



**I
N
A
O
E**

Texturizado de sustratos de silicio cristalino
para aplicaciones en celdas solares

por

Ing. Dulce Guadalupe Murias Figueroa

Tesis sometida como requisito parcial
para obtener el grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS EN LA
ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA**

en el

**Instituto Nacional de Astrofísica,
Óptica y Electrónica**

Octubre 2011

Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

Dra. Claudia Reyes Betanzo
Investigadora Titular del INAOE

Dr. Mario Moreno Moreno
Investigador Titular del INAOE

©INAOE 2011

Derechos reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en
partes.



RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizó un estudio comparativo de la formación de estructuras piramidales sobre superficies de silicio cristalino (c-Si) utilizando procesos de texturizado húmedo y seco.

Hemos estudiado los efectos de los parámetros en el proceso de texturizado húmedo como el tiempo, temperatura y disolución de KOH y NaOH en alcohol isopropanol (IPA). Así como también se estudió sistemáticamente el proceso de texturizado seco usando plasmas de SF_6/O_2 y $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$ con el sistema de grabado por iones reactivos (RIE). Así mismo, se estudió el efecto de la potencia RF, presión, flujo de gases y tiempo de texturizado.

La morfología de las superficies texturizadas se caracterizó utilizando un microscopio electrónico de barrido, mientras que un microscopio de fuerza atómica se utilizó para obtener la rugosidad cuadrática promedio en la superficie de los sustratos texturizados. Igualmente se estudió la reducción en la reflectancia en la superficie de los sustratos texturizados utilizando un espectrofotómetro.

Se optimizó el proceso de texturizado por plasma y se logró obtener resultados similares a los que se obtuvieron con el texturizado húmedo, con lo cual se sugiere el proceso seco como alternativa para la texturización de superficies de silicio y su aplicación a dispositivos fotovoltaicos.

*La presente Tesis es un esfuerzo en el cual,
Agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado durante la
realización de este proyecto.*

*Agradezco a INAOE, institución de enorme calidad, que me brindó todo
el apoyo durante mi estancia.*

*Agradezco a la Dra. Claudia Reyes Betanzo por sus comentarios el
proceso de elaboración de la Tesis y sus acertadas correcciones.
Al Dr. Mario Moreno Moreno por haber confiado en mi persona, por
su tiempo, disposición para la dirección de este trabajo.*

*Agradezco a los miembros del jurado, el Dr. Alfonso Torres Jácome, Dr.
Carlos Zúñiga Islas, Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro, por el tiempo
que dedicaron para revisar este trabajo aún a pesar de tantas
actividades que los ocupan.*

*Al personal de laboratorio de microelectrónica por su apoyo en desarrollo
de la parte experimental de la investigación; en especial a Adrián
Itzmoyotl Toxquiy J. Pablo Alarcón Peña.*

*Gracias también a mis queridos compañeros, por el apoyo y el ánimo
que me brindaron durante más de dos años de convivir dentro y fuera
del INAOE. Abel, Alejandro, César, Jesús, Rafael y Ramón.*

*A mis Padres y hermanos que siempre confiaron y estuvieron para mí
en esta aventura que significó la maestría y que, de forma incondicional,
entendieron mi ausencia.*

*Y por último pero no menos importante, a ti Lizzeth, que desde que
eres parte de mi vida hasta el día hoy sigues dándome ánimo para
terminar esta meta.*

Gracias a todos.

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla por el apoyo económico brindado durante la culminación de este proyecto, como parte del programa de apoyo para que estudiantes de nivel licenciatura y posgrado puedan terminar su tesis y titularse.

INDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Importancia de las energías renovables	1
1.2 Energía solar y ventajas sobre otro tipo de energías renovables	4
1.3 Energía fotovoltaica – panorama general	5
1.4 Ventajas de celdas solares basadas en tecnología de silicio	7
1.5 Importancia del texturizado en obleas de silicio	8
Capítulo 2. Análisis de literatura	
2.1 Energía solar y mapa de distribución de la energía solar en el mundo	12
2.2 Descripción de funcionamiento de una celda solar	15
2.3 Tipos de celdas basadas en silicio	19
2.4 Texturizado en celdas solares: descripción e importancia	23
2.4.1 Grabado Húmedo	26
2.4.1.1 Analisis de literatura de soluciones alcalinas para el texturizado de superficies de silicio.	29
2.4.2 Grabado Seco	33
2.4.2.1 Proceso de texturizado por plasma: “Black Silicon”	37
Capítulo 3. Metodología y técnicas de caracterización	
3.1 Proceso de texturizado húmedo por medio de KOH y NaOH	45
3.2 Proceso de texturizado por plasma SF6/O2 y SF6/O2/CH4	47
3.3 Caracterización de las obleas texturizadas por medio de SEM	51
3.4 Caracterización de obleas texturizadas por medio de AFM	53
3.5 Caracterización de reflectancia de la superficie de las obleas texturizadas	54
3.6 Caracterización de la pasivación de obleas de silicio texturizadas	56

Capítulo 4. Resultados Experimentales	
4.1 Resultados del proceso de texturizado húmedo	60
4.1.1 Resultados de la caracterización por medio de AFM y SEM de las obleas texturizadas	61
4.1.2 Resultados de la caracterización de reflectancia de la superficie de las obleas texturizadas	77
4.2 Resultados del proceso de texturizado por plasma	80
4.2.1 Resultados de la caracterización por medio de AFM y SEM de las obleas texturizadas.	85
4.2.2 Resultados de la caracterización de reflectancia de la superficie de las obleas texturizadas	100
4.3 Resultados de la caracterización de la pasivación de obleas de silicio texturizadas	103
4.4 Discusión de resultados	110
Capítulo 5. Conclusiones	123
Lista de Tablas	126
Lista de Figuras	127

Capítulo 1

Introducción

1.1 Importancia de las energías renovables.

El rápido crecimiento en el consumo de energía hace que la producción de ésta sea parte de los problemas actuales en el mundo. Por ejemplo, se requiere energía para mantener la producción de alimentos, de textiles, y de la mayoría de los materiales que usamos cotidianamente, así como para transportarnos, para lograr un mayor confort climático, para comunicarnos a distancia, e incluso para mantener nuestro avance en los cultural y científico.

