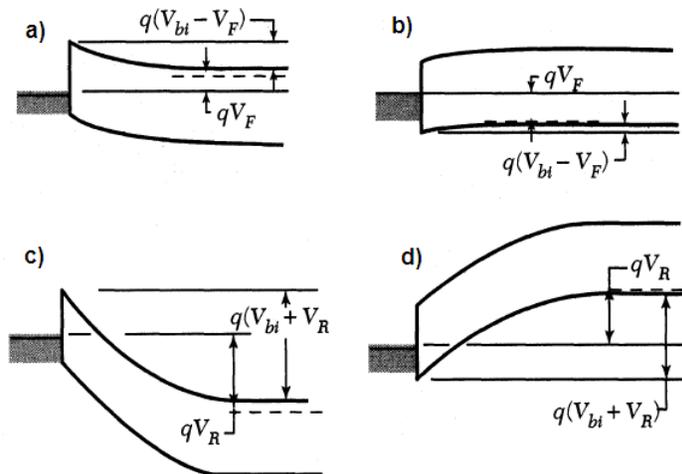


Figura 2.3. Unión de la juntura metal semiconductor tipo n y p bajo polarización directa (a y b) e inversa (c y d).

La distribución de carga y campo eléctrico para la unión metal semiconductor se muestran en la figura 2.4a y b respectivamente. La carga que se transfiere hacia el semiconductor está ubicada en una región muy pequeña.

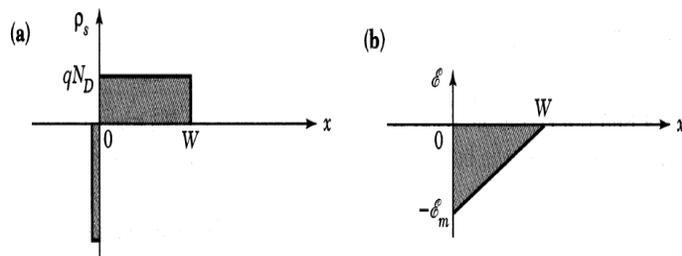


Figura 2.4. Distribución de carga (a) y campo eléctrico (b) en un contacto metal semiconductor

Donde el ancho de la zona de carga espacial es W , la carga del electrón es q , la concentración de impurezas donoras es N_D , y Q_{sc} es la densidad superficial de carga que está dada por:

$$(2.5)$$

$$(2.6)$$

La distribución de carga se considera abrupta [1], semejante a la unión p-n. El campo eléctrico disminuye con la distancia y el máximo valor de E_m está localizado en la interfase. Este campo tiene un valor de:

$$(2.7)$$

Donde ϵ_s es la permitividad dieléctrica del semiconductor. El voltaje en la zona de carga espacial está representado por el área bajo la curva de la Fig. 2.4b y está dada por:

$$(2.8)$$

Donde ϕ_s es el potencial de la zona de carga espacial, V es potencial externo y w el ancho de la zona de agotamiento. Entonces el ancho de la zona de agotamiento se puede expresar como

$$W = (2.9)$$

Y la densidad de carga espacial Q_{sc} está dada por:

$$(2.10)$$

Donde el voltaje V es positivo para polarización directa y negativo para polarización inversa. Por otro lado se tomará la capacitancia de la zona de agotamiento, la cual está dado por:

$$(2.11)$$

Diferenciando respecto a V y despejando se tiene la expresión

$$\frac{dC}{dV} = \frac{C}{V} \quad (2.12)$$

La expresión anterior puede usarse como una forma indirecta de medir la concentración de impurezas de acuerdo con la variación de la capacitancia con la variación del voltaje aplicado. Si C/V es constante a través de la región de deflexión, se puede obtener una recta al graficar C/V contra V [2].

2.3 BARRERA SCHOTTKY

La altura de barrera Schottky se da en un contacto metal semiconductor cuando la barrera de potencial alta (ϕ_b) y el semiconductor tiene una baja concentración de dopaje menor que la densidad de estados en la banda de conducción o valencia. El transporte en esta barrera se debe a portadores mayoritarios a temperaturas ambiente, el mecanismo que domina el transporte es la emisión termoiónica [3, 4].

$$\quad (2.13)$$

Donde n_0 es la densidad de portadores mayoritarios a la temperatura T , N_C es la densidad de estados en la conducción, ϕ_b es la altura de la barrera. Para una temperatura dada, los portadores de carga poseen cierta energía térmica, de tal forma que algunos electrones de la banda de valencia pueden alcanzar la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia, generándose así un par electrón-hueco. En equilibrio térmico, la corriente de portadores del semiconductor al metal J_{sc} , que son generados térmicamente, es igual a la del metal al semiconductor J_{ms} , presentándose una corriente neta nula en el contacto metal semiconductor [2]. Entonces esta igualdad en la corriente de equilibrio térmico puede expresarse como:

$$\quad (2.14)$$

Cuando se aplica un voltaje directo entonces I_{net} es mayor que la del sentido opuesto. Esta corriente aumenta con el voltaje aplicado, por lo que a partir de cierto voltaje V_0 , la corriente neta en voltaje directo tiene la forma:

$$I_{net} = I_s \left(e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (2.15)$$

$$I_{net} \approx I_s e^{qV/kT} \quad (2.16)$$

donde I_s es llamada corriente de saturación, que tiene una expresión de la forma,

$$I_s = A A^* T^2 e^{-q\phi_B/kT} \quad (2.13)$$

El valor $A A^*$ es la llamada constante efectiva de Richardson ($A/K^2\text{-cm}^2$) [7] que para el silicio tipo n y p tiene un valor de 110 y 32 ($A/K^2\text{-cm}^2$) respectivamente.

2.4 CONTACTO ÓHMICO

Los contactos metal semiconductor generalmente forman una zona de vaciamiento de portadores mayoritarios, en esta zona se crea una barrera de potencial que dificulta el paso de los electrones del metal al semiconductor y viceversa. Cuando este contacto ofrece una resistencia muy baja (una barrera de potencial insignificante) al flujo de corriente en la interfaz metal semiconductor se dice, entonces, que es un contacto óhmico. La corriente a través del contacto óhmico es entonces, una función lineal del potencial aplicado. En condiciones ideales, en las cuales el metal es perfecto y la superficie del semiconductor está libre de cargas, el contacto metal semiconductor será de tipo óhmico. Si la función trabajo del metal es menor que la del semiconductor tipo n ($\phi_m < \phi_n$), y mayor en caso de ser un semiconductor tipo p ($\phi_m > \phi_p$) [5]; a este contacto se le llama *contacto óhmico tipo Schottky*. Otra forma de obtener un contacto óhmico es dopar fuertemente al semiconductor en la zona del contacto reduciendo el ancho de la zona de carga espacial, disminuyendo así la resistencia del contacto. En este caso el transporte de los portadores se hace a través de la barrera de potencial que es muy angosta, para este contacto la conducción de portadores se realiza por tunelamiento cuántico.

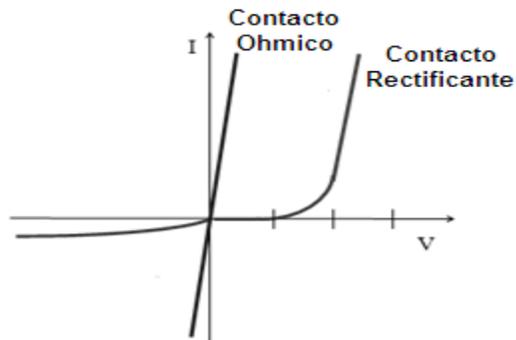


Figura 2.5. Curva característica de un contacto rectificante y un contacto óhmico.

En la Fig. 2.5 se muestra las curvas características de un contacto óhmico y un contacto rectificador, en ellas se observa la curva del diodo Shottky y la recta del contacto óhmico. En el caso de los dispositivos fotovoltaicos, el contacto entre el metal y el semiconductor siempre se desea de tipo óhmico debido a su baja resistencia de contacto, pues este tipo de contacto disminuye el valor de la resistencia en serie, que es un parámetro importante para estos dispositivos.

2.5. CARACTERÍSTICAS CAPACITANCIA-VOLTAJE EN UN DISPOSITIVO M.O.S. IDEAL.

Esta técnica es un método tradicional orientado a la detección y caracterización de mecanismos de conducción, trampas y efectos que guarden relación con fenómenos vinculados a interfaces y con los resultados de los análisis elementales.

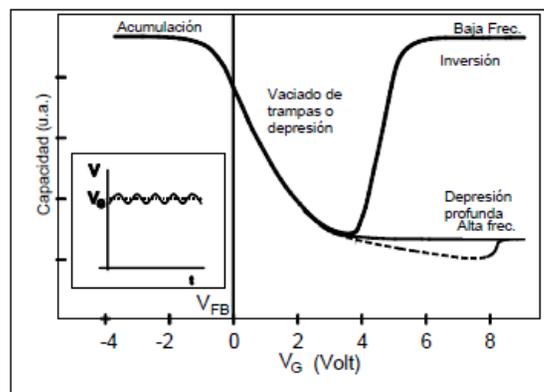


Figura 2.6. Curvas C-V características de un dispositivo MOS para distintas frecuencias y técnicas de medición [6].

En la Fig. 2.6 se representan las diferentes curvas C-V, para un semiconductor con capa de óxido y metal, MOS basado en silicio tipo p. Allí se observan los distintos comportamientos de la capacidad, según la frecuencia, la polarización del dispositivo y la forma de medición. Esta técnica se usa para observar la presencia de regiones con defectos profundos, en las cuales las zonas con presencia de cargas tienen comportamientos variados. Las líneas gruesa y delgada corresponden a mediciones realizadas a baja y alta frecuencia respectivamente, durante un barrido de la tensión de polarización V_G . La línea a trazos es el resultado de mediciones pulsadas. Una ampliación de esta caracterización se hace en [6,7].

2.6 TEORÍA DE MOTT.

La teoría de Schottky sólo explica el comportamiento para tensiones aplicadas menores que la altura de barrera. Para voltajes superiores, el comportamiento del dispositivo es explicado por la llamada teoría de Mott. En esta teoría la barrera que el semiconductor ofrece a los electrones que intentan acceder al metal, desaparece para un rango de voltajes aplicados. En el semiconductor el potencial cae de manera lineal y surge una corriente de arrastre provocada por el campo eléctrico constante. La corriente total adquiere una relación lineal con el potencial dejando de ser exponencial y el dispositivo se comporta similar a una resistencia [8,9].

REFERENCIAS DEL CAPITULO 2.

- [1] "Dispositivos semiconductores". Jasprit Singh McGraw-Hill, Mexico 1997
- [2] "Physics of semiconductor devices" S. M. Sze, Kwok Kwok Ng, John Wiley and Sons, 2007. pág. 270.
- [3] "Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos", Lluís Prat Viñas, Josep Calderer Cardona. Ediciones UPC, 2006, página 48.
- [4] "Física térmica" Charles Kittel, Reverte, 1973, pág 149.
- [5] Introducción a la electrónica cuántica, Paul Hlawiczka, Reverte, 1977, pág. 102.
- [6] Jaime Victorino Caballero Müller, "películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado", Universidad de Chile, Facultad de Ciencias 2002.
- [7] Andrews J. M. and Lepselter M. P. "reverse current voltage characteristics of metal-silicide Schottky diodes", Solid State Electronics, 13, 1011 (1970).
- [8] Arthur Lemuel Albert, "Electrónica y dispositivos electrónicos", Editorial Reverté, Barcelona, España, 1972.
- [9] [14] Pınar Özdağ, Capacitance-Voltage Spectroscopy In Metal – Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) – Silicon Mos Capacitors. Thesis Engineering and Science of İzmir Institute of Technology, July 2005 İZMİR.

CAPITULO 3: CÉLULAS SOLARES BASADAS EN SILICIO

Las células fotovoltaicas son dispositivos que transforman la energía solar directamente a electricidad mediante un material de estado sólido. Estos dispositivos permiten obtener energía eléctrica en lugares remotos y además en ciertas regiones con mucha radiación solar pueden abastecer energía eléctrica a la red eléctrica local. Las células fotovoltaicas en su forma más común están compuestas casi de forma principal de silicio, aunque inicialmente se necesita una gran inversión de capital para su funcionamiento, éstas requieren poco mantenimiento ya que carecen de elementos mecánicos móviles y por lo tanto pueden funcionar indefinidamente sin desgaste de la infraestructura. Una ventaja importante de las celdas solares es que su salida se hace directamente en electricidad, que actualmente, es la forma más útil de energía. Antes de iniciar una revisión de las características de las celdas solares, se hablará de las propiedades del silicio, debido a que éste es el semiconductor más usado para la elaboración de estos dispositivos y es el material de investigación en el presente trabajo.

3.1 SEMICONDUCTORES DE SILICIO

Los semiconductores son materiales que en estado puro son aislantes eléctricos, estos materiales al ser dopados con cantidades pequeñas de impurezas cambian su conductividad eléctrica. Entre los semiconductores más comunes utilizados en electrónica y optoelectrónica tenemos los pertenecientes al grupo IV de la tabla periódica, el cual se encuentran el Silicio y el Germanio. El silicio es un metaloide, de símbolo químico **Si** y número atómico 14, es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno; en estado puro tiene una estructura tetraédrica y en la naturaleza se presenta en diferentes compuestos tales como el cuarzo, la cristobalita y tridimita (formas cristalina), dióxido de silicio (arena) y los silicatos. Los componentes activos en electrónica están hechos a partir de silicio de altísima pureza. La industria de semiconductores y MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) usa más de 20000 toneladas de silicio por año (2008) de alta pureza. Hoy en día la mayoría del silicio usado es tipo N o tipo P, dopado con antimonio, arsénico, fósforo (tipo N) o boro (tipo P). Los

dispositivos semiconductores de silicio según la disposición espacial de sus átomos, pueden ser crecidos básicamente en tres estructuras, la cristalina, policristalina y amorfa que se muestran en la figura 3.1.

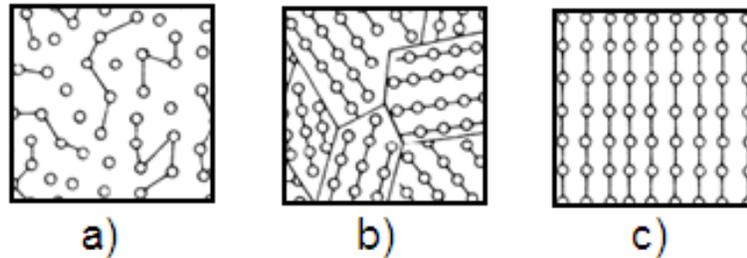


Figura 3.1. Alotropías del silicio. a) Silicio amorfo, b) Silicio multicristalino, c) Silicio cristalino.

En el silicio amorfo no se reconoce ningún orden a largo alcance, esto es, la disposición atómica en cualquier porción de un material amorfo es totalmente distinta a la de cualquier otra porción. En el silicio cristalino los átomos están distribuidos en un conjunto tridimensionalmente ordenado. Finalmente, el silicio policristalino que constituye un caso intermedio, en el cual el sólido está formado por sub-regiones cristalinas no homogéneas entre sí.

3.1.1 SILICIO MONOCRISTALINO

El silicio cristalino es uno de semiconductores más comunes en dispositivos fotovoltaicos. Posee una estructura cristalina en la cual cada átomo comparte cada uno de sus cuatro electrones de valencia con cada átomo vecino de silicio, en una unión covalente, formando unidad básica de 5 átomos de silicio, el átomo original más los cuatro átomos tal como se observa en la figura 3.2.

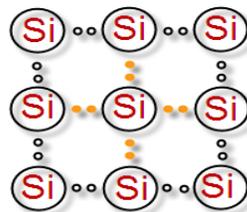


Figura 3.2. Enlaces del silicio. Cada átomo comparte electrones con cuatro átomos vecinos.

El silicio tienen una estructura cristalográfica tipo diamante, se puede describir como una cúbica centrada en las caras (FCC); dentro de las celdas hay cuatro átomos adicionales para un total de ocho átomos. La primitiva de esta estructura es un tetraedro que se muestra con líneas punteadas en la figura 3.3a y ampliada en la figura 3.3b, los enlaces en esta estructura son covalentes por lo tanto hacen del silicio un material duro y frágil [1].

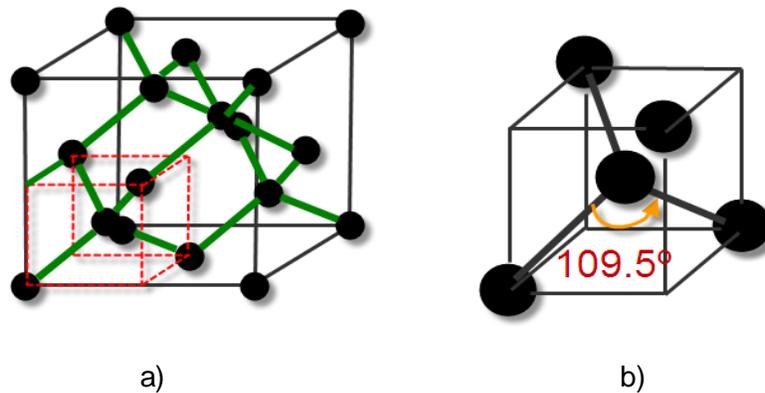


Figura 3.3 a) Estructura FCC del silicio. b) Enlaces covalentes con una coordinación tetraédrica con ángulos de $109,5^\circ$ entre cada enlace.

3.1.2 SILICIO MULTICRISTALINO

Los principales factores que determinan sus propiedades ópticas y eléctricas están relacionados con la composición química, la estructura cristalográfica y la presencia de defectos. El silicio multicristalino está compuesto de varias sub-secciones cada una de ellas con una orientación de grano diferente. Hoy en día 25% a un 30% de las celdas solares son fabricadas con materiales multicristalinos, son menos costosas de construir, por unidad de área, que las celdas solares de silicio cristalino; sin embargo tienen una menor eficiencia. En la figura 3.4 se muestra la superficie de una oblea de silicio multicristalino crecida por el método de solidificación direccional; en ella se observan regiones que corresponden a las diferentes orientaciones cristalinas. El silicio multicristalino se caracteriza por la presencia de defectos como las fronteras de grano, las dislocaciones, las impurezas, los apilamientos de fallas, etc., que son los principales responsables de su baja eficiencia de conversión.

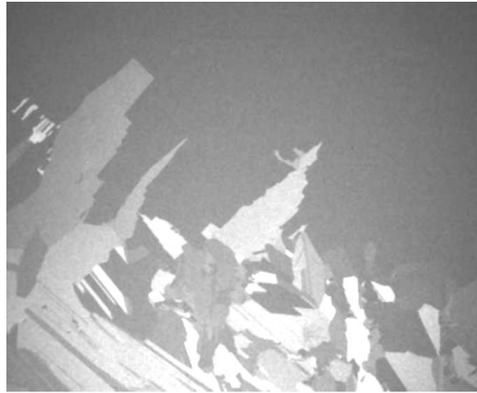


Figura 3.4. Oblea de silicio policristalino sin ningun tratamiento superficial

3.2 CELDA FOTOVOLTAICA

Una celda fotovoltaica, es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía luminosa (fotones) en energía eléctrica (electrones). Un concepto simple de una celda solar de silicio, de tipo p, se presenta en la fig. 3.5. Esta célula solar puede ser considerada como un diodo de gran superficie con un emisor relativamente delgado (para el tipo n, el espesor $d \approx 0,1$ a $2 \mu\text{m}$) y una base gruesa (tipo p, $d \approx 50$ a 500 micras).

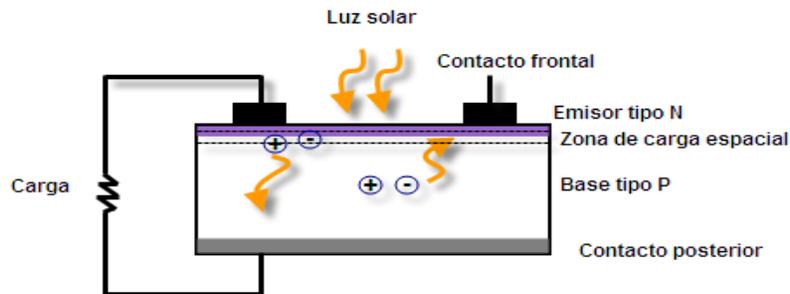


Figura 3.5. Esquema de una celda solar. La absorción de luz crea un par electrón-hueco. Los portadores necesitan difundirse a la unión p-n donde son separados y extraídos por los contactos metálicos.

El emisor se encuentra en la superficie frontal de la celda, lugar en el cual se combina la *luz solar* incidente para crear pares electrón-hueco por absorción de fotones con energías comparables a la brecha de energía prohibida. Estos portadores se difunden en la **zona de carga espacial de la unión p-n**, donde son separados moviéndose a través

del volumen del semiconductor hasta los **contactos metálicos** de la parte delantera y posterior de la celda. Este movimiento genera una diferencia de potencial entre los contactos debido a la acumulación de cargas eléctricas.

Una celda solar en la oscuridad se comporta como la unión p-n de un diodo, los electrones y huecos son constantemente producidos por generación térmica (G_n), recombinándose entre sí de tal forma que la concentración de electrones libres es constante. La razón de recombinación (R_n) es igual a la generación de tal forma que se cumple $G_n = R_n$ manteniéndose un equilibrio termodinámico. Cuando hay absorción de luz en esta unión, se tiene una generación adicional de electrones y huecos G_L , estos dos tipos de portadores ahora no están en equilibrio, la recombinación aumenta y los valores de equilibrio se alcanzan nuevamente cuando la excitación desaparece.

3.2.1 TEORIA BÁSICA DE LAS CELDAS SOLARES

Como se refirió anteriormente, la celda solar convencional de Si, consiste en la unión de dos regiones: una región frontal, el *emisor* y una región posterior, la *base*. Entre estas dos zonas neutrales, existe una región de transición, más conocida como *juntura o zona de carga espacial*, es decir una barrera o región de campo eléctrico grande. A continuación se expondrán los principios básicos que explican el comportamiento de los portadores de carga.

3.2.1.1 DENSIDAD DE CORRIENTE DE ELECTRONES Y HUECOS

Una celda solar genera un exceso de portadores por la acción de la luz solar, por lo tanto conocer las propiedades de conducción de corriente de este diodo resulta fundamental, algunas de estas propiedades se describen a continuación.

En condiciones de oscuridad, la densidad de corriente de electrones J_n y la densidad de corriente de huecos J_p están compuestas por una componente de desplazamiento debido al campo eléctrico (E) y otra de difusión debida al gradiente en la concentración de

portadores ($\nabla n, \nabla p$), por lo tanto esta densidad de corriente en el diodo se puede expresar como [2]:

$$(3.1)$$

$$(3.2)$$

$$(3.3)$$

Donde D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y de huecos respectivamente, μ es la movilidad de los portadores y J_{cond} es la corriente de conducción. Cuando se hace incidir radiación solar en el diodo, la densidad de portadores por unidad de tiempo de las cargas foto generadas —, depende de la recombinación U_n y la tasa generación térmica G_n , en el caso de los electrones y en forma idéntica para los huecos. Estas ecuaciones son [3]:

$$— \quad - \quad (3.4)$$

$$— \quad - \quad (3.5)$$

Donde G_n y G_p son la tasa de generación de electrones y de huecos, respectivamente, en unidades de $cm^{-3}s^{-1}$, formadas por excitaciones ópticas con fotones con energía suficiente para producir transiciones entre bandas o ionización. La densidad de corriente total en el diodo surge de la suma de las densidades de corrientes de e- y h+ en condiciones de oscuridad donde la generación de portadores es cero ($G=0$) y dentro de la zona de vaciamiento la corriente no cambia, resultando la *ecuación del diodo ideal* [4]:

$$— \quad (3.6)$$

Donde la densidad de corriente de saturación J_o , tiene la forma:

$$— \quad (3.7)$$

La longitud de difusión l_p de los portadores para la región p y l_n para la región n tiene la forma:

$$l_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad \text{y} \quad (3.8)$$

$$l_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (3.9)$$

Donde es τ el tiempo de vida media de los portadores mayoritarios y D es el coeficiente de difusión. Al iluminar la juntura se produce una generación de pares e- y h+ y por consiguiente un desequilibrio en la corriente neta, ahora es necesario incorporar la tasa de fotogeneración G , y una corriente fotogenerada I_L [4], que se considera constante e independiente de la tensión. Esta corriente establece una polarización en directo de la juntura por lo cual la corriente del diodo se puede considerar contraria a la corriente foto generada. Si el dispositivo se conecta a una fuente externa de voltaje entonces la expresión toma la forma que se muestra en la ecuación 3.10. En la figura 3.6 se muestra la curva característica de un diodo en oscuridad y bajo iluminación. Por lo tanto, la ecuación para la corriente total generada por el dispositivo es:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{V}{mV_T}\right) - 1 \right] - I_L \quad (3.10)$$

Donde I_L es la corriente foto generada, I_0 es la corriente de saturación del diodo ideal, V la tensión en la juntura, R_s es la resistencia serie del diodo, m es el factor de idealidad, k la constante de Boltzman y T la temperatura.

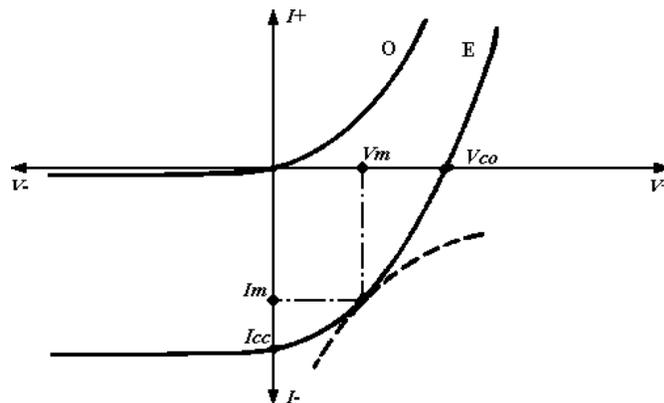


Figura 3.6. Curva del diodo de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación.

Idealmente una celda fotovoltaica es simplemente un diodo de unión $p-n$ y actúa como un generador de corriente. En la práctica una celda solar se considera una fuente de corriente con una resistencia en serie, R_s y otra en paralelo, R_p , debido a que se deben tener en cuenta otros efectos que perjudican el comportamiento externo de la celda y son tenidos en cuenta al considerar a R_s y R_p . En la figura 3.7a y 3.7b se muestra el diagrama eléctrico para la celda ideal y la celda real. En este diagrama, R_s proviene de la resistividad del emisor n y de la base p , de las resistencias de contacto en la interfaz metal semiconductor y la resistencia de los dedos metálicos de la grilla frontal. La R_p es debida básicamente a la corriente de fuga, dada por pérdidas en los bordes, defectos cristalinos e impurezas en la zona de la juntura [1].

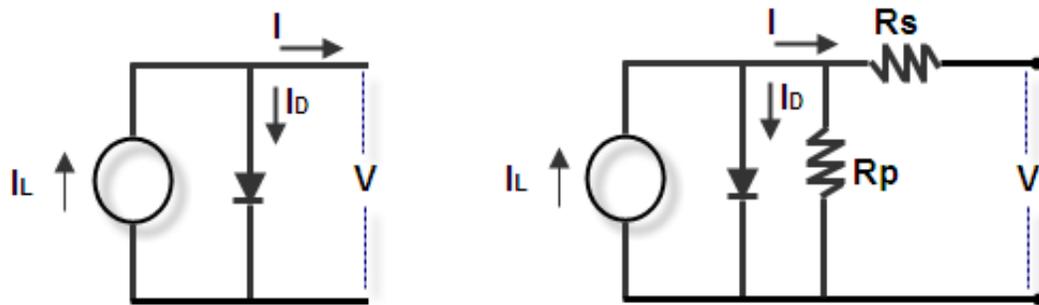


Figura 3.7. Circuito equivalente de una celda solar ideal (a) y el mismo con resistencias serie y paralelo (b). I_L representa la fotocorriente.

Para calcular los parámetros de importancia en las celdas solares hay que tener en cuenta que cuando el diodo no está conectado a ninguna carga externa, el circuito está abierto, por lo tanto la corriente I es cero en la ecuación del diodo ideal (3.11) y el voltaje V_{oc} es el parámetro a medir, denominado voltaje de circuito abierto; así la ecuación del diodo toma la forma:

$$\text{---} \quad (3.11)$$

Siendo el voltaje V_{oc} representado por la expresión [4]:

$$\text{---} \quad (3.12)$$

Otro parámetro importante se mide cuando la celda está cortocircuitada y la corriente es máxima, el voltaje es cero, la resistencia también se considera cero, en este caso y la corriente es la misma en todo el circuito lo cual se puede expresar como:

$$(3.13)$$

En general la potencia entregada a la carga está dada por:

$$(3.14)$$

La potencia máxima está determinada por los valores máximos de voltaje y corriente y está representada como el área del rectángulo que se muestra en la figura 3.8.

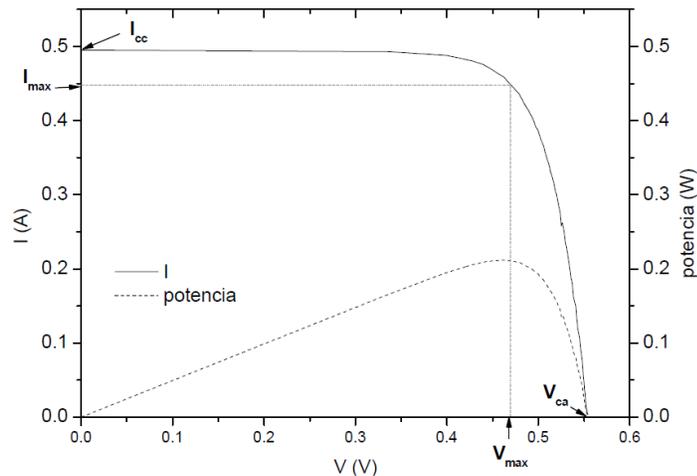


Figura 3.8. Curva I-P-V característica para una celda solar.

La eficiencia de conversión energética, definida en el punto de máxima potencia está dado por:

$$(3.15)$$

Donde P_i es la potencia de la radiación solar incidente sobre la celda. EL factor de forma, da una medida de cuan alta es la potencia máxima $P_{m\acute{a}x}$ con respecto al tope ideal determinado por el producto entre V_{ca} e I_{cc} y está dada por:

$$(3.16)$$

3.3 INCONVENIENTES DE LAS CELULAS SOLARES A BASE DE SI MULTICRISTALINO

El proceso de elaboración de células de Silicio (Si) monocristalino hace que las células resultantes, pese a ser mas eficientes, sean costosas. Las células de Si multicristalino se fabrican a partir de una materia prima no tan pura y con procesos menos cuidadosos que abaratan su costo. El silicio multicristalino en estado sólido se puede obtener por metodos controlado de fundido hasta obtener lingotes prismáticos y a partir de estos se cortan células cuadradas utilizando sierras de cable. Las células, una vez cortadas, pueden ser sometidas a los procesos que se emplean con el Si monocristalino, entre estos procesos básicos están el pulido, texturizado, de dopado, deposición de contactos y capas antireflectivas entre otros. Las células que se obtienen resultan más economicas pero también son menos eficientes. Entre las principales razones que explican su menor eficiencia de conversión están los defectos. Las fronteras de grano y las dislocaciones, son defectos que ofrecen puntos favorables para la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, provocando una disminución apreciable de la corriente, y en consecuencia, de la eficiencia. Por otra parte, cuando se procede al proceso de dopado, se debe tener en cuenta que la velocidad de difusión de los átomos dopantes es mayor en las fronteras de granos que en el interior del propio grano [5]. Ello da lugar a que sea más difícil de controlar la profundidad de penetración de los átomos de impurezas en el interior del material y situar la zona de la unión p-n a una distancia adecuada, que cuando se tiene un cristal homogéneo. Debido a esta diferencia en las velocidades de difusión de dopantes entre el grano y la frontera, puede ocurrir con facilidad que las impurezas de P (fosforo) lleguen a penetrar hasta la parte p del material y las de B (boro) o Al (aluminio) en la parte n, con lo que la célula podría quedar cortocircuitada o disminuida en sus propiedades electricas. Una forma de evitar en parte este problema consiste en hacer un procesado del material que de lugar a la obtención de granos de un tamaño relativamente grande, y orientados de arriba, abajo, lo que permite que la radiación penetre a mayor profundidad en el interior de cada grano, con el consiguiente incremento de la eficiencia. Los módulos de Si multicristalino que se comercializan, pueden denominarse semicristalinos o multicristalinos, pueden presentar eficiencias de hasta el 10% e incluso mayores.

3.4 FUNDAMENTOS TEORICOS DEL LBIC.

La técnica del LBIC es una herramienta que usa un haz de luz Laser aplicado perpendicularmente en la superficie de un dispositivo fotovoltaico para generar una corriente eléctrica que puede ser medida por un amperímetro externo. El haz de luz hace un barrido sobre toda la superficie proporcionando un mapa de foto-corriente en función de la posición, en este mapa se pueden observar las regiones con defectos eléctricamente activos del semiconductor. A continuación se desarrollan algunas ecuaciones teóricas relacionadas con el LBIC, pero una explicación teórica más profunda acerca de esta técnica se realiza en [6,7]. Cuando un haz de luz incide sobre la superficie del semiconductor se genera un exceso de portadores en el volumen (GV) alrededor de la región iluminada con el laser, un esquema de esta situación se muestra en la figura 3.9, en ella se muestra un haz de luz cerca de un defecto eléctricamente activo. Para esta situación, se asume una difusión de portadores desde la zona neutral donde son generados, hasta las regiones p y n del semiconductor. La ecuación de continuidad [9] toma la forma

(3.17)

Donde D es la constante de difusión de los huecos, τ_p es el tiempo de vida media de los portadores minoritarios, $p(r)$ es la densidad de huecos como función de la posición r y $G(r)$ es el número de portadores generados por unidad de tiempo y de volumen debido a la luz. Cuando el haz laser incide a una distancia x_0 de la frontera de grano, en esta figura se observa una generación volumétrica como función de la posición en z , la corriente generada por el haz laser cerca de la frontera de grano toma la forma es la diferencia entre la corriente generada en la frontera de grano y la corriente generada lejos del defecto (frontera de grano). Para esta configuración la corriente total es

(3.18)

Estas corrientes en general están dadas por

(3.19)

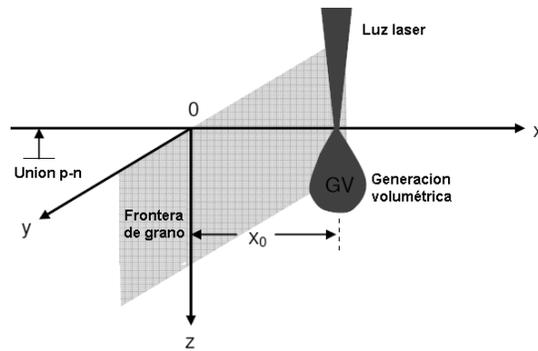


Figura 3.9. Generación de portadores en el volumen cerca de una frontera de grano del semiconductor.

Donde z , es la profundidad de penetración del laser, λ es la longitud de onda de la luz y $G(x)$ es la distribución de generación en función de la profundidad de penetración del laser. La corriente generada en la frontera de grano, I_{fg} tiene la forma

$$(3.20)$$

Donde x_0 representa la posición de la generación en volumen y α es la disminución de la corriente debido a la presencia de la frontera de grano.

Un parámetro importante que se puede determinar mediante la técnica LBIC es la eficiencia cuántica externa (EQE), la cual indica cuanta corriente se genera cuando el dispositivo se ilumina con luz de cierta longitud de onda λ , esta eficiencia está dada por [8],

$$(3.21)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y q es la carga del electrón y el parámetro $SR(A/W)$, que representa la respuesta espectral del dispositivo, la cual indica cuanta corriente se genera para un haz de luz de una potencia dada. Otro parámetro importante es la eficiencia cuántica externa IQE, la cual se define como la fracción de fotones transmitidos hacia el material que resultan en un par electrón hueco, esta eficiencia se puede determinar por la expresión

$$(3.22)$$

Donde P es la potencia transmitida a través de la superficie para una longitud de onda dada, G es la velocidad de generación del par electrón hueco y A es el área iluminada. Mediante este parámetro se puede calcular la longitud de difusión de los portadores minoritarios del dispositivo mediante la expresión [8]

$$\frac{P}{G \cdot A} = L_n^2 \cdot \alpha \quad (3.23)$$

Donde α es el coeficiente de absorción el cual depende de la longitud de onda de la luz y L_n es la longitud de difusión de los portadores minoritarios.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 3.