Actualmente, la generación de energía en mayor proporción está basada en petróleo (40%), siguiendo el carbón (30%) y gas natural (20%); y con pequeñas contribuciones, la hidro-electricidad (6%) y las plantas nucleares (4%), siendo despreciable la generación de energía por otros medios. Así pues, los combustibles fósiles son la base para la producción de energía. Esto significa que nuestro desarrollo está basado en procesos energéticos poco eficientes que, aunado al uso dispendioso de combustibles fósiles, traen como consecuencia un desequilibrio ambiental.

Lo anterior se refiere al hecho que el consumo de petróleo y carbón para generar energía produce grandes cantidades de CO₂ que se incorporan a nuestra atmósfera y que ha ocasionado el calentamiento global (fenómeno del aumento de la temperatura media global, de la atmósfera terrestre y de los océanos). Por otro lado, una de las principales causas del agotamiento de recursos naturales, es la utilización de estos recursos por más medio siglo para generar energía. Y en cuanto al uso de la energía nuclear, es inherente la producción de una gran cantidad de desechos radioactivos (una central de 1000 MW genera anualmente unas 25 toneladas de material irradiado, entre ellas 200 kg. de plutonio), cuya radioactividad decaerá considerablemente sólo después de varios siglos.

Así pues, es necesario e importante hacer viables a las fuentes alternas de energía o fuentes renovables, puesto que éstas son formas de producción de energía no contaminante y no agotable

Los tipos de energía renovables que existen son los siguientes [1.1, 1.2]:

- 1 **Energía Solar:** Es aquella que resulta del aprovechamiento directo de la radiación del sol, y de la cual se obtiene calor y electricidad. El calor se obtiene mediante colectores térmicos, y la electricidad a través de paneles fotovoltaicos.
- 2 **Energía Eólica:** Se considera una forma indirecta de energía solar, puesto que el sol, al calentar las masas de aire, produce un incremento de la presión atmosférica y con ello el desplazamiento de estas masas a zonas de menor presión. Así se da origen a los vientos como un resultado de este

movimiento, cuya energía cinética puede transformarse en energía útil, tanto mecánica como eléctrica.

- 3 Energía Mareomotriz:** La energía mareomotriz es la que resulta de aprovechar las mareas, es decir, la diferencia de altura media de los mares según la posición relativa de la Tierra y la Luna, y que resulta de la atracción gravitatoria de esta última y del sol sobre las masas de agua de los mares. Su uso es en la generación de electricidad.
- 4 Energía Geotérmica:** corresponde a la energía calorífica contenida en el interior de la tierra, que se transmite por conducción térmica hacia la superficie, la cual es un recurso parcialmente renovable y de alta disponibilidad. Entre sus aplicaciones encontramos usos agrícolas, calefacción de viviendas, usos industriales y generación de electricidad.
- 5 Energía Hidráulica:** Se denomina energía hidráulica a aquella que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente de ríos y saltos de agua.
- 6 La Biomasa:** Cuando hablamos de biomasa, nos estamos refiriendo a la energía que se produce al quemar leña, desechos forestales y agrícolas (ramas, hojas, cortezas). Se usa para producir energía calorífica y carbón vegetal. Es un recurso natural renovable, pero se requiere una adecuada explotación y renovación del bosque para evitar que se agote. Su combustión es contaminante.
- 7 El Biogas:** Se produce por el simple proceso químico de fermentación (pudrimiento) de residuos orgánicos como el estiércol, hojas, cáscaras, etc. Con tecnologías apropiadas, el biogas se puede transformar en otros tipos de energía, como calor, electricidad o energía mecánica.

1.2 Energía solar y ventajas sobre otro tipo de energías renovables.

La radiación solar incidente sobre la Tierra es equivalente a más de 800 000 millones de GWh de energía en un año, lo que representa alrededor de 35000 veces el consumo mundial en ese tiempo, y es 500 veces mayor que el equivalente energético suministrado por todas las demás fuentes de energía. La energía solar que recibe cada año la península Arábiga, zona geográfica donde radican las mayores reservas de petróleo, es el doble del equivalente energético de las reservas mundiales de petróleo. La superficie de la Tierra recibe en 30 minutos una cantidad de energía solar equivalente al consumo energético mundial en un año.

La energía fotovoltaica, comparada con el resto de las fuentes renovables de energía, tiene entre sus ventajas más importantes [1.3]:

- Su conversión es la más instantánea de todas.
- Es modular y aditiva, es decir, puede generar desde valores de potencia menores del watt hasta decenas de MW.
- No tiene partes móviles y el costo de mantenimiento es el más bajo de todos.
- Es una tecnología madura y aceptada internacionalmente.
- Es una tecnología que permite generar empleos y un desarrollo industrial sustentable.
- Es altamente confiable al ser el Sol una fuente de energía limpia, inagotable y de acceso libre.
- Es la mejor opción en fuentes renovables de energía para introducir en un ambiente urbano.
- Es fácil de producir e instalar a escala masiva.

- Es el modo más accesible de proveer de energía a los millones de personas sin electricidad en el mundo.

1.3 Energía fotovoltaica – panorama general.

Fabricar celdas solares con alta eficiencia de conversión y bajo costo de producción es uno de los propósitos fundamentales en aras de disminuir el precio del kWh de energía eléctrica. Entre los problemas actuales para el desarrollo de energía fotovoltaica a escala tecnológica se pueden mencionar:

- a) Por tratarse de una tecnología relativamente nueva no existe la suficiente cultura y conocimientos respecto a su capacidad y utilización.
- b) El costo inicial de la instalación es alto si se compara con sus similares.
- c) Las instalaciones no son fáciles de obtener de manera comercial y a gran escala.

Sin embargo, el problema fundamental radica en que, a diferencia de los combustibles fósiles, su uso en el transporte es actualmente complicado.

Un reflejo del incremento de la industria fotovoltaica se muestra en la figura 1.1 En el 2006, la producción mundial de potencia fotovoltaica alcanzó 2368 MW que comparada con la del 2000 representa un incremento del 823%. La producción de energía fotovoltaica a través de la fabricación de paneles solares aumentó exponencialmente durante los últimos quince años y se espera que

continúe con esa tendencia más allá del 2011. Japón es el país líder y Alemania es el país que está a la vanguardia en la Unión Europea. Ambos han basado su crecimiento en un adecuado balance de los programas de investigación y desarrollo, asociados a una acertada política fiscal que incentiva el uso de energías provenientes de fuentes renovables [1.4].