- [1] Ronald Askeland, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Thomson editores, tercera edición, pág. 26-30, 1998.
- [2] "Physics of semiconductor devices" S. M. Sze, Kwok Kwok Ng, John Wiley and Sons, pág. 63-68, 2007.
- [3] "Semiconductor Physics and Devices. Basic Principles. Donald A. Neamen Richard D. Irwin, Inc. 1992
- [4] "Dispositivos Semiconductores". Jasprit Singh McGraw-Hill, Mexico 1997.
- [5] 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, pp. 210-215, 1995.
- [6] S. Busenberg, W.Fang, K. Ito, Modeling and Analysis of Laser-Beam-Induced Current Images in Semiconductors, SIAM Journal on Applied Mathematics, Vol. 53, No. 1 (Feb., 1993), pp. 187-204.
- [7] Donolato, C., Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells, J. Appl. Phys. Vol. 54. No. 3, pp. 1314-1322 (1983).
- [8] B. Moralejo, M.A. Gonzalez, J. Jimenez, V. Parra, O. Martí'Nez, J. Gutierrez, And O. Charro, "Lbic And Reflectance Mapping Of Multicrystalline Si Solar Cells" journal Of Electronic Materials, Vol. 39, No. 6, pp.663-670, 2010.
- [9] A. Richman Gxasheka, On the Optical Characterization of Photovoltaic Devices, Nelson Mandela Metropolitan University, pp. 7-9, january 2008.

CAPITULO 4: LOS CONTACTOS METÁLICOS EN LA SUPERFICIE DEL SILICIO MULTICRISTALINO Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Existe en la literatura un extenso estudio, tanto experimental como teórico de los contactos metálicos utilizados en semiconductores de aplicación en electrónica y en celdas solares. Hay un gran interés en mejorar el desempeño de los contactos tanto del tipo Schottky como óhmicos, pues los metales son necesarios para conectar a los semiconductores a circuitos que permitan usar sus propiedades eléctricas. En este capítulo se hace una revisión de los trabajos desarrollados en los últimos años acerca de los contactos metálicos sobre silicio y en particular sobre el silicio multicristalino.

4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR.

La superficie de un material es una interrupción abrupta del volumen. Los átomos de la superficie cuyos enlaces quedan expuestos deben saturarse para alcanzar el equilibrio ionización. Los enlaces rotos generalmente son llenados por los átomos del medio ambiente, entonces, la superficie de un material puede ser una zona muy reactiva en la cual las propiedades son diferentes a las del resto del volumen. La interacción y las propiedades de la superficie, dependen de los enlaces y los átomos superficiales que interactúan con los átomos a su alrededor. El silicio es uno de los elementos más usados en la industria electrónica debido a sus propiedades semiconductoras, pertenece al grupo IV de la tabla periódica, por lo que necesita llenar cuatro enlaces para ser químicamente estable. Este material reacciona rápidamente en el ambiente con el oxígeno formando el dióxido de silicio SiO_2 , también reacciona con otros gases como el hidrógeno y el nitrógeno. Después de formar sus enlaces los compuestos resultantes son estables y muy difíciles de romper. En la actualidad la industria electrónica necesita modificar la superficie del silicio como una parte del procesamiento del semiconductor. Los pulidos mecánicos superficiales deben crear superficies especulares y planas con un grado de rugosidad muy bajo, de tal manera que el estado de la superficie final tiene una dependencia con la calidad eléctrica y tiempo de vida del dispositivo [1]. Una superficie pulida y poco reactiva

químicamente se puede lograr mediante ataques químicos húmedos a base de HF y KOH (ácido fluorhídrico y dicromato de potasio) que permiten a los átomos de silicio de la superficie formar un enlace Si-H [2]. El silicio también puede formar enlaces con el carbono Si-C en un compuesto muy duro llamado carburo de silicio usado en metalurgia. Es bien conocido que un diodo de silicio tipo Schottky tiene una capa delgada de óxido interfacial entre el metal y el semiconductor, la altura de barrera de este dispositivo depende de las características de la capa de óxido [3].

4.2 PELÍCULAS METÁLICAS EN SEMICONDUCTORES, CONTACTOS RECTIFICANTES Y ÓHMICOS

Entre otros procesos usados para disminuir la reactividad en la superficie del semiconductor están las altas temperaturas en atmósferas con un gas específico, los recocidos a bajas presiones, las metalizaciones, etc. Las películas metálicas en alto vacío depositadas sobre la superficie de un semiconductor se usan en la reconstrucción, estabilidad mecánica y protección del dispositivo. Las capas metálicas con buenas características eléctricas deben estar depositadas sobre una superficie bien pulida y químicamente poco reactiva. Los contactos metálicos, también dan estabilidad mecánica y química al semiconductor durante el proceso de soldadura de las terminales y el uso del dispositivo [4].

Muchos procesos usados para fabricar contactos en semiconductores están sujetos a tratamientos térmicos, estos dan adherencia al metal durante el procesamiento de uniones rectificantes y óhmicas [4]. En algunos procesos de recocido se evita alcanzar el punto de fusión de la interfaz metal semiconductor debido a que esto podría causar una fuerte tunelación en regiones donde la fusión de metal suele formar puntas metálicas dentro del semiconductor degradando las características eléctricas del dispositivo [5]. En otros procesos es recomendable llevar a la interfaz metal semiconductor al *punto eutéctico* (temperatura mínima de fusión, en la cual coexisten dos soluciones sólidas de una aleación para una composición fija) para formar aleaciones de silicio y así obtener contactos óhmicos [5]. Se ha encontrado que cerca de la temperatura eutéctica existe una migración del semiconductor a través del metal; por ejemplo, en el oro esta temperatura es de 200 °C y cerca de ella se degradan las características eléctricas

apareciendo comportamientos no ideales en el contacto. Un contacto ampliamente usado es el aluminio en silicio tipo n, el cual cuando es recocido cerca de los 450°C, aumenta su altura de barrera y el factor de idealidad del diodo Shottky. Esto se explica porque el silicio al recristalizar forma una capa de silicio dopado por el aluminio (tipo p), creando una zona de carga espacial entre el silicio dopado por el aluminio y el silicio tipo n [6]. En metales como el oro, el aluminio y la plata, la temperatura eutéctica son de 370, 577 y 840 °C respectivamente. El contacto de oro y el GaAs presentan migración del galio hacia el oro, cerca de los 350 °C; cuando se acerca a los 450°C hay migración del oro hacia el GaAs y a 500°C, el arsénico migra hacia el oro [6]. En la tabla 4.1 se muestran las alturas de barrera de algunos contactos metal semiconductor rectificantes.

Semi. Cond.		E_g (eV)	Ag	Al	Au	Cr	Cu	In	Ni	Pb	Pd	Pt	Ti	W
Ge	n	0.66	0.54	0.45	0.59		0.52	0.64	0.49	0.38				0.48
Ge	p		0.50		0.30			0.55						
Si	n	1.12	0.78	0.72	0.80	0.61	0.58		0.61	0.55	0.81	0.90	0.50	0.67
Si	p		0.54	0.58	0.34	0.50	0.46		0.51				0.61	0.45
SiC	n	3.00		2.00	1.95									

Tabla 4.1. Altura de barrera para algunos metales con semiconductores tipo n y p [7].

Cuando un metal forma un compuesto estequiométrico con el silicio, se forma un siliciuro. Muchos metales forman siliciuros cuando son sometidos a tratamientos térmicos. La conducción de esta región es de tipo metálico y en algunos casos la región siliciuro silicio puede tener un contacto rectificante tal como se observa en la tabla 4.2. Este tipo de reacción sólida presenta una buena adhesión mecánica y además son muy estables a temperatura ambiente porque la interfaz siliciuro silicio se forma lejos de la superficie de contacto entre el metal y el semiconductor donde la proliferación de contaminantes es muy baja [8,9].

Metal Siliciuro	Altura de barrera (V)	Temperatura de Procesamiento (°C)
CoSi	0.68	400
CoSi ₂	0.64	450
CrSi ₂	0.57	450
IrSi	0.93	300
MoSi ₂	0.55	1000
Ni ₂ Si	0.7 - 0.75	200
NiSi	0.66 - 0.75	400
NiSi ₂	0.7	800
Pd ₂ Si	0.72 - 0.75	200
PtSi	0.84	300
TiSi ₂	0.60	650
WSi ₂	0.65	650
ZrSi ₂	0.55	600

Tabla 4.2. Altura de barrera y temperatura de procesamiento de algunos siliciuros.

Los contactos en la interfaz silicio semiconductor después de un tratamiento térmico pueden ser de tipo óhmico, mediante ellos se busca una resistencia específica muy baja ($< 10^{-9} \Omega \cdot m^2$) [7] ideal para contactos de este tipo. Los contactos óhmicos en la actualidad se fabrican más por arte que por ciencia y están sujetos a recetas muy elaboradas para su fabricación. En la práctica cuando se usan tratamientos térmicos, el semiconductor se disuelve en el metal y recristaliza con una alta concentración de elementos activos en la solución sólida. Estos contactos obedecen a reglas relacionadas con la función de trabajo del metal y el semiconductor. El fuerte dopaje del semiconductor en la zona de contacto con el metal, la rugosidad, defectos y daños de la superficie que causan fuertes recombinaciones, hacen disminuir la resistencia específica del contacto. En la figura 4.1 se muestran las resistencias específicas para el contacto óhmico entre el metal y el semiconductor, indicando que la conducción es por tunelamiento.

Los metales como la plata, el aluminio y el níquel pueden generar contactos óhmicos sobre el silicio. Éstos son ampliamente usados en la tecnología de celdas solares. No todos los contactos metal semiconductor se obtienen por recocido, la mayoría se caracterizan a temperatura ambiente y luego se observan sus características después del

recocido; por ejemplo, la plata evaporada a temperatura ambiente forma contactos rectificantes sobre silicio (111) con barreras de 0.76 eV [10] y esta misma combinación recocida a 750°C, forman contactos óhmicos como los usados en celdas solares.

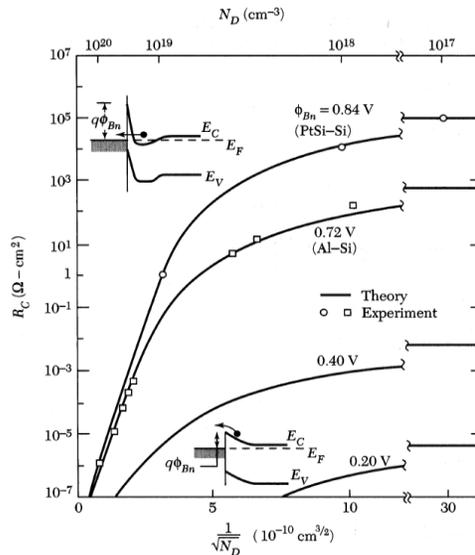


Figura 4.1. Valores calculados y experimentales de resistencias específicas de algunos metales con el silicio.

En los detectores de infrarrojos se usan diodos Shottky de platino [11] sobre silicio y de iridio silicio [12] para fabricar cámaras de infrarrojo. Se han encontrado altas barreras shottky de buena calidad con Ti:W [13], se observaron características rectificantes en deposiciones de capas de oro sobre superficie de silicio multicristalino atacadas con soluciones a base de HF. En estudios con silisuros se encontró que los elementos cercanos a los metales nobles, son menos estables en silicio multicristalino [14] que en silicio cristalino, ya que durante los procesos de recocido, éste cambia de tamaño de las fronteras de grano y la rugosidad generada durante estos cambios causa inversión [15] de las dos capas, degradando las características eléctricas. Los contactos hechos de aluminio en configuraciones M.O.S muestran, que la recombinación en las fronteras de grano del silicio multicristalino tipo solar, no son un inconveniente serio para la altura de barrera en estos dispositivos [15]. A continuación se muestran en la tabla 4.3, algunos compuestos de grupo III y V que forman contactos óhmicos con metales. También se ha observado la migración de silicio hacia la parte superior de la película de oro durante el

proceso de recocido a 300°C, donde además, se observa el crecimiento de los granos de silicio multicristalino.

III-V	Type	Material Contacto	Temperatura Aleación (°C)
AIP	n	Ga-Ag	500-1000
AIAs	n,p	In-Te	150
	n,p	Au	160
	n,p	Au-Ge	700
	n	Au-Sn	
GaAs	p	Au-Zn (99:1)	600
	p	In-Au (80:20)	
	n	Au-Ge (88:12)	
	n	In-Au (90:10)	350-450
	n	Au-Si (94:6)	550
	n	Au-Sn (90:10)	300
	n	Au-Te (98:2)	350-700

Tabla 4.3. Tratamientos térmicos usados para formar contactos óhmicos entre metales y compuestos del grupo III-V

4.3 INCONVENIENTES DE LOS CONTACTOS METÁLICOS.

Aunque el desarrollo tecnológico ha avanzado mucho en la fabricación de contactos metálicos, aún se presenta una serie de problemas propios del procesamiento y de la fabricación del semiconductor que afectan al dispositivo final. Los contactos metal-semiconductor presentan inconvenientes debido a la presencia de las corrientes de fuga, las cuales deterioran la calidad eléctrica y el tiempo de vida de los dispositivos. Estas corrientes pueden actuar como centros de recombinación en dislocaciones o impurezas del semiconductor [16,17], además las dislocaciones pueden cambiar el comportamiento de un diodo Schottky, y en especial, si hay precipitados metálicos en la dislocación [17,18]. Las rugosidades también generan corrientes de fuga con dirección preferencial en las fronteras de grano [18,19]. Otro de los inconvenientes ya mencionado, es la formación de puntas dentro del semiconductor en la interfaz metal semiconductor durante el proceso de recocido, las cuales pueden formar un fuerte tunelamiento local que cambia

las propiedades eléctricas del dispositivo [9]. La temperatura y el tiempo de recocido son importantes, ya que algunos procesos deben estar por encima del punto eutéctico de la aleación y otros por debajo del mismo para evitar o propiciar la migración de elementos entre el semiconductor y el metal de contacto. La limpieza y la rugosidad afectan la calidad, ya que la densidad de estados superficiales puede ser disminuida con un adecuado pulido y tratamiento químico. La estabilidad del contacto aún sigue siendo un problema en algunos compuestos, porque después de la deposición del metal se puede presentar difusión en la interfaz a la temperatura de trabajo del dispositivo e incluso a temperatura ambiente entre el metal y el semiconductor tal como se refiere en [20], donde se encontró que la altura de la barrera disminuye con la temperatura de funcionamiento. Para finalizar, el grosor de la capa metálica también puede generar problemas cuando no es el grosor adecuado, debido a que de ésta depende la resistividad de la capa del contacto y la difusión del semiconductor en el metal, dependiendo además de la temperatura [17].

4.4 CONTACTOS METÁLICOS Y LBIC.

Los contactos metálicos más usados en esta técnica son los de plata, ya que se presentan más comúnmente en las celdas terminadas. Estos contactos se depositan sobre superficies de silicio altamente dopadas y son recocidos cerca de su temperatura de difusión (870°C). Recientes investigaciones muestran que se pueden realizar contactos semitransparentes de iridio sobre silicio multicristalino para el análisis de defectos [21]. Otras investigaciones consideran que la diferencia en el rendimiento de las celdas fabricadas con silicio multicristalino y cristalino se debe a la mayor densidad de defectos en el primero, tales como fronteras de grano, impurezas metálicas, dislocaciones, apilamientos de fallas, “twins” y vacancias las cuales contribuyen en la generación de centros de recombinación de portadores [22].

Muchas técnicas de caracterización se usan para el estudio de los defectos del silicio multicristalino. Entre las técnicas más comunes se encuentran la caracterización superficial de defectos (microscopía óptica, foto reflectancia, microscopía electrónica, etc), la caracterización eléctrica (curvas I-V, medida de conductancia, capacitancia, etc), la

caracterización electro-óptica (LBIC) y otras como la técnica de EBIC (Corriente Inducida por Haz de Electrones), etc. La técnica LBIC es usada ampliamente para detectar defectos presentes en el grano, ya sea internamente o en la frontera. Esta técnica explicada en el capítulo 5, generalmente se aplica sobre la celda ya terminada y en esta técnica se hacen mapas de corriente contra posición. En estos mapeos, las regiones de color oscuro indican zonas con altos niveles de recombinación de portadores, por lo que la corriente eléctrica es menor. Un ejemplo de zonas con defectos se muestra en la Fig. 4.1 [22]. En esta figura se observa que la longitud de difusión de los portadores minoritarios disminuye en las fronteras de grano. Algunos autores reportan que la nucleación de los defectos depende de la historia térmica del silicio [23, 24].

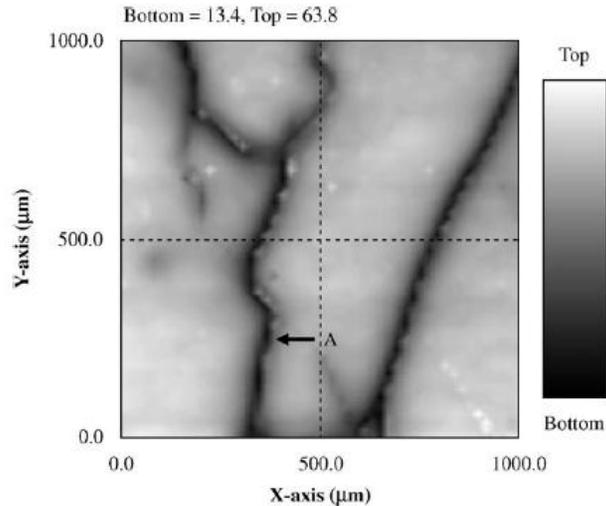


Figura 4.2. Contraste LBIC. Las líneas oscuras indican centros de recombinación.

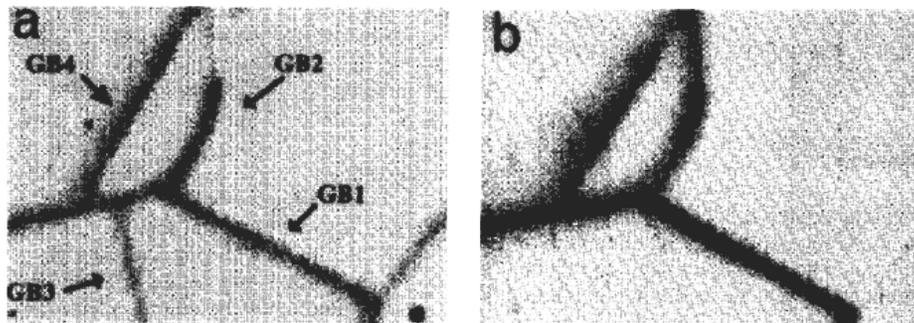


Figura 4.3. Se muestra la difusión de fósforo hacia las fronteras de grano generando centros de recombinación [21].