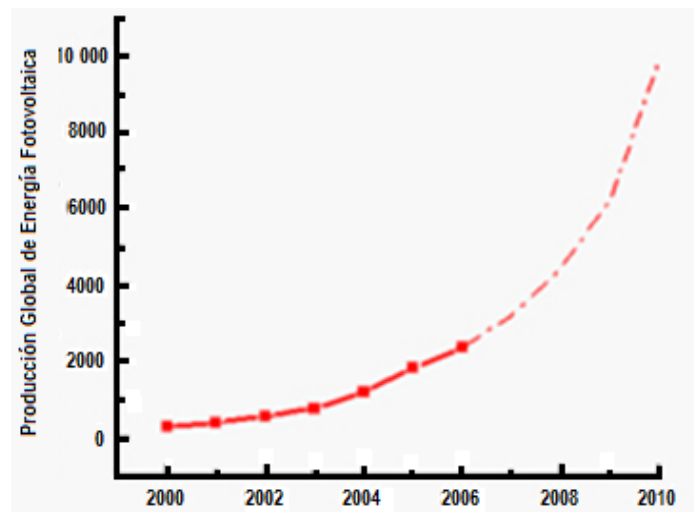


Figura 1.1 Producción global fotovoltaica [1.4]

Como consecuencia, cada vez más países invierten en energía solar fotovoltaica y las predicciones para las inversiones mundiales en esta tecnología podrían duplicarse desde los 35,000-40,000 millones de euros actuales hasta unos 70,000 millones de euros en 2015, según un estudio publicado por *Greenpeace Internacional* y la Asociación Europea de la Industria Fotovoltaica (*EPIA*).

El informe de prospectiva dedicado a la energía solar fotovoltaica, *Solar Generation 6*, pronosticó que esta tecnología podría suministrar el 12% de la demanda eléctrica europea para 2020, y hasta un 9% de la demanda eléctrica mundial para 2030. Desde 2005, los

precios de la energía fotovoltaica han bajado del orden del 40% y para 2015 el costo de los sistemas fotovoltaicos se espera que bajen otro 40% en comparación con los niveles actuales. Como resultado, los sistemas fotovoltaicos podrán competir con los precios de la electricidad para los hogares en muchos países dentro de los próximos años.

1.4 Ventajas de las celdas solares basadas en tecnología de silicio.

En la constante búsqueda por bajar los costos, se han desarrollado dispositivos de película delgada de diferentes materiales semiconductores, siendo el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) el que se encuentra desde hace años en el mercado. De más reciente aparición son las celdas solares de CdTe y de CuInSe_2 . En la figura 1.2 se muestra la distribución de las diferentes tecnologías de la industria fotovoltaica [1.6].

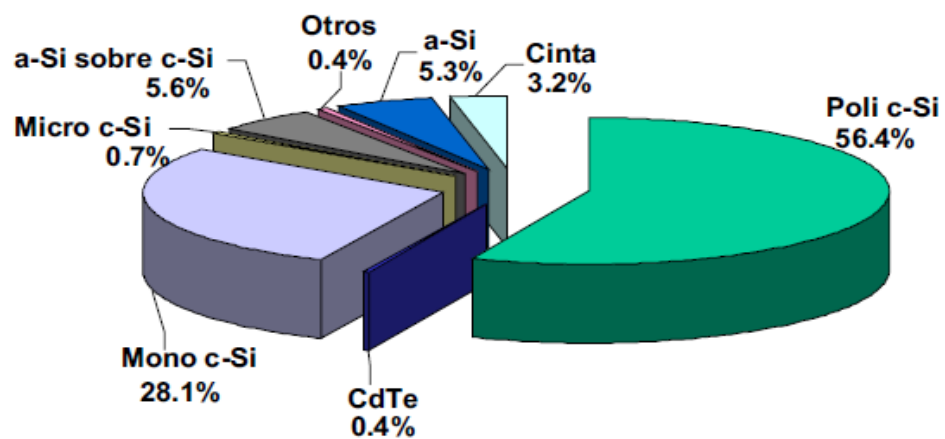


Figura 1.2 Distribución de las diferentes tecnologías de la industria fotovoltaica [1.7]

El elemento básico principal de la industria fotovoltaica es y seguirá siendo, al menos en el mediano plazo, el silicio, puesto que representa más del 90 % de las tecnologías usadas para la fabricación de celdas solares en la actualidad. Aunque en algunos parámetros técnicos no es el material ideal para celdas solares, presenta ventajas, entre ellas el hecho de que está ampliamente disponible, ha sido muy estudiado y es una tecnología madura dado que básicamente su producción se basa en la misma tecnología utilizada en la industria micro-electrónica y por lo tanto, es una tecnología confiable.

1.5 Importancia del texturizado en obleas de silicio

Para diseñar apropiadamente una celda solar es necesario especificar los parámetros de la estructura de la celda, de manera tal que se maximice la eficiencia, teniendo en cuenta una serie de limitantes entre las que encontramos las pérdidas ópticas.

El silicio es un material gris brillante que puede actuar como un espejo, reflejando más del 35% de la luz que incide sobre él. Para mejorar la eficiencia de la conversión de una celda solar, hay que reducir al mínimo la cantidad de luz reflejada de modo que el material del semiconductor pueda capturar tanta luz como sea posible y utilizar los electrones que se liberan. Estas pérdidas afectan esencialmente el dispositivo por disminución de la corriente de corto circuito. Para las celdas solares más comunes, el espectro visible completo tiene suficiente energía para crear pares electrón-hueco y por lo tanto idealmente, toda la luz visible habría de ser absorbida.

Dos técnicas se utilizan comúnmente para reducir la reflexión. La primera técnica es cubrir la superficie superior con una capa delgada del monóxido del silicio (SiO). Una sola capa reduce la reflexión superficial cerca del 10%, y una segunda capa puede bajar la reflexión a menos del 4% [1.8]. Y en celdas solares de heterounión se utilizan óxidos transparentes conductivos (TCOs), como el ITO (Indium-Tin-Oxide). Actualmente, el óxido de estaño indio es el material dominante para las aplicaciones conductoras transparentes. Sin embargo, la relativa escasez de indio unida a la creciente demanda ha incrementado considerablemente los costos en los últimos cinco años y eso incrementa también los costos de las celdas solares.

Una segunda técnica es texturizar la superficie superior del sustrato de silicio cristalino. Se crea un patrón de conos y de pirámides, que contribuyen a aumentar una reflexión interna. La luz reflejada es reabsorbida en la celda. Conseguir la reducción de la reflexión es una parte esencial para obtener celdas solares de alta eficiencia.