Mediante el LBIC también se puede estudiar la difusión de metales en la frontera de grano de silicio, esto se puede observar en la figura 4.3, donde se muestra el LBIC antes y después de la difusión de fósforo [21]. En la figura 4.4 se muestra el contraste LBIC para zonas de la celda solar ya terminada, observándose en ésta, que la zona de recombinación se encuentra ubicada dentro del grano (defectos intragrano) y no en la frontera [25]. En resumen, el LBIC es una herramienta óptima para la detección de defectos eléctricamente activos.

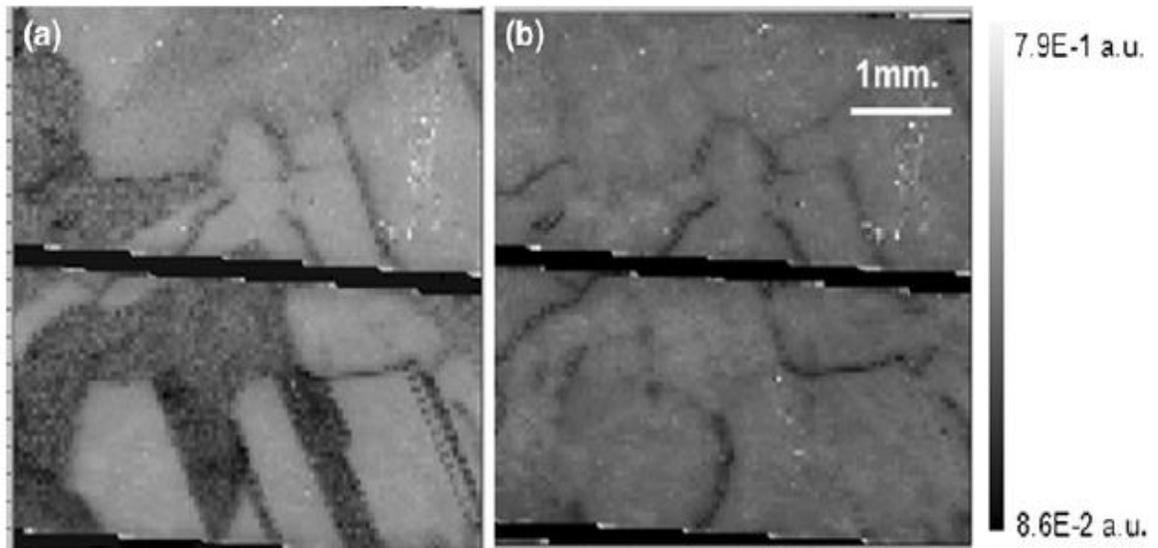


Figura 4.4. Micrografía de luz reflejada (a), mapeo LBIC (b). Centro de recombinación intragrano los cuales no están ubicados en la frontera de grano.

4.5 ANÁLISIS DE CURVAS I-V, C-V, C-f.

El uso de curvas corriente-voltaje (I-V), Capacitancia –Voltaje (C-V) y Capacitancia – frecuencia (C-f) en estructuras Metal-Óxido-Silicio (MOS) es un método tradicional para la evaluación de la densidad de dopante del sustrato del semiconductor y del tiempo de generación mediante la recuperación del capacitor [26]. Mediante esta técnica se busca la detección y caracterización de mecanismos de conducción, trampas y defectos que guarden relación con fenómenos vinculados a interfaces de sustratos de silicio [27]. Una magnitud que se obtiene de las mediciones C-V es el voltaje de bandas planas, V_{FB} , que refleja los desplazamientos que sufren dichas curvas por la presencia y distribución de

cargas libres en los óxidos y su interfaz con el silicio [26]. Los fenómenos asociados a cargas en un dieléctrico tienen su origen en estados electrónicos o trampas de carga y en iones móviles (típicamente iones de K^+ y Na^+). En la figura 4.5 se muestra una curva típica de capacitancia contra voltaje para alta (cuadros) y baja (estrellas) frecuencia en un sustrato de silicio de baja resistencia (2.6Ω) [27]. En ella se muestra la una disminución de la capacitancia para voltajes negativos y un aumento de la misma para voltajes mayores que $-1V$. Además, para la curva de alta frecuencia se observa que la capacitancia aumenta con el voltaje presentándose una capacitancia máxima y mínima lo cual es un parámetro importante si se desea determinar la densidad de dopado del semiconductor en un dispositivo MOS. Para ello, se mide en alta frecuencia la capacitancia máxima del dispositivo MOS en acumulación, y la capacitancia mínima en inversión [26].

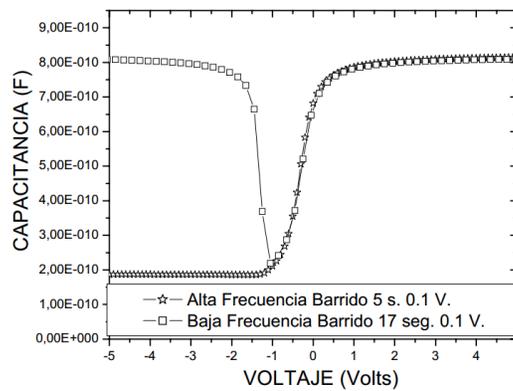


Figura 4.5. Curva C-V de un sustrato de silicio de baja resistencia.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 4.

- [1] S Wada, S. Takahashi and Y. Hayashi, Silicon device thinning using preferential polishing: progress in flatness and electrical properties, *Semicond. Sci. Technol.*, pp. 243-249 1992.
- [2] L.A. Gheber, M. Hershinkel, G. Gorodetsky, V. Volterra, Investigation of the composition and electrical properties of gold–H-terminated silicon111/ interface, *Thin Solid Films* 320 (1998) pp. 228–235, 1997.
- [3] V. M. Srivastava, Capacitance-Voltage Measurement for Characterization of a Metal-Gate MOS Process, *International Journal of Recent Trends in Engineering*, Vol. 1, No. 4, pp. 4-7, May 2009.
- [4] M. Galván-Arellano, I. Kudriavtsev, G. Romero-Paredes y R. Peña-Sierra. Estudio de las películas de paladio como barreras de difusión para contactos ohmicos en semiconductores III-V, *Superficies y Vacío* 18(3), pp. 13-16, septiembre de 2005.
- [5] D. Pramanik and A. N. Saxena, "VLSI metallization using aluminum and its alloys," *Solid-state Technol.*, vol. 26, pp. 127-133, Jan. 1983 and *Solid-state Technol.*, vol. 26, pp. 131-138, Mar.1983.
- [6] H. Rhoderick, "Review: Metal-semiconductor contacts", *I.E.E. Proc*, Vol. 129, Pt. I, No. 1, February 1982.
- [7] "Physics of semiconductor devices" S. M. Sze, Kwok Kwok Ng, John Wiley and Sons, pp. 270, 2007.
- [8] Lepselter, M.P. and SZE, S.M.: 'Silicon Schottky barrier diode with near-ideal I/V characteristics', *Bell Syst. ech. l.*, 1968, 47, pp. 195-208.
- [9] Andrews, J.M., and LEPELTER, M.P.: 'Reverse current-voltage characteristics of metal-silicide Schottky diodes', *Solid State Electron.*, 1970, 13, pp. 1011-1023.
- [10] T.U., Campen, R.F. Shmitsdorf W. monch. "Silver Shottky contact in silicon (111). *Appl. Phys A* 60, 391-394 (1991).
- [11] Jiménez Francisco, "Contribución al desarrollo de barrera Shottky de siliciuros y su aplicación para la detección de radiación infrarroja", Universidad Politécnica de Madrid, enero de 2000.
- [12] Rogalski, "Infrared Fotodetectors", editado por SPIE pagina 11, 12, 17, 22, 46.
- [13] F. Nava, C. Nobili, G. Ferla, G. Iannuzzi, G. Queirolo, and G. Celotti Ti–W alloy interaction with silicon in the presence of PtSi *J. Appl. Phys.* 54, 2434 (1983).
- [14] T.E. Karlin, S.-L. Zhang. K.-H. Rydan. S. Nygren. M. Oztling and F.M. d'Hcurle. *Appl. Surf. Sci.*, 73 (1993) 277.

- [15] E.G. Colgan, J.P. Gambino and Q.Z. Hong, *Mater. Sci. Eng.*, vol. R16, pp. 43 (1996).
- [16] K. Ohyu, M. Ohkura, A. Hiraiwa and K. Watanabe, *IEEE Trans. Electron Devices*, 42, pp.1404, 1995.
- [17] H.H. Busta and H.A. Waggener, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1424.
- [18] A.R. Peaker, B. Hamilton, G.R. Lahiji, I.E. Ture and G. Lorimer, *Mater. Sci. Eng.*, B4 (1989) 123.
- [19] B.O. Koblcsen, W. Bergholz, H. Cerva, F. Gelsdorf, H. Wendt and G. Zoth, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 104*, 1989, p. 421.
- [20] Padovani, F.A., 'Semiconductors and semimetals', Academic Press, New York, 6A, Chap. 2, 1971.
- [21] 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*, pp. 210-215, 1995.
- [22] El Ghitani H, Pasquinelli M, Martinuzzi S. Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells. *J Phys III* 1993;3:1941–6.
- [23] S. Pizzini, A.Sandrinelli, M. Beghi, D. Narducci, F. Allegretti and S. Torchio, *J. Electrochem and S.S. Kim, J. Appl. Phys.*,135(1)(1988) 155.
- [24] W. Wajaranakula and S.S. Kim, *J. Appl. Phys.*, 76(10)(1994).
- [25] B. Moralejo, M.A. Gonzalez, J. Jimenez, V. Parra, O. Marti'Nez, J. Gutierrez, And O. Charro, "Lbic And Reflectance Mapping Of Multicrystalline Si Solar Cells" *journal Of Electronic Materials*, Vol. 39, No. 6, pp.663-670, 2010.
- [26] Jaime Caballero M., " películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado", Tesis de grado, Universidad de Chile, Facultad de ciencias, 2002.
- [27] J. Alberto Luna-López, Mariano Aceves-Mijares, Oleksandr Malik, Caracterización de substratos de silicio de alta y baja resistividad mediante la estructura Al/SRO/Si y comparación con técnicas utilizando estructuras MOS, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, Superficies y Vacío* 17(2), 1-8, junio de 2004.

CAPITULO 5: MÉTODO EXPERIMENTAL

El silicio multicristalino es un semiconductor que presenta muchas irregularidades y defectos que disminuyen el rendimiento de la celda solar final, estos defectos se generan en diferentes etapas del proceso de fabricación y aun en la celda ya terminada se encuentran presentes. Aunque algunos de ellos pueden ser eliminados durante el procesamiento de la oblea, la eficiencia final está muy relacionada con la frecuencia y extensión de los mismos. Defectos como las impurezas no es posible eliminarlos totalmente si se encuentra a niveles profundos en el volumen; las dislocaciones y apilamientos de fallas que se forman durante la solidificación pueden además incorporar inclusiones metálicas, así como lo hacen también las fronteras de grano [1]. Comprender los mecanismos de la formación de defectos es primordial para evitar, si es posible, su formación a gran escala. Estos defectos crean zonas eléctricamente activas que disminuyen el tiempo de vida media de los portadores de carga ya que actúan como centros de recombinación de portadores. Mediante las técnicas de ataque químico se busca revelar los defectos y texturizar la superficie para identificar y disminuir la concentración de irregularidades e impurezas superficiales. Se pretende además, determinar la mejor texturización superficial para la deposición de contactos semitransparentes de oro para producir los mejores barridos LBIC en el silicio multicristalino. Para ello, a continuación se hará una pequeña explicación de cada una de las técnicas necesarias para caracterizar morfológica y eléctricamente las muestras de silicio policristalino.

5.1 ATAQUES QUÍMICOS AL SILICIO

Atacar químicamente al silicio se refiere al proceso de disolución en el que se remueve materia de su superficie cuando éste se sumerge en una solución. Este ataque puede clasificarse en isotrópico o anisotrópico, de acuerdo a la uniformidad o selectividad de la remoción superficial. El ataque químico al silicio ha sido ampliamente explorado debido a sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos electrónicos [2]. Existe en la actualidad mucha información referente a las mejoras en los procedimientos de ataque al silicio.

Existen infinitas posibilidades de combinación de soluciones, materiales, procesos y factores ambientales que intervienen en el resultado final de cada ataque. Las dos soluciones de ataque más importantes respecto al silicio corresponden a las soluciones a base de ácido fluorhídrico HF y soluciones alcalinas como el hidróxido de potasio, KOH. El silicio es inerte a soluciones acuosas debido a la formación de la capa de óxido nativo que es insoluble excepto para el HF y soluciones a base de KOH. Varios diluyentes pueden adicionarse a esta solución para controlar la rata de ataque, la solubilidad y calidad de la superficie atacada. La principal diferencia entre estos dos sistemas es que la rata de ataque del silicio en soluciones a base de HF, es similar para la mayoría de las orientaciones cristalinas (Isotrópica), mientras que en las soluciones alcalinas, el ataque depende de la orientación cristalina (Anisotrópica) debido a la variedad de grano en el silicio multicristalino. El óxido de silicio, que puede estar presente antes o durante el proceso de ataque, es rápidamente atacado por el HF, pero en forma lenta por las soluciones alcalinas. En el silicio, las ratas del ataque dependen en general de factores como la concentración de la solución, la orientación cristalográfica del grano, del tipo de solución, además de parámetros como el tamaño, la geometría, el volumen de la solución, de la agitación, de la luz, aire y tiempo. De hecho para un material de silicio dado y para una concentración específica, la rata de ataque puede variar significativamente cuando se hace bajo diferentes condiciones de operación. Esta es la causa de la diferencia en la rata de ataque encontrada para idénticos sistemas estudiados. En la figura 5.1 se muestra un esquema de la rapidez de los ataques isotrópicos y anisotrópicos sobre la superficie de un material.

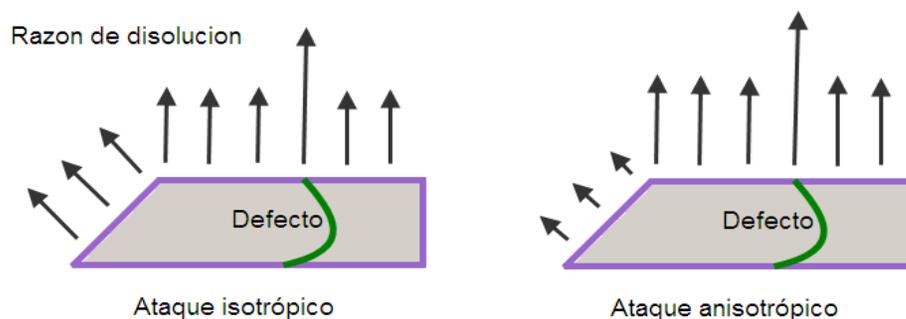


Figura 5.1. Esquema de los ataques Isotrópico, Anisotrópico y Revelado de defectos.

Hay tres razones principales para realizar los ataques químicos. Primero, cuando se desea una superficie con características muy similares, se usa el ataque Isotrópico o texturizado uniforme, representado por soluciones a base de HF-HNO₃ y un diluyente [3]. Segundo, cuando se desea resaltar las diferencias superficiales, se usa el ataque anisotrópico (en este caso KOH) y por último, el ataque para revelado de defectos representado por el ataque con HF y la solución Secco.

5.1.1 OXIDO NATIVO

Entre los materiales utilizados en electrónica, el SiO₂ obtenido por oxidación es el aislador cuyas características se aproximan mejor al dieléctrico ideal. El óxido nativo crece espontáneamente sobre una superficie limpia de silicio cuando ésta está expuesta al aire o alguna solución. Tiene una baja densidad de defectos porque tiende a formar enlaces muy flexibles en una red químicamente saturada. Este óxido es inerte en muchas soluciones, es responsable de pasivación de la superficie del silicio, ya que tiene una alta energía de los enlaces Si-O (723 kJ/mol). Las deficiencias de oxígeno sólo pueden esperarse a altas temperaturas o en condiciones de no oxidación, de esta manera, la densidad de enlaces libres en el seno del SiO₂ es muy pequeña [4]. En el aire, el silicio forma una capa de unos 5-20 Å en pocos días dependiendo de las condiciones de preparación. En una superficie perfectamente limpia la formación del óxido es relativamente rápida y alcanza 5 a 7 Å con pocos minutos de exposición al aire, pero cuando es tratada con soluciones de base de HF la formación del óxido es mucho más lenta de alrededor de unos 2 a 3 Å en una semana [5]. Este crecimiento lento de la capa de óxido en HF, se le atribuye a la terminación del enlace de Hidrógeno el cual satura los enlaces rotos y por ende pasiva la superficie [6]. En el dióxido de silicio la existencia de cargas no es nula. Normalmente las trampas de carga en un aislador están asociadas a defectos tales como impurezas y enlaces libres de los elementos que componen el aislador, conformando estados electrónicos capaces de atrapar o ceder cargas [7].

5.1.2 SOLUCIONES A BASE DE HF

El tratamiento químico solamente a base de ácido fluorhídrico es muy lento, pues éste solo disuelve el dióxido de silicio (SiO_2), para aumentar la razón de ataque se agregan oxidantes como el ácido nítrico (HNO_3), para acelerar la reacción y ácido acético como disolvente de tal forma que la reacción sea más controlada dependiendo sólo del tiempo de ataque.

5.1.2.1 MECANISMO DE GRABADO DEL SILICIO

El ataque del silicio, mediante una solución de $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ tiene dos pasos: una reacción de oxidación y una reducción (o disolución) [8]. En la oxidación el ácido nítrico reacciona con el silicio tal como se observa en (4.1) y el ácido Fluorhídrico reacciona con el dióxido de silicio como se observa en (4.2), esta reacción genera calor y vapores siendo muy rápida la disolución de la capa superficial, por lo tanto se le adiciona diluyentes como el ácido acético CH_3COOH para disminuir la velocidad de ataque de la reacción.

(4.1)

(4.2)

Después del proceso de disolución del silicio, la reacción final toma la forma:

(4.3)

5.1.3 SOLUCIONES ALCALINAS

Las soluciones alcalinas son usadas ampliamente en el ataque de materiales a base de silicio, entre las soluciones más usadas tenemos KOH, el NaOH y el EDP (Etilenediamide +Pirocatenol+Agua). El uso de estas soluciones está determinado por factores como la rata de ataque, selectividad, anisotropía, poca corrosión, calidad superficial, control, seguridad e impacto ambiental.

Una de las principales ventajas del KOH es su alta velocidad de ataque y su naturaleza no tóxica. La desventaja radica en su baja velocidad de ataque al SiO_2 , la baja velocidad de

ataque a películas metálicas y la potencial contaminación con potasio de la superficie atacada, la característica más notable de las soluciones como el KOH es la sensibilidad del ataque a las orientaciones cristalinas, el cual es la base para los ataques anisotrópicos, aunque la razón de ataque puede ser muy baja a temperatura ambiente, ésta puede ser 2000 Å/s en concentraciones de 40% de KOH. A altas temperaturas la agitación durante el ataque incrementa la razón de ataque, la anisotropía de este ataque se da por la diferencia entre las razones ataque de los planos $\{110\} > \{100\} > \{111\}$ [9], la cual ocurre debido a que la energía de enlace es diferente en cada plano cristalino. Esta diferencia entre los planos de ataque depende además de la concentración.

5.1.3.1 MECANISMO DE ATAQUE DEL KOH.

El ataque del silicio en KOH es un proceso de disolución y evolución Hidrógeno [11]. Dos moléculas de Hidrógeno son enlazadas por un átomo de silicio disuelto durante el ataque. El principal producto está dado por SiH_2Cl_2 , el cual puede ser fuertemente polimerizado. La molécula SiH_2Cl_2 también es una especie activa en este ataque, el agua también actúa durante el ataque, ya que en alcoholes no hay ataques y el catión H^+ no está directamente envuelto en el ataque porque el ataque al silicio es similar en otras soluciones alcalinas. Toda la reacción química a base de KOH está dada por:

(4.4)

En ella se observa que el silicio reacciona con un ión OH^- y produce un ión de Hidróxido e Hidrógeno.

5.2 DEPOSICIÓN DE LA CAPA DELGADA.

Actualmente la tecnología de recubrimientos y capas delgadas ha alcanzado un fuerte desarrollo debido a la gran variedad de aplicaciones, que van desde los recubrimientos protectores y decorativos utilizados en la industria mecánica y del automóvil, arquitectura, semiconductores, etc. Este avance se debe a recientes desarrollos de la tecnología de vacío, técnicas de deposición, de análisis de superficies y de caracterización eléctrica,

mecánica y óptica. Al realizar capas delgadas se pretende aprovechar las nuevas propiedades del material cuando una de sus dimensiones es extremadamente pequeña. Los átomos de la superficie de un material están sometidos a fuerzas eléctricas asimétricas debido a la interrupción abrupta de los enlaces de los átomos de la superficie, lo cual hace que la energía de estos átomos sea diferente a los del interior. Debido a ello, las propiedades de los átomos de la superficie son diferentes.

5.2.1 EL PROCESO DE SPUTTERING.

La técnica de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío, denominada Sputtering, es principalmente un proceso de bombardeo iónico (figura 5.2). Mediante este proceso se consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato, del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él.

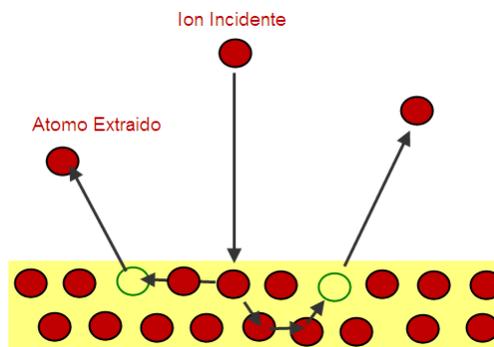


Figura 5.2. Proceso de Sputtering, extracción de iones.

El objetivo fundamental de la producción de capas delgadas de oro es aprovechar las características conductivas y poco reactivas del oro para hacer contactos semitransparentes sobre silicio multicristalino y así determinar los tiempos de espesor de capa y cuál es el tratamiento superficial adecuado, para la obtención de LBIC en silicio multicristalino. La metalización de las capas de silicio se hizo con un pulverizador catódico marca Balzers SCD 004 que se muestra en la figura 5.3.



Figura 5.3. Equipo de pulverización catódica usado para la capa semitransparente de oro.

5.3. MICROSCOPIO ÓPTICO.

El microscopio óptico se divide en dos tipos, de luz transmitida y luz reflejada. En este estudio se hace uso del microscopio óptico de reflexión, el cual consiste en un haz paralelo de rayos procedentes de una fuente luminosa adecuada, que se refleja en un vidrio plano inclinado para que, a través del objetivo, alcance la muestra. Una parte de la luz incidente sobre la superficie de la muestra es reflejada y vuelve a pasar a través del objeto dando una imagen ampliada del lugar iluminado. Para estudiar y observar la muestra, ésta ha de ser plana y estar pulida. Plana, porque a grandes aumentos permita enfocar la imagen simultáneamente en planos situados a distintos niveles, y pulida, para ver únicamente detalles propios de su estructura y no imágenes ajenas a ella que pueden enmascararla. La preparación de la muestra consiste de los procesos de desgaste,

pulido y/o ataque químico. Para la caracterización de los ataques químicos sobre silicio se usó un microscopio óptico de marca Olympus PME 3 (figura 5.4) el cual posee aumentos de 5x, 10x, 50x, 100x. Comparándose las muestras con una regla microscópica de 0.1 mm de distancia entre las divisiones de la misma.



Figura 5.4 Microscopio óptico de reflexión usado para caracterizar las muestras de silicio multicristalino.

5.4. CORRIENTE INDUCIDA POR HAZ LASER (LBIC)

Los sistemas LBIC son básicamente equipos capaces de proporcionar la respuesta de un dispositivo optoelectrónico en función de la posición de un haz láser que se hace incidir sobre su superficie. Esta respuesta se presenta como un mapa de fotocorriente localizada contra posición, identificándose zonas con defectos a lo largo de toda la superficie, lo cual permite medir la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos en áreas extensas, además permite medir la longitud de difusión de los portadores fotogenerados. La utilidad fundamental de este tipo dispositivo es la detección de zonas no activas del semiconductor, así como hacer un diagnóstico de la uniformidad de las propiedades del mismo.

En la figura 5.5 se muestra un esquema del LBIC, en ella se observa que el haz generado por el diodo láser es conducido a un polarizador que regula la intensidad del mismo, y luego pasa a un espejo semitransparente que actúa como divisor, una parte del haz entra

en el sensor de luz reflejada y el otro al sensor de corriente, para comparar la intensidad de luz directa con la reflejada por la muestra; luego mediante espejos, el haz se hace incidir en la muestra la cual está colocada en una mesa posicionadora que la mueve en el plano X-Y para hacer incidir el haz en toda la superficie, la fotocorriente inducida se recoge por los contactos metálicos ubicados en la parte superior e inferior de la muestra. Para la técnica LBIC, se usó un dispositivo construido en la universidad de Valladolid (España) en los laboratorios de I+D. Este dispositivo cuenta con una fuente Keitley 2500 que fue usada posteriormente para la medida de las curvas voltaje corriente, pues cuenta con una función programable que aplica el voltaje en C.C variando éste desde -3 a 3 voltios y a la vez mide la corriente guardando los correspondientes valores de voltaje y corriente. Una fotografía de la fuente se muestra en la gráfica 5.6.

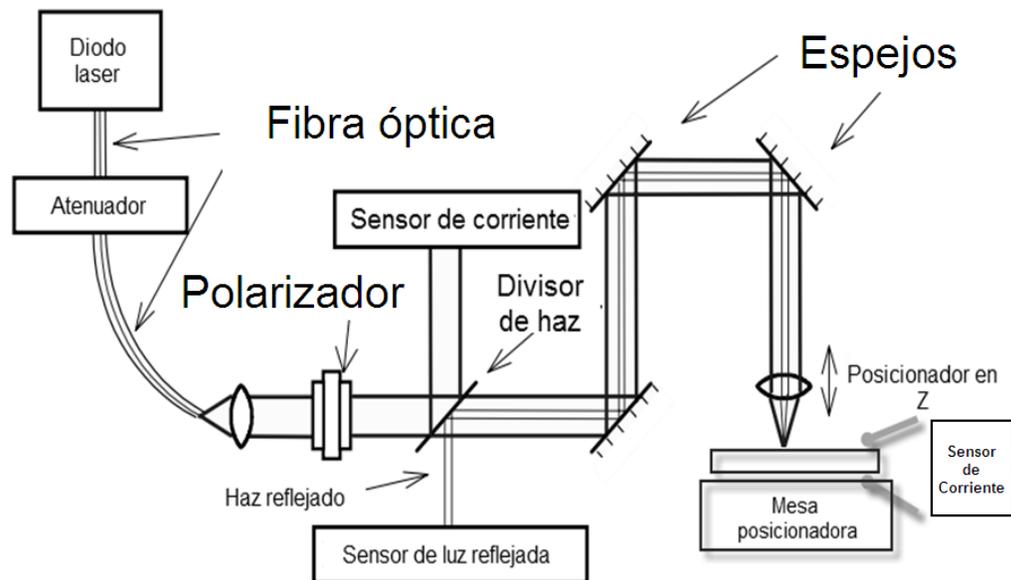


Figura 5.5. Esquema de LBIC. La mesa posicionadora mueve la muestra para hacer incidir el haz sobre toda la superficie.

También se tomaron curvas corriente voltaje (I-V), conductancia voltaje (G-V), capacitancia voltaje (C-V), conductancia frecuencia(G-f) y capacitancia frecuencia(C-f) solamente sobre las muestras que dieron mejor resultado en los mapeos LBIC, con el fin de compararse con las muestras no atacadas, de las cuales solo se hizo una de control.



Figura 5.6. Micro-amperímetro usado en la caracterización I-V de las muestras.

5.1 PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS.

Los lingotes de silicio multicristalino fueron crecidos en crisol por solidificación direccional en la empresa española D.C. Wafers. De los lingotes se cortaron las obleas (~ 15 x 15 cm²) de m-Si tipo p (dopado con Boro), con un espesor de 190 μm y una resistividad de 0.5 a 2 Ω-cm. Las muestras analizadas en este trabajo se obtuvieron mediante el corte de las obleas en cuadrados de 2x2 cm². Estas muestras se clasificaron en siete grupos, de acuerdo al tratamiento superficial realizado sobre ellas. La tabla 1 muestra las sustancias y proporciones usadas para el pulido mecánico y los ataques químicos. Sobre un primer conjunto de muestras sólo hizo ataque alcalino con KOH a 90 °C durante 3 minutos (grupo 1). Otro segundo conjunto de muestras fueron pulidas mecánicamente por ambas caras con polvo de alúmina con tamaño de grano de 0.3 y 0.05 hasta obtener una superficie especular y sin granos (grupo 2), mientras que un tercer conjunto de muestras fueron pulidas químicamente a temperatura ambiente (grupo 4). Por último, un cuarto conjunto de muestras se sometieron a un proceso de revelado Secco y grabado químico (grupos 4, 5, 6, 7). Una parte de las muestras pulidas químicamente se atacaron con el método de grabado las muestras pulidas mecánica y químicamente restantes fueron atacadas con la técnica Secco. Después de ataque, se pasivó la superficie con HF al 2% durante 30 segundos hasta obtener una superficie hidrofóbica, esto se hizo para evitar la rápida formación del óxido nativo de silicio. Finalmente, estas muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con flujo de aire.

GRUPO	TRATAMIENTO	SUSTANCIA DE ATAQUE	PROPORCIÓN	TIEMPO	TEMPERATURA
1°	ATAQUE ALCALINO	KOH: H ₂ O	20% EN PESO	3 MINUTOS	90°C
2°	PULIDO MECANICO	PAÑO ABRASIVO CON UNA SOLUCIÓN DE ALÚMINA Y AGUA	-----	15 A 30 MIN	AMBIENTE
3°	PULIDO QUÍMICO	HF: HNO ₃ : CH ₃ COOH	20:50:30	2.5 MINUTOS	AMBIENTE
4°	PULIDO QUÍMICO+SECCO	HF: HNO ₃ : CH ₃ COOH + HF: K ₂ CR ₂ O ₇	20:50:30 +2:1	2 MINUTOS Y 3 MINUTOS	AMBIENTE
5°	PULIDO MECANICO + SECCO	HF: K ₂ CR ₂ O ₇	2:1	2 MINUTOS Y 3 MINUTOS	AMBIENTE
6°	PULIDO QUÍMICO +GRABADO	HF:HNO ₃ : CH ₃ COOH + HF: HNO ₃ : CH ₃ COOH	20:50:30 + 16:4:10	2 MINUTOS Y 0.5 MINUTOS	AMBIENTE
7°	GRABADO sin pulido	HF: HNO ₃ : CH ₃ COOH	20:50:30 + 16:4:10	2 MINUTOS Y 0.5 MINUTOS	AMBIENTE

Tabla 5.1. Ataques superficiales realizados sobre silicio multicristalino. (*El dicromato de potasio se consiguió a base de disolver 44 g de K₂Cr₂O₇ en un litro de agua destilada).

Una vez realizados los tratamientos, todas las muestras se analizaron mediante microscopía óptica, usando aumentos de 10x, 50x, 100x, con el objeto de determinar los defectos superficiales y las características morfológicas de las muestras. A partir de estos análisis se seleccionaron aquellas muestras cuyo tratamiento reveló mejor la morfología, los defectos, y las fronteras de grano. Posteriormente, estas muestras fueron metalizadas con oro por ambas caras, usando diferentes espesores (de 10 a 20 nm por la parte frontal y entre 30 y 40 nm en la parte posterior) con ello, se consigue tener los contactos para recolectar los portadores generados al iluminar la muestra con un haz láser de 650 y 830 nm, siendo posible hacer la caracterización de los defectos eléctricos en las muestras. En concreto, esta caracterización se realizó mediante la técnica LBIC, donde un haz láser ilumina la muestra y genera portadores, dando lugar a una fotocorriente en función de la posición de iluminación del láser. Los mapas LBIC son muy útiles para localizar zonas con defectos y obtener así las características eléctricas de las zonas con defectos conductivos en el volumen de las muestras. Para finalizar, las muestras se sometieron a una diferencia de potencial en D.C. para observar las características I-V (corriente en función del voltaje) de los contactos eléctricos de las capas de oro sobre cada uno de las superficies dejadas por los tratamientos químicos. Para ello se usó una

fuentes de voltaje de la empresa Keithley, modelo 2400; además, sobre las muestras con mejor desempeño en los mapeos LBIC se hizo un estudio más profundo de la capacitancia y conductancia en función del voltaje para observar el porqué de su desempeño.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 5.

- [1] Don-Gey Liu, Ming-Shih Tsai, Wen Luh Yang, And Chih-Yuan Cheng, Effects of Impurities on Removal of Polysilicon in Chemical-Mechanical Polish, Journal of electronic materials, volumen 30, pp. 53-58, (2001).
- [2] Yuang-Tung Cheng a, Jyh-Jier Ho at all, Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells, Solar Energy , 85, pp. 87–94, 2011.
- [3] W. Dimassi, L. Derbali, M. Bouai"cha, B. Bessais, H. Ezzaouia, Two-dimensional LBIC and Internal-Quantum-Efficiency investigations of grooved grain boundaries in multicrystalline silicon solar cells, Solar Energy 85 (2011) 350–355.
- [4] P. Balk, Elsevier Ed. Edited by Pieter Balk, *Material Science Monographs*, 32, pp. 1191-1195, 1988.
- [5].Jaime Caballero M.,“ películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado”, Tesis de grado, Universidad de Chile, Facultad de ciencias 2002
- [6] L.A. Gheber, M. Hershinkel, G. Gorodetsky, V. Volterra, Investigation of the composition and electrical properties of gold–H-terminated silicon (111)/ interface Thin Solid Films 320 Ž1998. 228–235, 1997.
- [7] Jaime Caballero M., “ películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado”, Tesis de grado, universidad de Chile Facultad de ciencias, 2002.
- [8] D. J. Monk, D. S. Soane, and R. T. Howe, Determination of the etching kinetics for the hydrofluoric acid/silicon dioxide system, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2339, 1993.
- [9] H. Kikuyama, M. Waki, I. Kawanabe, M. Miyashita, T. Yabune, and N. Miki, Etching rate and mechanism of doped oxide in buffered hydrogen fluoride solution, *J. Electrochem. Soc.* 139, 2239, 1992.
- [10] J. W. Faust and E. D. Palik, *Study of the Orientation Dependent Etching and Initial Anodization of Si Aqueous KOH*, *J. Electrochem. Soc.* p. 1413, 1983.

CAPITULO 6: CARACTERIZACIÓN DEL SILICIO MULTICRISTALINO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

6.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS MUESTRAS.

Las muestras se caracterizaron con un microscopio óptico marca *Olimpus PME 3* con aumentos de 5x, 10x, 50x, 100x. En la figura 6.1 muestran micrografías de la superficie del silicio multicristalino sin ningún ataque químico, con aumentos de 5x (a) y 100x (b). En la micrografía de la figura 6.1 (b), se observa una superficie rugosa, irregular y con zonas de diferente relieve.

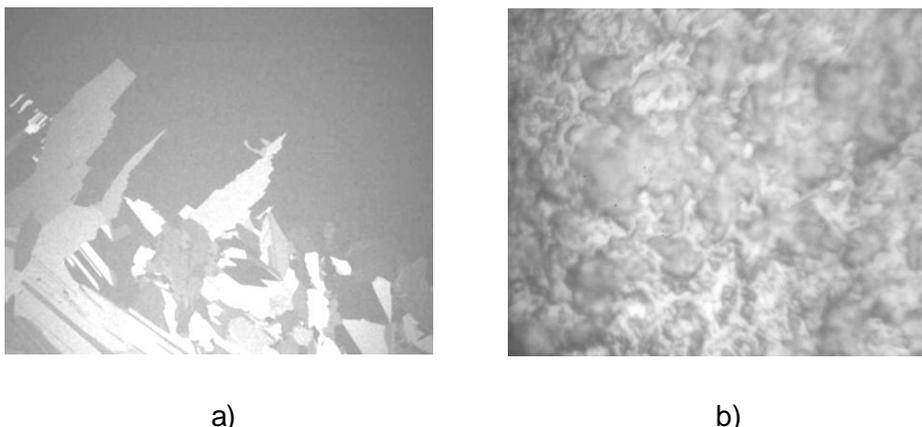


Figura 6.1. Silicio multicristalino sin ningún ataque químico. Micrografía a 5x (a) y 50x (b) de la superficie del silicio multicristalino.