Referencias.

[1.1] Pablo Guzmán. Sito Web: Energías Renovables, 2010. Disponible en la web: <<http://centros6.pntic.mec.es/cea.pablo.guzman/>>

[1.2] Brenda Andrade Ferro, “Simulación de Celdas Solares para aumentar su eficiencia y rendimiento en satélites de telecomunicación”. Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, 2003.

[1.3] EPIA & Greenpeace, “Electricidad solar para más de mil millones de personas y dos millones de puestos de trabajo para el año 2020”. Solar Generation N° 5. España, 2008.

[1.4] Revista Digital Universitaria, “Energía, energía fotovoltaica y celdas solares de alta eficiencia”, Vol. 8 N°. 12, <<http://www.revista.unam.mx/index.htm>> México, 2010.

[1.5] Eduardo Lorenzo, “Silicio cristalino versus capas delgadas”, Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid. España, 2003.

[1.6] Julio C. Duran, Elena M. Godfrin, “Aprovechamiento de la Energía Solar en la Argentina y en el Mundo”, Boletín Energético N° 16. Argentina, 2004.

[1.7] Systemes solaires, “Baromètre du Photovoltaïque EurObserver“, N ° 154. Disponible en la web : <<http://europa.eu.int>> 2003.

[1.8] Isidro Elvis Pereda Soto, "Celdas Fotovoltaicas en Generación Distribuida". Tesis de Licenciatura, Pontificia Universidad Católica de Chile. Chile, 2005.

Capítulo 2

Análisis de literatura

2.1 Energía solar y mapa de distribución de la energía solar en el mundo.

El Sol, fuente de vida y origen de las demás formas de energía que el hombre ha utilizado desde que dio sus primeros pasos en la Tierra, puede satisfacer todas nuestras necesidades energéticas. Ha brillado en el cielo desde hace unos 5000 millones de años, y se estima que brillará algunos 6000 millones de años más.

De la enorme cantidad de energía que emite constantemente el Sol, una parte llega a la atmósfera terrestre en forma de radiación solar (figura 2.1). De ella, el 16% es absorbida por la estratosfera y la troposfera, el 22.5% por la corteza y el 4% es reflejada directamente al espacio desde el suelo.

La atmósfera difunde el 17.5% de la radiación, del cual el 10.5% es absorbido por la corteza y el 7% regresa al espacio exterior. Las nubes reflejan al espacio exterior un 24%, absorbiendo un 1.5% y enviando a la corteza, como radiación difusa el 14.5%. Así, pues, el

47.5% de la radiación llega efectivamente a la superficie de la Tierra [2.1].

Puede estimarse que la emisión solar total al espacio, asumiendo una temperatura del Sol de 5 760K, es de $3.84 \times 10^{26} \text{W}$. No obstante, solo una diminuta fracción de ella es interceptada por la Tierra, debido a que la energía recibida es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia al Sol (150 millones de kilómetros). La potencia recibida en la parte superior de la atmósfera sobre una superficie perpendicular al rayo de sol, en el caso de una distancia al Sol promedio, se denomina constante solar, cuyo valor aproximado es de 1367kW/m^2 [2.1].

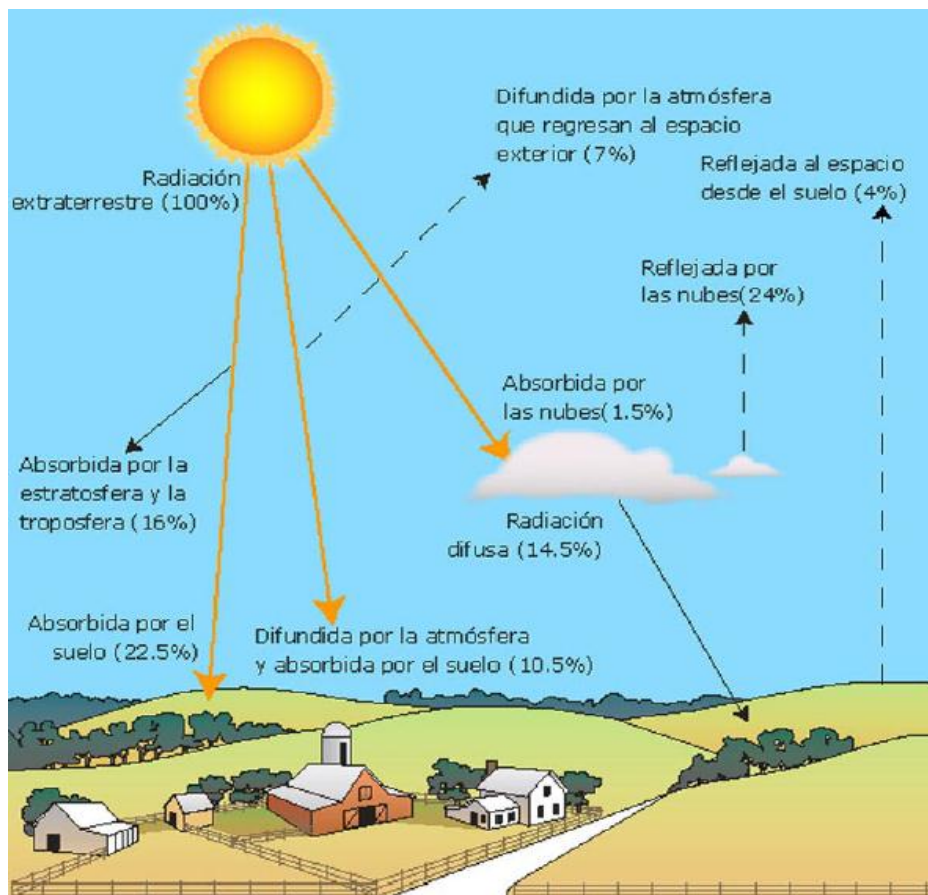


Figura 2.1 La energía del Sol que llega a la Tierra [2.1].

La distribución de la energía solar que llega a la Tierra no es uniforme. En la caracterización de la radiación solar incidente en la Tierra, intervienen diversos factores. Entre estos pueden señalarse:

- Las condiciones climatológicas, que influyen en el grado de nubosidad.
- la turbidez atmosférica, viento predominante, etc.
- Época del año.
- La latitud del lugar.
- Orientación de la superficie receptora.