En la fig. 6.2 se muestran los acabados superficiales de los pulidos mecánico (a) y químico (b). Estas superficies no revelan defectos al observarse con el microscopio, ya que en el desgaste la superficie se alisa y aplana de tal forma que los defectos desaparecen, este tipo de tratamiento superficial más que un acabado, tiene como propósito preparar la superficie para posteriores ataques químicos, pues la disminución de la rugosidad deja una superficie plana y brillante apta para que los ataques químicos posteriores sean más uniformes. Al observarse la superficie de una muestra pulida no se identifica que tipo de defecto muestra, tal como observa en el círculo de la fig.6.2 b). En

ésta se observa un defecto pero no permite clasificarlo como una frontera de grano o un apilamiento de fallas.

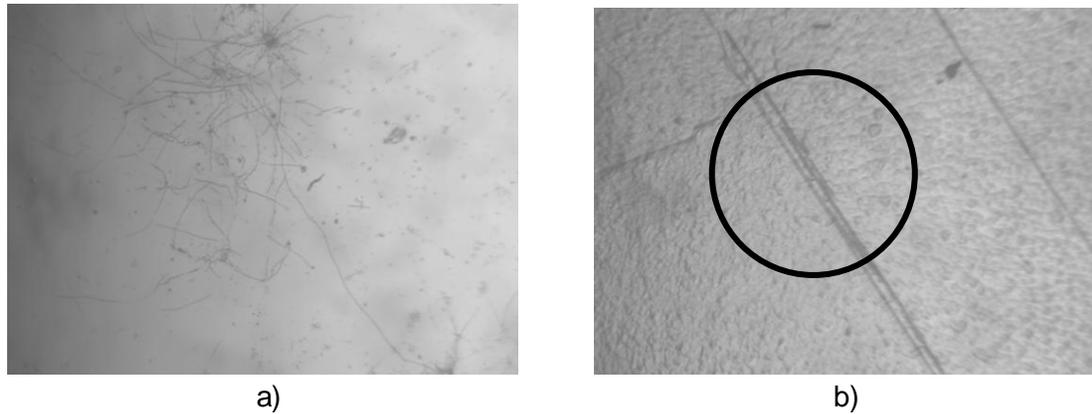


Figura 6.2. Superficies del silicio después del pulido mecánico a) y químico b).

En la figura 6.3 se muestran las superficies resultantes después de atacar las muestras con la solución Secco. En la figura 6.3 a) y b), se observan huecos (“pits”) y surcos, ambos generados durante el ataque químico a las muestras pulidas mecánicamente. Estos huecos superficiales evidencian la existencia de dislocaciones de deslizamiento [1]. Algunos de estos surcos (dislocaciones de deslizamiento) comienzan en un grano y terminan justo en la frontera de ese grano como se observa en la figura 6.3 a). En la figura 6.3 c) se muestra que a lo largo de la frontera de grano también se encuentran dislocaciones y “pits” de ataque en mayor concentración. Algunos de estos huecos o “pits” pueden estar formados también por acumulación de vacancias, ya que están esparcidos aleatoriamente en toda la superficie; además, se observa un apilamiento de defectos que podría tratarse de un apilamiento de fallas (flechas blancas) que terminan exactamente antes de la frontera de grano y se señala con el círculo 1, formando una línea paralela a dicha frontera. Esta configuración es una barrera de dislocación, que impide el movimiento de las mismas durante la etapa de enfriamiento del lingote de silicio, formándose un apilamiento de dislocaciones, este tipo de barrera en particular es similar a la llamada “*Barrera de Lomer-Cottrell*” [2]; sin embargo, hay ocasiones en que las fronteras de grano actúan como barreras. En general se observa en las figuras, que las

dislocaciones de deslizamiento son más comunes en la frontera de grano, aunque también se observan intragrano como en la figura 6.3 d).

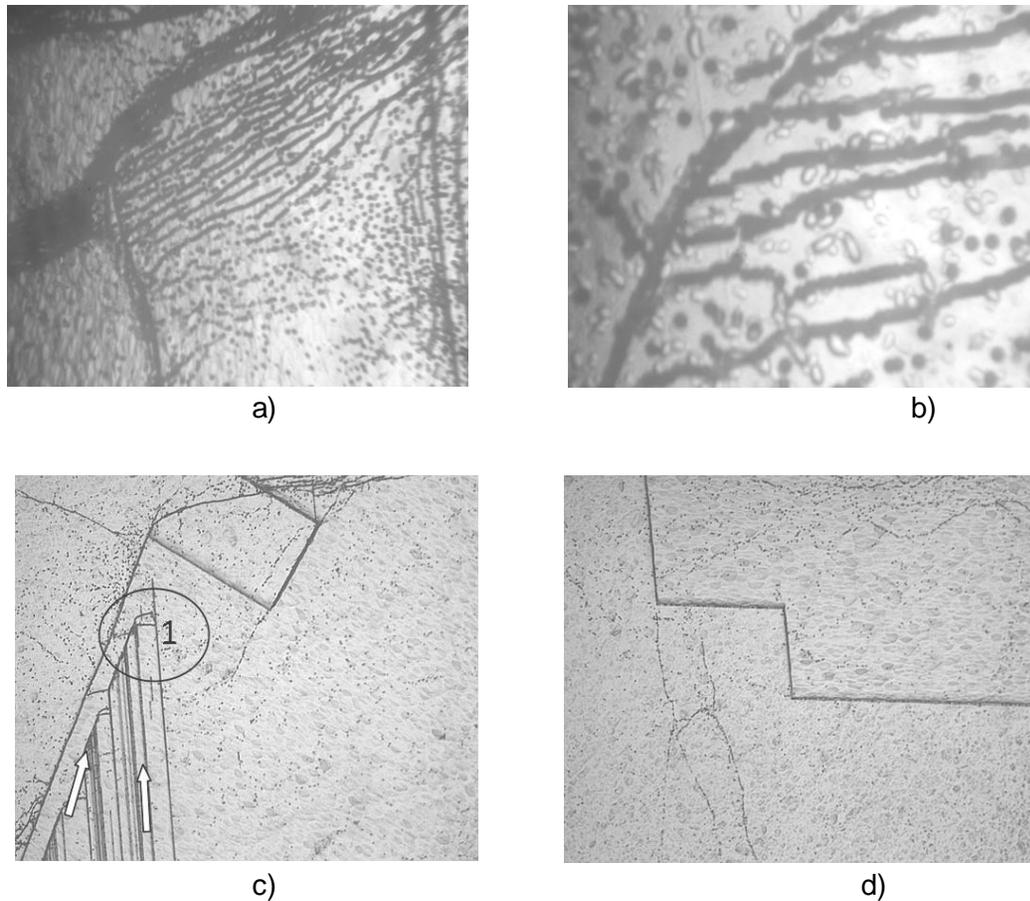


Figura 6.3. Ataque Secco con pulido mecánico (a), (b) y pulido químico (c), (d).

A continuación, en la figura 6.4 se muestran las superficies después del ataque de grabado químico. En ellas se observan un grabado químico con previo pulido a) y un grabado químico sin pulido en b). Se pueden observar algunos surcos y “pits” de ataque en ambas micrografías, pero llama la atención que algunos defectos marcados con círculos en la figura 6.4 c) y d) no se encuentran en las muestras con previo pulido lo cual sugiere que han sido “borrados” de la superficie durante el pulido previo, lo que indica que existen defectos o posibles inclusiones metálicas de tipo superficial que el pulido químico remueve. Estos defectos podrían ser causados durante el proceso de corte de la sierra, lo cual como es conocido [3], introduce impurezas metálicas que son incluidas en la capa superficial durante la formación del óxido nativo del silicio. Este ataque texturiza la

superficie debido a su isotropía, es bueno para revelar defectos y además permite diferenciar las fronteras de grano porque los óvalos de ataque son ligeramente mayores en una orientación que en la otra y además, graba los bordes de grano permitiendo su fácil identificación.

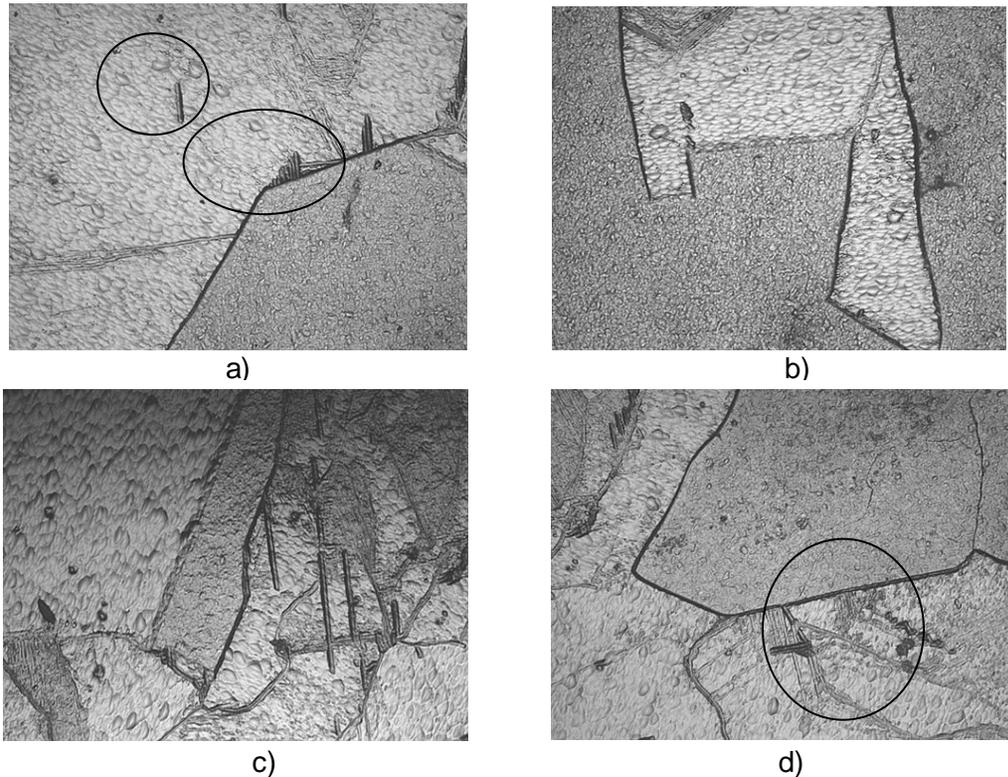


Figura 6.4. Grabado químico con previo pulido químico a), b) y sin pulido químico c), d).

En la fig. 6.5, se muestran superficies después del ataque químico con KOH. Estas superficies presentan un ataque anisotrópico ya que cada orientación cristalina es disuelta a diferente velocidad. Estas muestras atacadas son de color metálico, muy brillante, presentan zonas o regiones con un mismo relieve, esto indica que los granos tienen igual orientación cristalina y algunas de estas regiones tienen formas de terrazas, triángulos, pirámides, rectángulos, etc. En la figura 6.5 b) en el círculo se observa una frontera de grano. El cambio en la forma de los granos en la intersección marcada en el círculo, indica que existen varias fronteras de grano terminando en ese lugar. En otros lugares se encuentran zonas con líneas gruesas (círculo fig. 6.5 d) y en ocasiones paralelas unas con otras, por lo que se trata de un apilamiento de fallas, en donde algunos de estos

apilamientos se encuentran muy cercanos y otros más espaciados. Estos apilamientos pueden ser originados por falta o inclusiones de planos diferentes que impiden la periodicidad de la red, debido a dislocaciones o acumulación de dislocaciones.

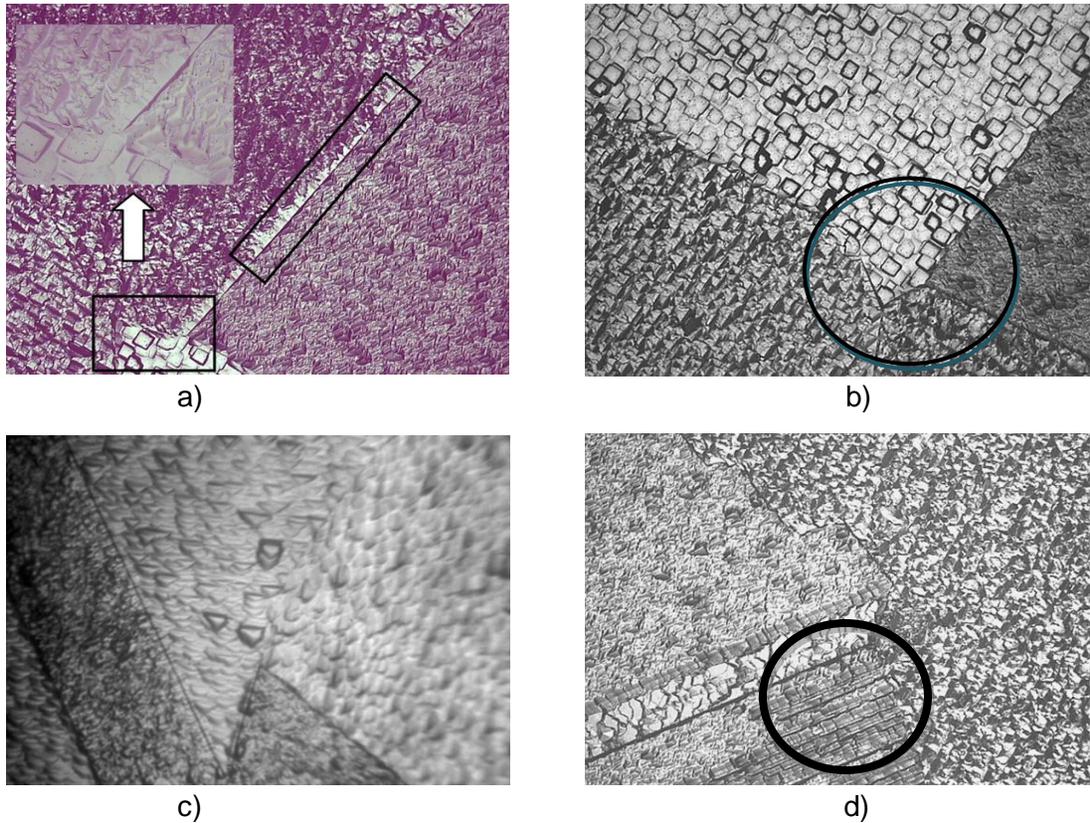


Figura 6.5. Ataque químico mediante KOH. Principales texturas y defectos.

A continuación se muestran los resultados de los mapeos LBIC sobre cada uno de estos ataques químicos con sus respectivas micrografías de luz reflejadas con el objetivo de comparar superficies y defectos.

6.2 CARACTERIZACION ELECTRICA.

6.2.1 CARACTERIZACIÓN POR LBIC.

Como se indicó anteriormente las muestras después de metalizadas con oro se sometieron al barrido LBIC. Los resultados se describen a continuación y se muestran en el orden de mejores resultados LBIC

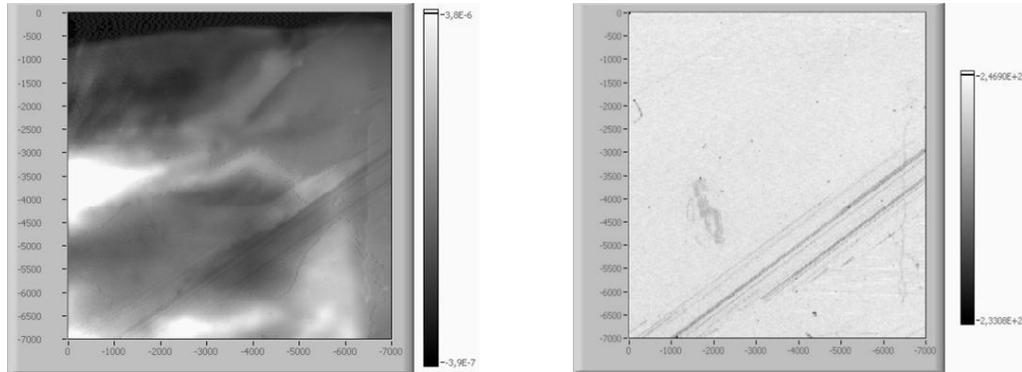


Figura 6.6. Barrido LBIC de muestras tratadas con pulido químico. a) Imagen LBIC y b) micrografía luz reflejada.

En la figura 6.6 se muestra el barrido característico mediante la técnica LBIC de las muestra del grupo 3 de la tabla 5.1, pertenecientes al pulido químico. En ellas no se obtuvo un buen mapeo, para ninguna de las muestras ya que la imagen es muy borrosa y no detalla defectos de recombinación de portadores o eléctricamente activos.

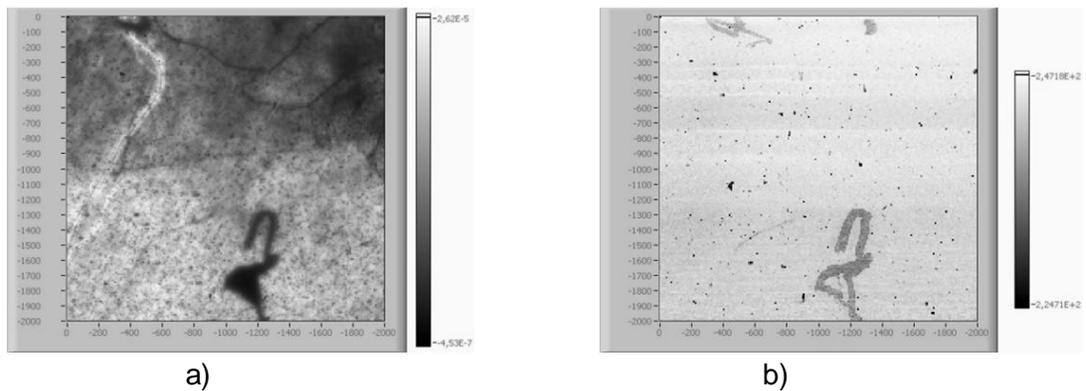


Figura 6.7. Contraste LBIC para muestras con pulido mecánico. Se observan líneas de recombinación pero tienen poca definición.