En la figura 2.2 se presenta un mapa estimativo de la radiación solar en el mundo, en watts por m^2 . Puede observarse que la radiación es superior en las zonas ecuatoriales y tropicales e inferior en las zonas polares [2.1].

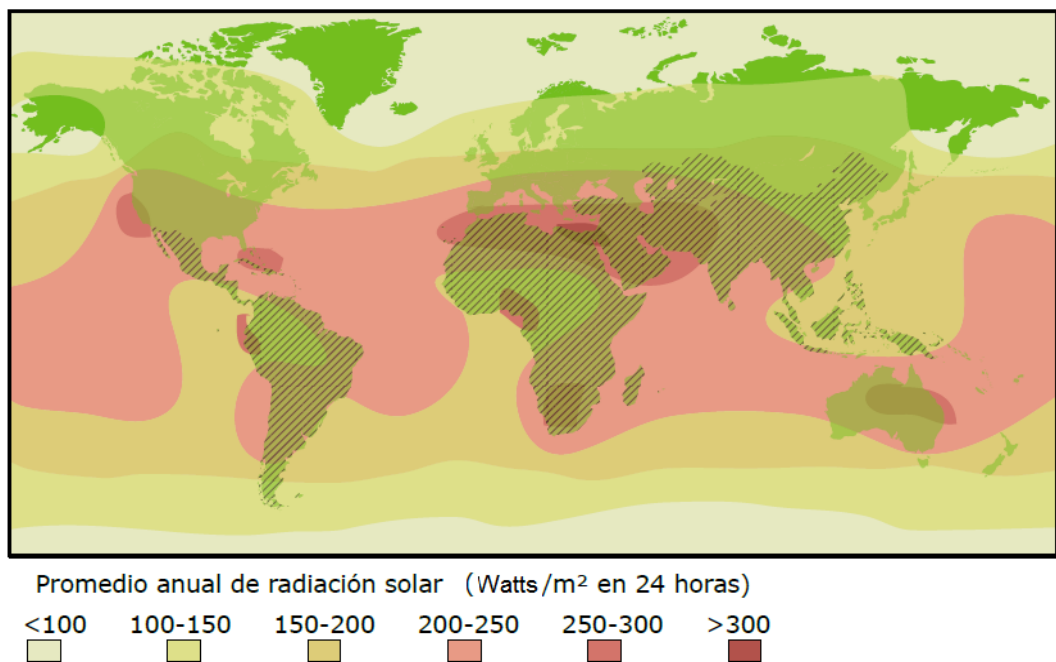


Figura 2.2 Mapa estimativo de la radiación solar en el mundo.

En la Tierra incide radiación solar más que suficiente para satisfacer la demanda de energía total. La proporción de los rayos solares que llegan a la superficie terrestre puede satisfacer más de 10,000 veces el consumo de energía mundial. Como media, cada metro cuadrado de terreno tiene una exposición a la luz solar suficiente para obtener 1,700 kWh de energía al año. Por otro lado, México es un país con alta incidencia de la energía solar en la gran mayoría de su territorio; de hecho la zona norte del país es de las zonas en que más incidencia de radiación solar hay en el mundo [2.2].

2.2 Descripción de funcionamiento de una celda solar.

De manera general las celdas solares están formadas por dos tipos de materiales semiconductor tipo p y tipo n. Cuando se forma un contacto íntimo a nivel atómico entre ambos tipos de semiconductores, ocurre una difusión de portadores desde el lado donde son mayoría al lado donde son minoría, debido al alto gradiente de concentración de portadores (electrones y huecos) del mismo tipo en cada lado de la unión.

En consecuencia, en las proximidades de la unión, en la región P, los iones aceptores negativos se quedan descompensados, al difundirse los huecos al lado N. Igualmente en la región N, los iones donadores positivos se quedan descompensados al difundirse los electrones a la región P. En consecuencia una carga espacial negativa se forma en la parte P cerca de la unión y una carga espacial positiva se forma en la región N cerca de la unión. Esta región de carga

espacial crea un campo eléctrico en dirección de la carga positiva hacia la carga negativa [2.4, 2.6]

Parte importante de una celda solar son las metalizaciones: superior e inferior. La metalización anterior es un poco más compleja y de diseño diferente a la metalización posterior puesto que este lado de la celda solar es en donde se recibe la radiación solar y se tiene que encontrar un equilibrio entre mayor eficiencia en recolección de fotones y mayor superficie expuesta al sol.

Por otro lado, el silicio es un material gris brillante que puede actuar como un espejo, reflejando más del 35% de la luz que incide sobre él. Para mejorar la eficiencia de la conversión de una celda solar, hay que reducir al mínimo la cantidad de luz reflejada de modo que el material del semiconductor pueda capturar tanta luz como sea posible y utilizar los electrones que se liberan. Dos técnicas combinadas se utilizan comúnmente para reducir la reflexión; la primera es el uso de materiales anti-reflejantes con los que son recubiertas y la segunda opción es por texturización de la superficie. En la figura 2.3 se muestra la estructura básica de una celda solar [2.5].

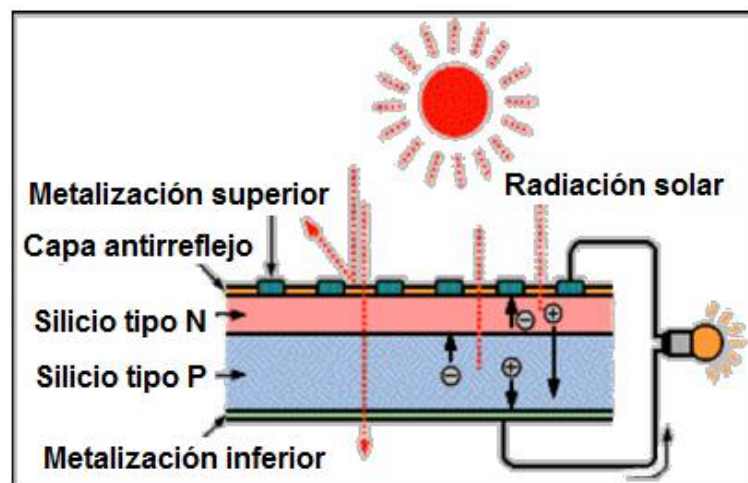


Figura 2.3 Estructura básica de una celda solar

La conversión de luz a energía eléctrica se realiza gracias al efecto fotoeléctrico y su funcionamiento se basa en la diferencia de potencial que surge de la unión P-N. Los fotones que llegan a la celda solar tienen una energía expresada por la ecuación 1.

$$E_f = h \cdot \nu \quad (1)$$

En donde:

$$h = \text{Constante de Planck} = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{JS}$$

$$\nu = \text{Frecuencia de fotón (Hz)}$$

Cuando el fotón llega al material semiconductor pueden suceder dos cosas [2.4, 2.6]:

1. Si $h\nu < E_g \rightarrow$ El fotón No es absorbido ya que no tiene suficiente energía para forzar el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que contribuye a la corriente eléctrica, esto lo podemos observar en el siguiente diagrama de bandas (figura 2.4)



Figura 2.4 Diagrama de bandas cuando $h\nu < E_g$

2. Si $h\nu \geq E_g \rightarrow$ El fotón puede ser absorbido produciendo el salto de un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia, y por tanto, generando un par electrón-hueco. Figuras 2.5 y 2.6.



Figura 2.5 Diagrama de bandas cuando $h\nu = E_g$

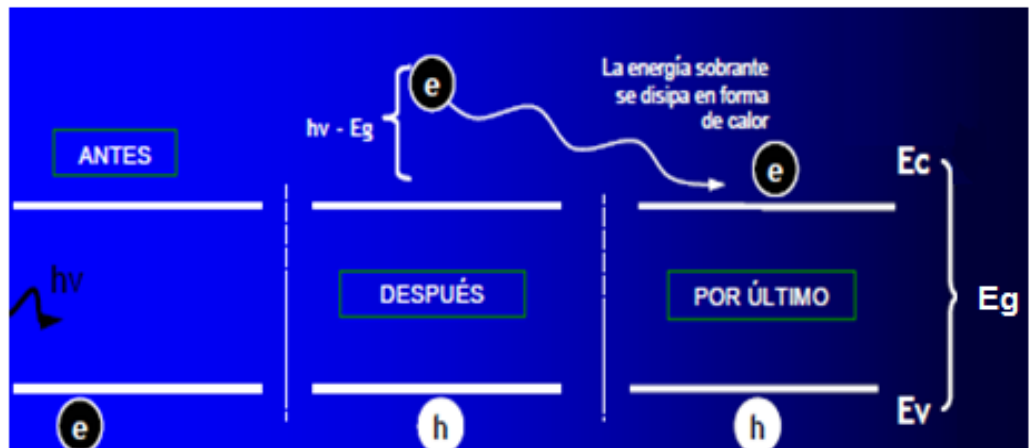


Figura 2.6 Diagrama de bandas cuando $h\nu > E_g$

Cuando un haz de luz incide sobre la unión P-N y los fotones incidentes son absorbidos ($h\nu \geq E_g$), y generan pares electrón-hueco, tanto en la región P como en la región N, así como en la zona de agotamiento. Los electrones y huecos generados a una distancia

inferior a L_p o L_n (longitud de difusión del hueco y electrón) de la zona de agotamiento, llegan a ella por difusión en donde cada miembro de la pareja electrón-hueco es separado por el campo eléctrico presente: los huecos se dirigen a la región P y los electrones a la región N, creando una fuerza electromotriz (FEM) en los contactos externos de la celda. Por lo tanto si se hace un circuito se puede producir una corriente a partir de las celdas iluminadas y la corriente durará todo el tiempo que la unión se mantenga iluminada [2.6].

Por otro lado, el electrón y el hueco pueden recombinarse y decaer a sus estados iniciales, no pudiendo ser aprovechados para generar corriente eléctrica, de forma que la energía luminosa que en un principio fue absorbida para crear el par, se recupera en forma de calor (hecho no deseable en las celdas solares, ya que éste es uno de los mecanismos más importantes de pérdidas). Existe una alta probabilidad de que esto suceda si los pares de portadores son creados en las zonas más alejadas de la unión P-N puesto que entonces tiene poca probabilidad de alcanzar la unión y contribuir a la generación de corriente eléctrica.

2.3 Tipos de celdas basadas en silicio.

La evolución de la tecnología de las celdas solares ha experimentado importantes avances desde su invención. Ha ido paralela a desarrollos y avances tecnológicos producidos en materiales y procesos. Los dispositivos fotovoltaicos deben construirse con materiales semiconductores sensibles a la radiación solar de forma que el efecto fotovoltaico se produzca de forma eficiente. Tal como lo

muestra la figura 2.13, el 98% de la energía solar extra-atmosférica se encuentra en la banda de $0.25 \mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$, que corresponde a una banda de energía en el rango de $0.41 \text{ eV} < E < 4.96 \text{ eV}$, y teniendo además en cuenta los factores de limitación el rendimiento, resulta que la banda de valores de E_g precisos para realizar celdas solares de rendimientos adecuados, se extiende desde $0,7 \text{ eV}$ a $2,2 \text{ eV}$ [2.5]. En la figura 2.7 se hace mención a AM0 y AM1.5 (masa de aire) que son el espectro de energía del espacio exterior y dentro de la Tierra, en donde la radiación se reduce a 100 mW/cm^2 (1 kW/m^2), debido a que en la atmósfera se producen pérdidas por reflexión y refracción [2.5].

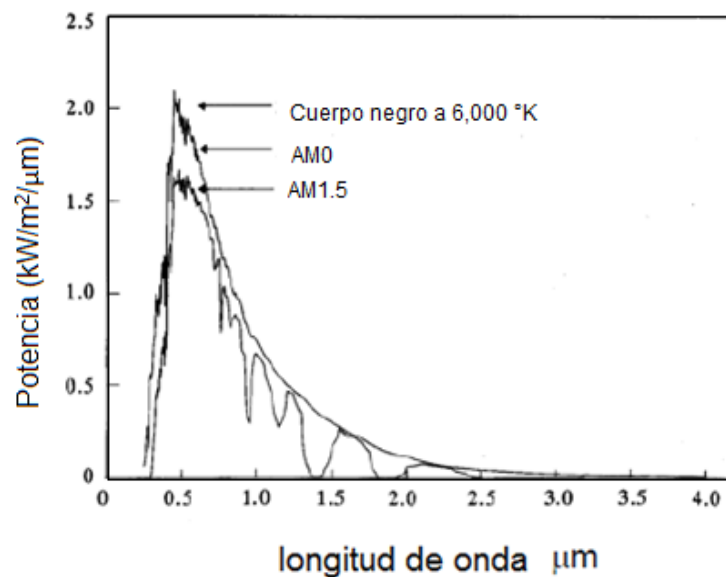


Figura 2.7 Composición del espectro solar de radiación

No solamente es preciso disponer de un semiconductor sensible a las longitudes de onda del espectro solar, sino que además debe ser posible fabricar con él uniones o hetero-uniones eficientes y a un costo moderado. Es claro que rendimiento y costo son los dos parámetros fundamentales del éxito de una tecnología. Dentro de este escenario, la tecnología fotovoltaica ha explorado diversas alternativas hacia soluciones de bajo costo, normalmente asociadas a celdas solares de

película delgada, o bien hacia soluciones de alto rendimiento. Se describen a continuación los rasgos más destacados de algunos tipos de celdas solares basadas en silicio.