En la figura 6.7 se muestran los barridos LBIC pertenecientes a muestras pulidas mecánicamente y en ellos se puede observar las líneas oscuras generadas por defectos eléctricamente activos. Este pulido muestra una mejoría en la imagen LBIC pero no detalla claramente los defectos. Al comparar las imágenes LBIC con las de luz reflejada,

se observa que en la micrografía con luz reflejada no hay defectos visibles, lo cual no es útil, porque no se sabe con exactitud en qué región del grano está el defecto eléctrico, por lo que es importante conocer si se trata de una frontera de grano o un defecto intragrano [3]. Es importante señalar que el pulido mecánico es poco reproducible y es muy laborioso al momento de hacerlo, porque los esfuerzos en la abrasión podrían causar grietas (ver figura 6.7e) que en realidad serían defectos inducidos durante el estudio. Además, este pulido resulta poco práctico por su elaborado proceso.

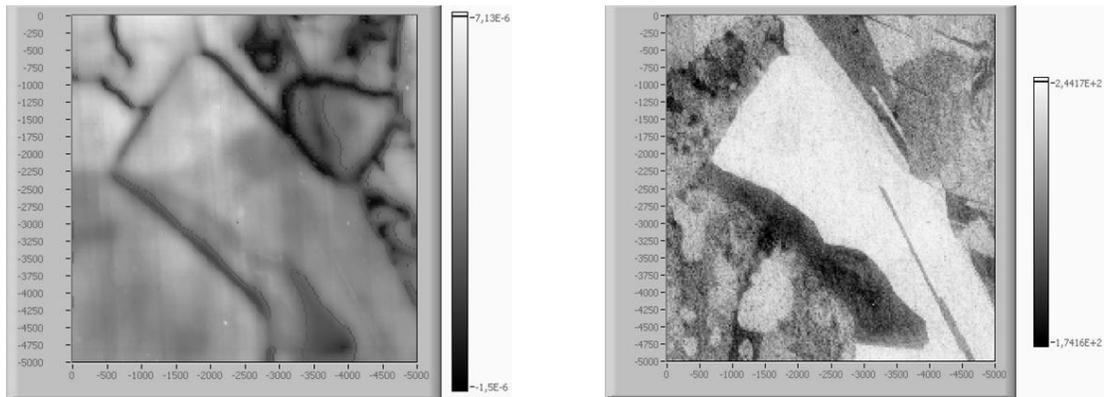


Figura 6.8. Imagen LBIC de la muestra con grabado químico con previo pulido químico. Esta imagen muestra defectos concordantes con los observados en la imagen de luz reflejada.

En la figura 6.8, se muestra la correspondencia entre la imagen LBIC y la micrografía de luz reflejada con grabado químico. Esta imagen muestra defectos y en general existe correspondencia entre esos defectos y el relieve mostrado por la micrografía. Este tratamiento aunque es bueno, tiene problemas con la reproducibilidad, la imagen mostrada es la de mejor mapeo LBIC obtenida, las demás fueron similares a las de la figura 6.6, cuyas imágenes son borrosas y poco detalladas.

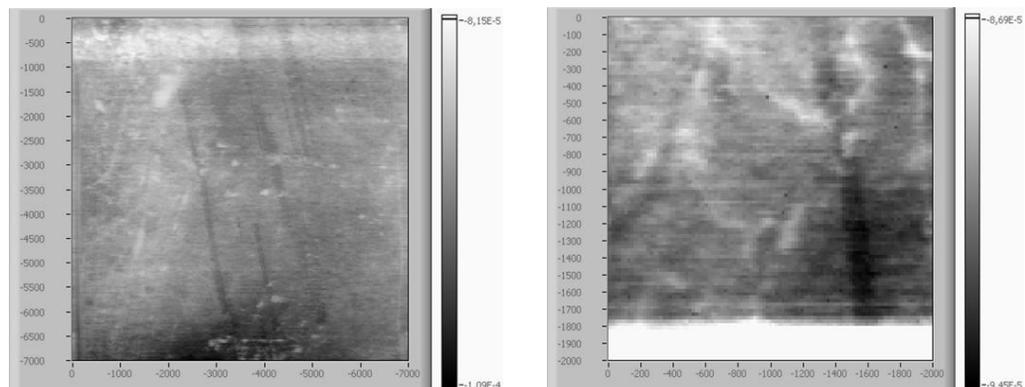


Figura 6.9. Primeros LBIC en la muestras de KOH.

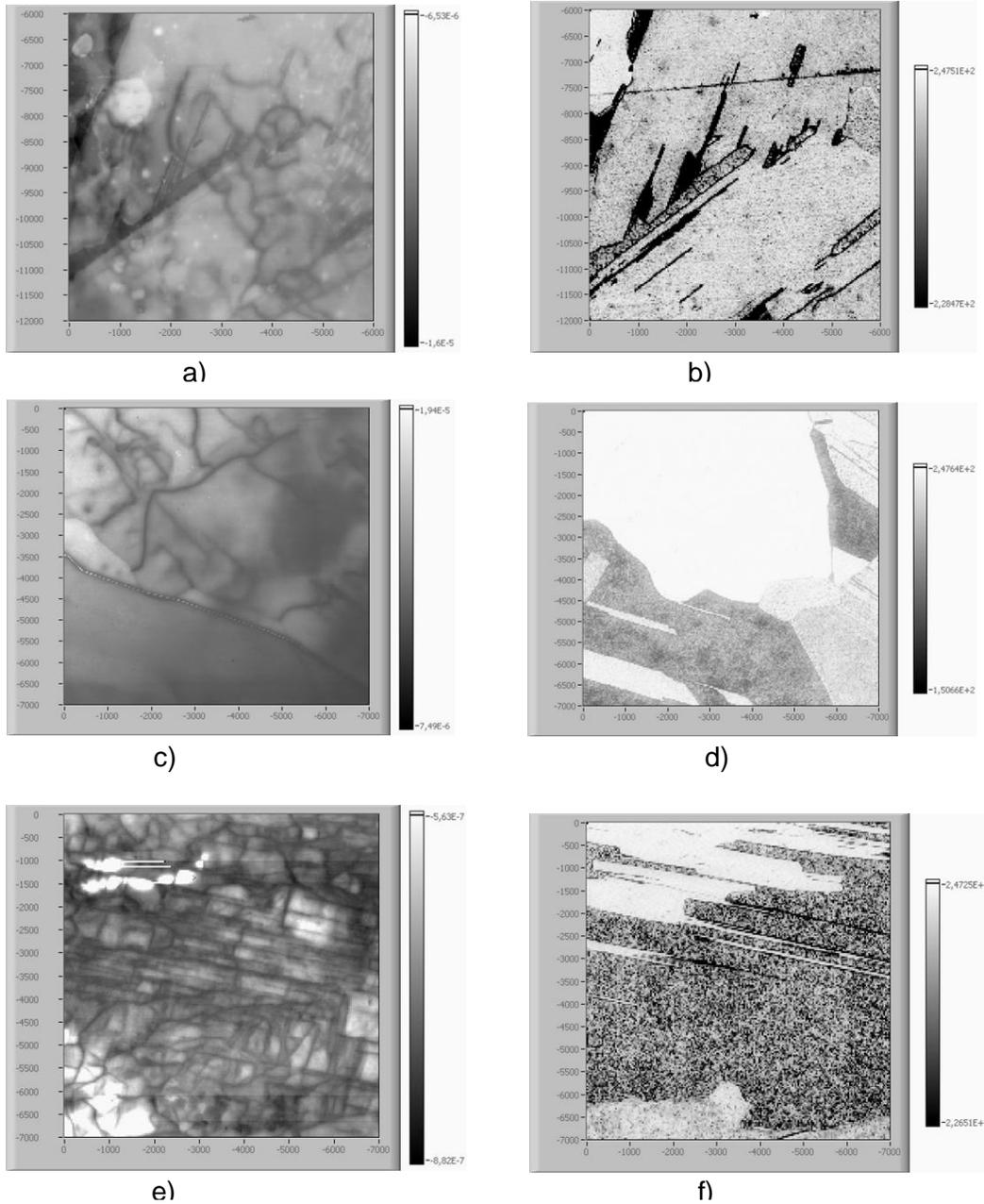


Figura 6.10. Barrido LBIC para muestras (KOH) con metalizaciones optimizadas. Las figuras de la izquierda a), c), y e) corresponden a imágenes LBIC y las de la derecha a imágenes de luz reflejada.

En la figura 6.9 se muestra el contraste inicial en muestras atacadas con KOH, en la figura 6.9 a) y b), el contraste se realizó con un haz laser de 639 nm a) y 830 nm b) y con una metalización de capa gruesa (tiempo de deposición de 80 segundos) por ambas caras. El barrido resultante muestra un contraste muy borroso que no detalla ningún defecto eléctrico. Luego de optimizar los tiempos de deposición de las capas de oro a 20 segundos en la capa delantera y 80 segundos en el contacto posterior, y con una corriente de 20 mA, el mapeo LBIC mejoró, obteniéndose las imágenes mostradas en la Fig. 6.10. En las figuras 6.10 a), c), y e), se observan defectos ubicados en las fronteras de grano y también intragrano, los cuales son eléctricamente activos, por lo que se observan oscuros [4,5]. Estos defectos en forma de caminos oscuros, actúan como zonas de recombinación para los portadores de carga produciendo una corriente muy pobre o nula. En el círculo de la Fig. 6.10 c) existen defectos que se encuentra en la frontera y también intragrano, estos mismos defectos se detectan en la micrografía ya que podrían estar localizados en el volumen interno y no superficialmente. Estos defectos en su mayoría son generados por dislocaciones y por contaminantes metálicos disueltos que se alojan en las fronteras de grano y en el interior del grano durante el proceso de enfriamiento o en las dislocaciones [6]. El tratamiento con hidróxido de potasio (KOH) genera imágenes LBIC con defectos bien definidos. Esta técnica podría usarse para el estudio de defectos debido al estrés inducido tal como se puede ver en la figura 6.10, e) y f). En estas micrografías se muestra el mapeo realizado sobre una muestra pulida mecánicamente y luego tratada con KOH. También se observan defectos en mayor cantidad que en las otras muestras atacadas con KOH y esto se debe a que el pulido realizado no fue cuidadoso de tal manera que al colocar las muestras en el paño giratorio humedecido con la solución de alúmina y agua, se generaron esfuerzos de compresión que pudieron inducir micro grietas o deslizamientos de corte en la lámina de silicio.

6.2.2 CURVAS VOLTAJE CORRIENTE.

Después de realizadas las caracterizaciones con LBIC, a todas las muestras se les sometió a una diferencia de potencial que variaba de -3V a 3V. Las gráficas obtenidas inicialmente se muestran en la figura 6.11, se escogió este rango para evitar el calentamiento del contacto. En la muestra sin tratamiento químico (E) se tomó un rango

de voltaje que varió entre -5V y 5V porque la resistencia del contacto es mucho mayor ($100\text{k}\ \Omega$) que en el resto de las muestras ($0.1\text{-}1.5\ \text{k}\Omega$), y porque su comportamiento en un rango mayor se usa para posteriores comparaciones con otras muestras. Esta muestra presenta además un comportamiento simétrico tanto para voltajes positivos como negativos y una baja conducción eléctrica causada principalmente por la capa de óxido e impurezas superficiales. La superficie del silicio sin tratamiento químico se comporta como un aislante [7], con zonas de alta recombinación de portadores, razón por la que no presenta respuesta LBIC. En la figura 6.11 se muestra el comportamiento eléctrico del resto de las muestras. Los tratamientos en ellas son las de grabado químico (A), KOH (B), pulido mecánico (C), pulido químico (D). Las curvas indican contactos rectificantes y todas las muestras presentan su mayor variación de corriente cerca del cero. La muestra A tiene un comportamiento lineal a tramos, la resistencia se mantiene constante, lo cual corresponde a un comportamiento óhmico por tramos. La muestra tiene resistencias de $109,05\ \Omega$ en polarización directa (izquierda) y $32765,83\ \Omega$ en polarización inversa (derecha). En la figura 6.12 se muestra el ajuste usado para medir dicha resistencia.

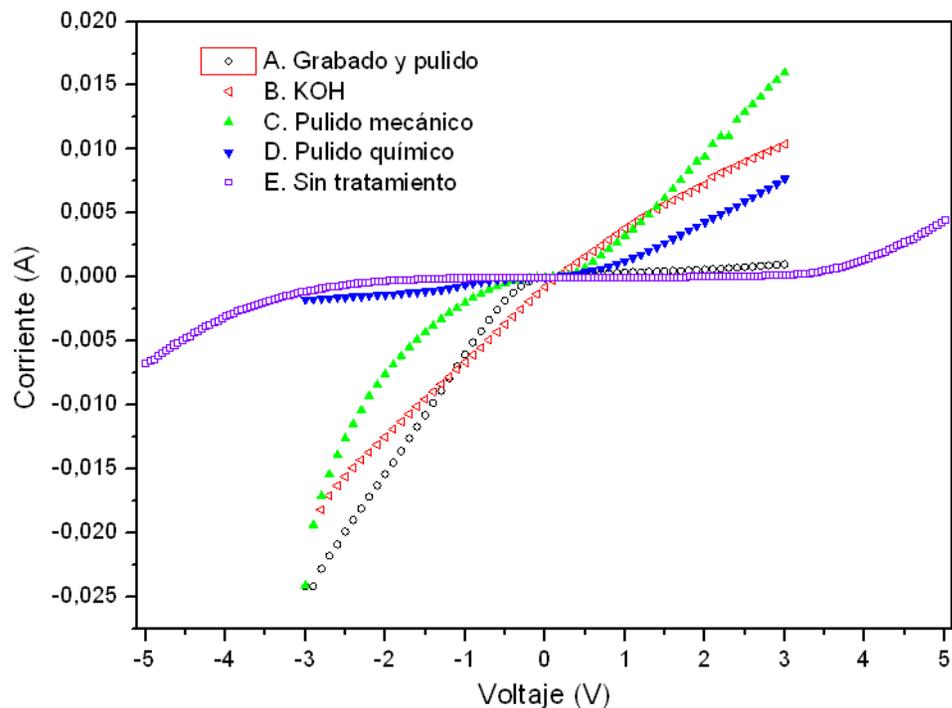


Figura 6.11. Gráfica corriente voltaje de las muestras atacadas químicamente. (A) Presenta pulido químico y luego grabado, (B) atacada con KOH, (C) con pulido mecánico y (D) con pulido químico.

La muestra (B) tiene un comportamiento lineal para voltajes negativos, presenta una buena conducción eléctrica aunque menor que la de pulido mecánico (C), para voltajes positivos el comportamiento no es lineal. La muestras (C) y (D) tienen curvas similares para voltajes positivos, pero, el comportamiento es diferente para voltajes negativos, presentándose en la muestra (C) una alta conducción eléctrica en ambas direcciones.

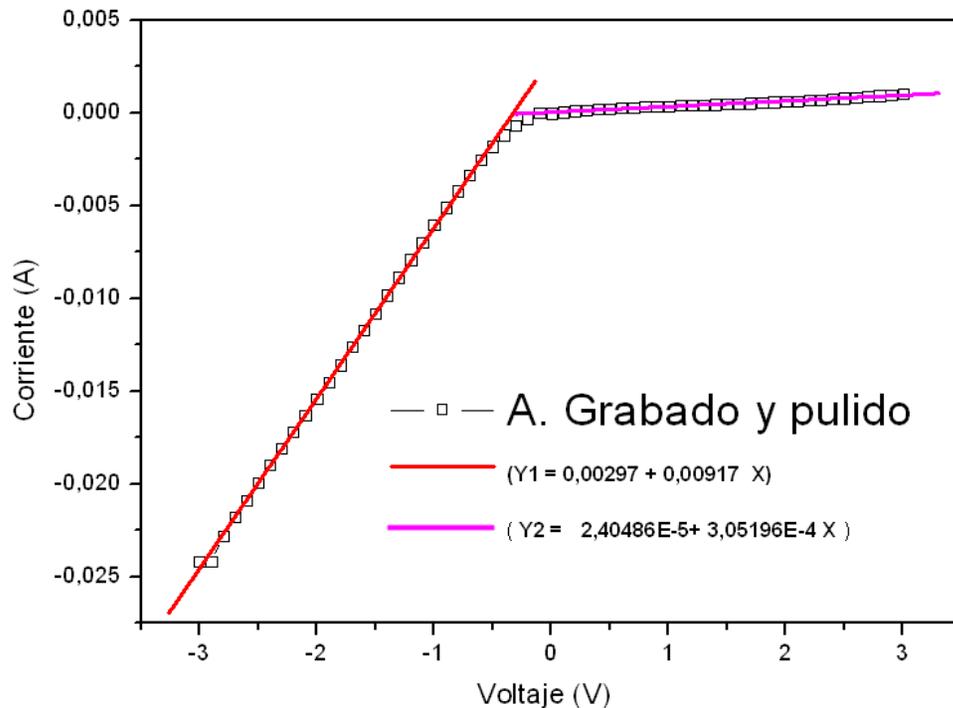


Figura 6.12. Curva de voltaje corriente de la muestra A, atacada con grabado químico, las resistencias fueron de 109,05 Ω y 32765,83 Ω.

Para un estudio más profundo de la conducción eléctrica en los contactos antes descritos se tomaron nuevas medidas, principalmente al grupo de control y al grupo de mejor desempeño en LBIC. Los resultados se describen a continuación.

6.2.3 CURVAS CAPACITANCIA VOLTAJE.

Para complementar la caracterización de los contactos eléctricos, además de las curvas Corriente-Voltaje se tomaron también las de Capacitancia-Voltaje, Conductancia(G)-Voltaje, Capacitancia-frecuencia y Conductancia (G)-frecuencia, ello con el fin de analizar

el comportamiento eléctrico de las impurezas presentes en la interfaz metal semiconductor. En la Fig. 6.14 se muestran los resultados del estudio I-V de los tratamientos que mejor LBIC mostraron. Para complementar el estudio con tratamiento KOH, a una muestra de este tratamiento se le hizo un pulido químico posterior y luego se realizaron los contactos. Esto con el fin de verificar el comportamiento del pulido químico sobre el KOH al hacer más lisa la superficie.

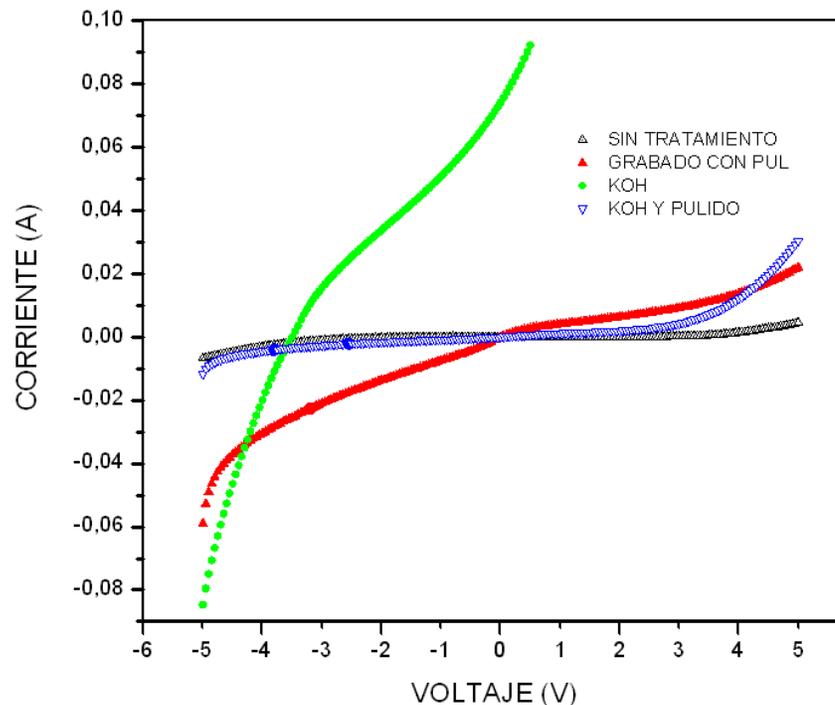


Figura 6.13. Grafica de corriente en función del voltaje para las muestras de mejor comportamiento LBIC.

En la gráfica 6.13. Se observa nuevamente que todos los contactos son rectificantes y la mayor conducción de corriente se observa en muestra tratada con KOH. Esto podría estar relacionado con la poca rugosidad que presenta cada grano ya que independiente de las orientaciones cristalinas siempre la superficie de ellos es lisa, brillante y muy limpia, con terminaciones salientes que tienen una parte plana donde se puede acomodar el oro al ser depositado con el sputtering. En ella no se observan huecos de ataque como en las superficies tratadas a base de HF como se pudo constatar en las gráficas 6.5a, 3.6a y 6.2b. En la muestra tratada con KOH el rango de voltajes fue menor precisamente para evitar su recalentamiento debido a su alta conductividad. Es interesante observar la curva

de la muestra tratada con KOH y pulido químico posterior. En ella se observa mayor conducción eléctrica para voltajes positivos y menor para polaridad invertida. Estas muestras al hacerles un ataque químico de pulido suavizan más su superficie con una reducción de la conducción eléctrica. Esto puede observarse al comparar la muestra KOH con la muestra de KOH con pulido químico. La muestra de pulido y grabado presenta buena conducción eléctrica, pero esta curva es irregular porque la curva hace un cambio brusco para voltajes negativos entre -4V y -5V, mientras que para las zonas cercanas a cero el comportamiento es casi lineal, presentan mayor conducción eléctrica para voltajes negativos que para voltajes positivos; esto indica una resistencia mayor.

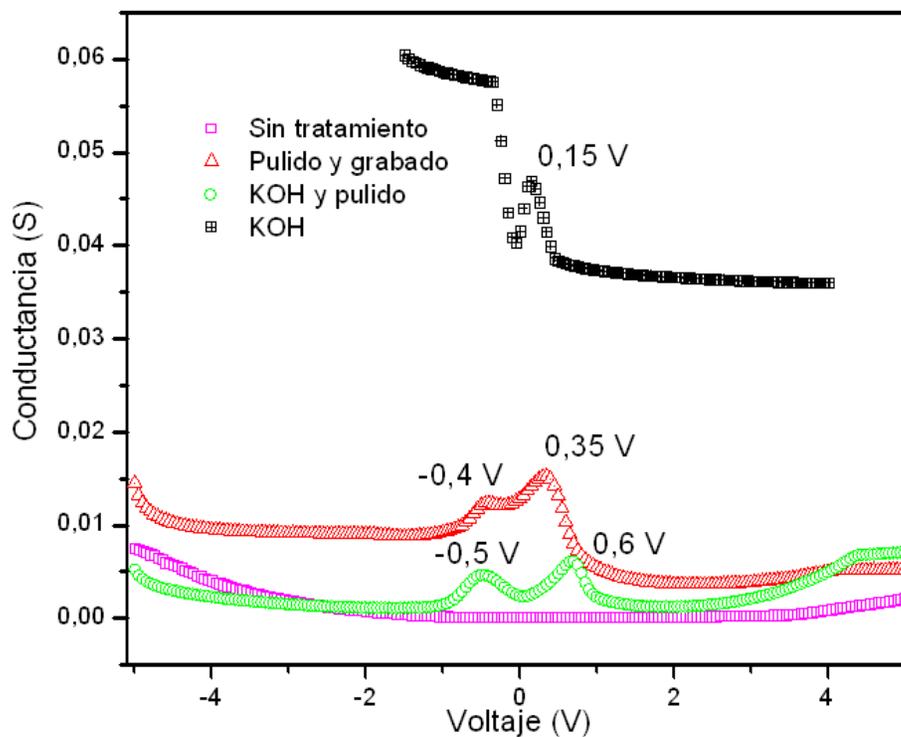


Figura 6.14. Curvas de conductancia contra voltaje. La mayor conductancia corresponde al KOH y la menor conductancia a la muestra sin tratamiento químico.

La muestra de KOH con pulido tiene buena conducción eléctrica para valores positivos y menor para valores negativos del voltaje, por lo que es interesante observar que esta hace un cambio suave en la conducción presentando gran semejanza con la curva del diodo rectificante, esto indicaría un buen contacto Schottky, el cual se caracteriza por una mayor conducción eléctrica en una dirección que en otra.

En la Fig. 6.15 se muestran las curvas de capacitancia contra voltaje y en ellas se confirma que la mayor conducción eléctrica es la tratada con KOH y la de menor conducción es la muestra sin tratamiento químico, confirmando la observación inicial. En esta misma figura se observan los voltajes correspondientes a los picos de conductancia, además se observa que estas curvas presentan dos picos de conductancia, que podrían ser causados por la interfaz metal-semiconductor de la metalización en la parte delantera y posterior de la muestra. En cada pico se midió el voltaje, este voltaje se conoce con el nombre de banda plana [8,14]. Este comportamiento también fue reportado en [9,10,11], y es causado por los estados interfaciales en la estructura del contacto entre el metal y el semiconductor. Estos estados interfaciales cuando están en equilibrio con el semiconductor pueden seguir a la señal de voltaje alterno (a.c.) para las frecuencias bajas y debido a esto, generan un exceso de carga que se suma a la capacitancia de carga espacial de la interfaz metal semiconductor, produciendo así, picos de capacitancia. Entonces, la curva con menor voltaje de banda plana corresponde a la tratada con KOH indicando que hay pocos estados interfaciales en esta muestra.

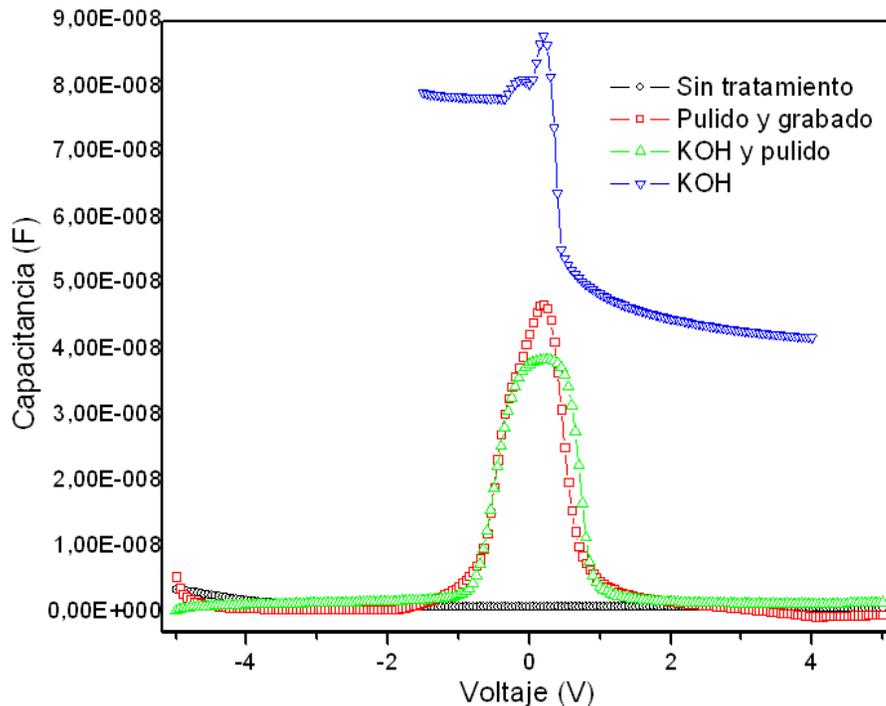


Figura 6.15. Gráfica de capacitancia contra voltaje. La curva de menor pico es la KOH con pulido químico, además presenta mayor simetría.

En la figura 6.15 se observa que la curva de capacitancia con menor altura y mayor simetría es la de KOH con pulido químico, por lo tanto esta presentaría menor cantidad de estados interfaciales, siendo entonces, el contacto metal-semiconductor de mejores características eléctricas. Lo anterior contrasta con el hecho de que esta muestra no presentó un buen contraste LBIC, al parecer el pulido químico posterior al ataque KOH, no es bueno para los mapeos LBIC. En general podría decirse que este pulido no permite estos mapeos, ya que en todas las muestras metalizadas ninguna presentó buena respuesta. Lo ideal es hacer pulido químico antes del ataque químico definitivo y no después de él.

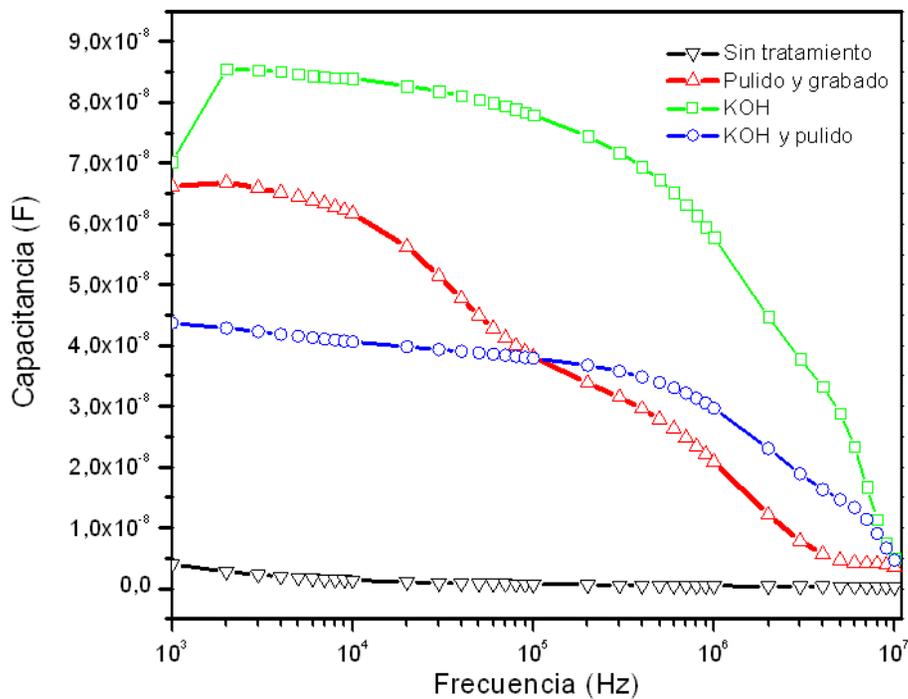


Figura 6.16. Curvas de capacitancia contra frecuencia.

La figura 6.16 muestra las curvas de capacitancia frecuencia y en ellas se observa que la curva con menos cambios en la etapa de acumulación del condensador es la que corresponde a la de tratamiento con de KOH. Esto indicaría que existen pocas trampas de carga eléctrica entre la superficie y el contacto metálico o que estas trampas no tienen mucha influencia en la conducción eléctrica. Situación contraria muestra la tratada con pulido químico y grabado, pues, en la curva se observan variaciones de la concavidad, dicho cambio podría estar relacionado con la existencia de varias trampas relacionadas

con estados interfaciales, los cuales presentan respuestas transitorias de la carga interfacial al variar la frecuencia del voltaje [13,14].

REFERENCIAS DEL CAPITULO 6.

- [1] El Ghitani H, Pasquinelli M, Martinuzzi S. Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells. *J Phys III* 1993;3:1941–6
- [2] Hirth JP, Lothe J, editors. *Theory of Dislocations*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1982. Perichaud. Gettering of impurities in solar silicon. *J Phys*, Elsevier, 72 (2002) 315–326
- [3] Nan Chen, Shenyu Qiu, Bingfa Liu, Guoping Du, Guihua Liu, Wei Sun “An optical microscopy study of dislocations in multicrystalline silicon grown by directional solidification method ” *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 276–280
- [4] Modeling and Analysis of Laser-Beam-Induced Current Images in Semiconductors, Busenberg S., Fang W., Ito K., *Journal on Applied Mathematics*, Vol. 53, No. 1, pp. 187-204, Feb., 1993.
- [5] J. BAJAJ, L. O. BUBULAC, P. R. NEWMAN, W. E. TENNANT, AND P. M. RACRAH, Spatial mapping of electrically active defects in HgCdTe using laser beam induced current, *J. Vac. Sci. Tech.*, A5(1988), pp. 3186-3189.
- [6] Hartman K, Bertoni M, Serdy J, Buonassisi T. Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing. *Appl Phys Lett* 2008;93:122108.
- [7] V. M. Srivastava, Capacitance-Voltage Measurement for Characterization of a Metal-Gate MOS Process, *International Journal of Recent Trends in Engineering*, Vol. 1, No. 4, May 2009.
- [8].Jaime Caballero M., “películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado”, Tesis de grado, Universidad de Chile Facultad de ciencias. 2002.
- [9]. B. Sahin, H. Cetin, E. Ayyildiz, ”The effect of series resistance on capacitance–voltage characteristics of Schottky barrier diodes, *Solid State Communications* 135 (2005) 490–495
- [10] P.S. Ho, E.S. Yang, H.L. Evans, X. Wu, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 177.
- [11] J. Werner, A.F.J. Levi, R.T. Tung, M. Anzlowar, M. Pinto, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 53.
- [12] X. Wu, E.S. Yang, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3560.

[13] J. Alberto Luna-López, Mariano Aceves-Mijares, Oleksandr Malik, Caracterización de substratos de silicio de alta y baja resistividad mediante la estructura Al/SRO/Si y comparación con técnicas utilizando estructuras MOS, Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, Superficies y Vacío 17(2), 1-8, junio de 2004

[14] Pınar Özdağ, Capacitance-Voltage Spectroscopy In Metal – Tantalum Pentoxide (Ta₂O₅) – Silicon Mos Capacitors. Thesis Engineering and Science of İzmir Institute of Technology July 2005 İZMİR

CAPITULO 7: CONCLUSIONES

Al finalizar la presente investigación y de acuerdo con los resultados conseguidos se llega a las siguientes conclusiones:

- En las muestras atacadas con la técnica Secco y Grabado se consigue un buen revelado de defectos, tales como fronteras de grano, dislocaciones, etc. Sin embargo, estos tratamientos no conducen a una señal LBIC buena.
- Los pulidos químico y mecánico, generan buenos contactos metálicos, pero no muestran buen contraste LBIC. Esto podría estar relacionado con la rugosidad que aun muestra el pulido químico.
- Se observó que las muestras de mejores características rectificantes fueron las que presentaban pulidos, pero no eran las de mejor contraste LBIC.
- La mejor característica rectificante se obtuvo al pulir químicamente el KOH.
- La metalización en oro mediante sputtering que dio el mejor contacto, se consiguió con un tiempo de 18 a 20 segundos con 20 mA, lo cual corresponde a un espesor de 10 a 20 nm. Esta conclusión se fundamenta por la mejor respuesta LBIC conseguida y por lo tanto se comporta como un contacto semitransparente.
- Entre los tratamientos estudiados, el KOH es el mejor para obtener un buen contraste LBIC y se encontró además, que estas muestras presentan alta conducción eléctrica.
- Mediante el tratamiento superficial con KOH y la técnica del LBIC se puede controlar la calidad de la oblea de m-Si tipo p, antes de difundir la región tipo n de la oblea terminada.
- Mediante el LBIC se pueden definir las regiones con defectos, la longitud de difusión de portadores y las regiones en las cuales existen zonas eléctricamente activas que disminuyen el tiempo de vida media de los portadores minoritarios generando líneas oscuras en las imágenes LBIC.
- La comparación entre los resultados LBIC y el revelado de defectos en superficie ha puesto de manifiesto de forma inequívoca que existen numerosos defectos intragano con una fuerte actividad eléctrica, perjudicial para el desempeño de las

celdas solares finales. De la misma forma, se ha observado en los contrastes que las fronteras de grano presentan una actividad eléctrica pequeña en la mayoría de los casos, no siendo las fronteras de grano los defectos más importantes para el desempeño de las celdas solares.

RECOMENDACIONES.

Este estudio puede profundizarse mediante la fabricación de contactos semitransparentes más económicos que el oro, buscando mediante esto, la aplicación a la tecnología de contactos metálicos en celdas solares.

También sería bueno combinar tratamientos químicos que permitan la observación de defectos como las dislocaciones y a la vez permitan el mapeo LBIC en esa región con defectos, para así observar la conducción eléctrica en estas zonas y la morfología de la superficie.

Para posteriores estudios de este tipo de contactos sería adecuado profundizar en las características eléctricas del tratamiento de pulido químico y la pobre respuesta LBIC de estas muestras ya que este tratamiento es ampliamente usado en el procesamiento de las celdas solar.