- ▶ **Celdas solares por difusión de dopantes:** El proceso para fabricar estas celdas solares requiere técnicas comunes usadas en microelectrónica. Lo que caracteriza a estas celdas es la formación del emisor por difusión a altas temperaturas, para crear la región tipo p o tipo n de modo de producir una unión p-n. Los procesos simples de fabricación de celdas solares tienden a minimizar el número de pasos en hornos a alta temperatura, esto con el fin de evitar la difusión de impurezas que puedan reducir significativamente el tiempo de vida de los portadores. Las temperaturas para estos procesos rondan en los 1000°C lo que incrementa su costo de producción. En cuanto a la metalización y capas anti-reflejantes, este tipo de celdas es similar a otras tecnologías de fabricación de celdas solares.
- ▶ **Celdas solares de película delgada [2.9]:** Es una celda solar que se fabrica mediante el depósito de una o más capas delgadas de material semiconductor sobre un sustrato. El rango de espesor de dicha capa es amplia y varía de unos cuantos nanómetros a poco más de un micrómetro; la delgadez de la celda es la característica definitiva de esta tecnología, aunque la ciencia básica de una celda solar de película delgada es la misma que las celdas de oblea de silicio tradicionales. En la figura 2.8 se muestra la estructura de una celda solar de película delgada.

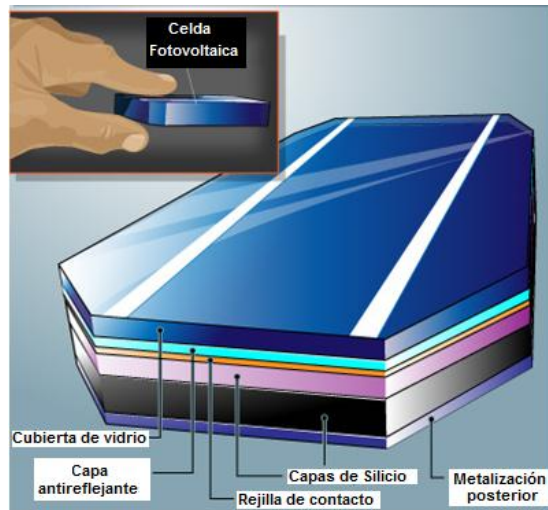


Figura 2.8 Estructura de una celda de película delgada

Como se ha mencionado, la fabricación de este tipo de celdas es mediante la fabricación de una unión (o uniones) PN o PIN sobre sustratos de bajo costo (en comparación con el silicio cristalino), como pueden ser vidrio, metal o plástico. Como resultado, las celdas solares de película delgada son ligeras, durables, fáciles de usar y sobre todo de bajo costo.

Hay tres tipos principales de celdas solares de película delgada, dependiendo del tipo de semiconductor utilizado: silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe) y el seleniuro de galio, indio y cobre (CIGS).

En cuanto a la comparación de las celdas de película delgada con celdas tradicionales, podemos mencionar que las celdas de a-Si:H no son altamente eficientes, además de sufrir una degradación significativa con la exposición del Sol. Por otro lado, las celdas tradicionales logran en promedio una eficiencia del 15 al 25 por ciento de eficiencia, mientras que las

celdas basadas en a-Si:H tienen eficiencias en el rango de 8 – 10 %.

► **Celdas solares de hetero-uni3n:** Dentro del ya establecido grupo de celdas fotovoltaicas, se encuentra una arquitectura de celda solar de dos componentes o hetero-uni3n. Las heterouniones, por tratarse de dos materiales diferentes, permiten aprovechar mejor el espectro solar. Actualmente este tipo de celdas ha alcanzado una eficiencia de alrededor del 22 % [2.10].

2.4 Texturizado en celdas solares: descripci3n e importancia.

Para incrementar la eficiencia de las celdas solares, se han investigado varias t3cnicas con el objetivo de maximizar la absorci3n de los fotones incidentes. Una propuesta aplicable a diferentes tipos de celdas solares basadas en silicio (c-Si, polisilicio, silicio multicristalino) es la texturizaci3n de la superficie de la oblea de silicio para reducir las p3rdidas 3pticas en la superficie, puesto que esta 3ltima tiene una reflectancia mayor al 20 % en el rango de radiaci3n electromagn3tica de 200 - 900 nm. As3 mismo, este proceso se puede aplicar en celdas fabricadas por difusi3n de dopantes y en celdas de heterouni3n c-Si/a-Si:H.

La texturizaci3n consiste en crear una rugosidad en la superficie del material con el fin de permitir una multireflexi3n de la luz incidente sobre su superficie, que conduce a una mayor absorci3n de la luz en el interior del material. La rugosidad as3 obtenida tiene el efecto de reducir el factor de reflexi3n o reflectividad 3ptica de la superficie.

Varios métodos permiten alcanzar este resultado y conducen a una texturización uniforme de la superficie revelando planos cristalográficos bien definidos. Se pueden citar métodos tales como el grabado mecánico, el grabado láser, la fotolitografía, el enmascaramiento, etc., pero su empleo es complejo y costoso. El método de texturización de superficie actualmente conocido y empleado a escala industrial consiste en utilizar una solución acuosa alcalina a base de hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH). Estas soluciones tienen la propiedad de atacar el silicio de manera anisótropa según la orientación cristalográfica de los planos situados en superficie, y modificar así la morfología de superficie del silicio. La velocidad de ataque es alrededor de cien veces más rápida sobre los planos de orientación cristalográfica (100) que sobre los planos (111). Resulta una texturización de la superficie en forma de pirámides regulares situadas sobre los planos [100] que captan la luz incidente, y que se designa bajo el término de "macro-texturización" [2.12].

El grabado asistido por plasma ha sido una tecnología bien establecida en la industria de los semiconductores durante más de 15 años y no ha sido utilizada ampliamente en la producción de celdas solares. Sin embargo, para lograr una reducción importante en los costos de producción de celdas solares, el texturizado por plasma aparece como una opción importante. Ya que potencialmente se puede eliminar el uso de químicos húmedos y agua desionizada (DI). Una de las ventajas de este proceso es el control total sobre todos los parámetros que permiten una buena fiabilidad y reproducibilidad, especialmente en la producción industrial.

Un gran número de trabajos han reportado la caracterización de grabado a partir de diferentes condiciones de proceso. La mayoría de los trabajos han basado su análisis en plasmas a base de flúor SF₆ como principal gas reactivo, debido a la alta velocidad de grabado que se puede obtener por la reacción espontánea con el silicio, pudiendo ser velocidades superiores a 5 μm/min (dependiendo de las condiciones y reactor que se estén empleando). Las estructuras que resultan con plasma SF₆/O₂ son en forma de aguja, piramidal y cilíndricas [2.13].

El texturizado es muy eficaz en la reducción de la reflexión y es especialmente importante en las celdas de películas delgadas, materiales policristalinos y cristalinos. La superficie texturizada para mejorar la absorción en Silicio se ha obtenido históricamente por la creación de pirámides distribuidas aleatoriamente usando ataques anisótropicos (grabado húmedo). Sin embargo, este tipo de ataque funciona mejor en silicio cristalino, debido a su orientación cristalográfica.

Así pues, las técnicas de grabado húmedo no son satisfactorias para celdas solares de silicio policristalino debido a la orientación de los granos al azar. También se establece una limitación en la producción a gran escala, debido a la enorme cantidad de materiales, agua y productos químicos que se necesitan en el texturizado. El procesamiento asistido por plasma tiene el potencial de ser un método alternativo para el texturizado de celdas solares basadas en silicio policristalino y monocristalino. En la siguiente sección se describe en qué consiste cada método de texturizado.

2.4.1 Grabado Húmedo.

Hasta hace unos años la mayoría de la fabricación de dispositivos se llevaba a cabo mediante el grabado químico o grabado húmedo (*wet etching*) que se basa en sumergir la oblea en una solución que tiene un disolvente líquido, es un proceso químico. El grabado químico húmedo es utilizado habitualmente por la industria fotovoltaica y de semiconductores para la limpieza de la superficie de la oblea de silicio. Las soluciones basadas en el ácido fluorhídrico (HF) y agua desionizada (DI) son ampliamente utilizadas para remover el óxido nativo (SiO_2).

El grabado húmedo consta de tres pasos:

- * El transporte de masa de los reactivos hacia la superficie a ser grabada (Difusión).
- * La reacción superficial que tiene lugar entre los reactivos y la capa que va a ser grabada.
- * El transporte de los productos de la reacción desde la superficie hacia el exterior (Difusión), como se observa en la figura 2.9.

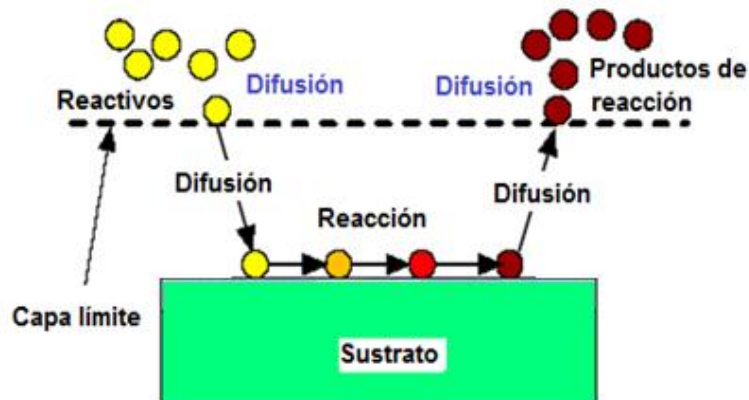


Figura 2.9 Proceso básico de grabado húmedo

El grabado húmedo se caracteriza por que las obleas se sumergen en tinas que contienen un disolvente líquido. Algunos factores que influyen en la velocidad de la reacción son: La temperatura de la reacción, el agitado mecánico de la oblea, la orientación cristalográfica, los defectos en la red.

Los grabado húmedo se clasifican en dos categorías: Isotrópico y anisotrópico

El grabado húmedo isotrópico es aquél que no es selectivo con respecto a la orientación cristalográfica del silicio; es muy sensible a la agitación, lo cual hace de la reproducibilidad un problema. Los disolventes comúnmente utilizados para grabar silicio son mezclas de HNO_3 (ácido nítrico), HF (ácido fluorhídrico) y HNA (ácido acético) [2.15].

El grabado de silicio con HNA es un fenómeno muy bien estudiado y existe un modelo que explica su cinética. Se considera la existencia de tres zonas de reacción química, dos sitios en la superficie de silicio (anódico y catódico) y el medio grabante o solución. El grabado ocurre vía reacción óxido-reducción seguida por la disolución del óxido por un ácido. En la superficie del silicio aparecen de manera aleatoria puntos que se convierten en sitios de oxidación o reducción que actúan como celdas electroquímicas localizadas provocando corrientes de corrosión. Cada uno de estos puntos superficiales a lo largo del tiempo se convierte en sitio anódico o catódico, con lo cual se va produciendo una disolución uniforme del material.

El grabado húmedo anisotrópico o dependiente de la orientación, tiene como característica principal que aprovecha las diferentes velocidades de disolución que exhiben los planos cristalográficos del silicio en presencia de algunos grabantes químicos. Cuando se ataca con KOH las velocidades “relativas” estimadas en los distintos planos cristalográficos son: 1 para (111), 400 para (100) y 600 para (110). La velocidad de ataque también está en función de la composición química, la concentración y la temperatura de la solución grabante usada. No existe una ecuación que modele la velocidad de ataque en función de estos parámetros. Si se desea saber la velocidad de ataque hay que acudir a la literatura y la experimentación. Los resultados son reproducibles una vez definidos los parámetros y tiempos de vida de las mezclas de ataque [2.15].

De un análisis en la literatura podemos observar que las soluciones grabantes anisotrópicas tienen como característica común que están formadas por:

- * Un componente primario (KOH, NaOH, N_2H_4 , etc.).
- * Un agente complejo (Alcohol isopropílico, catecol).
- * Diluyente (H_2O).

A diferencia del grabado isotrópico, la cinética de disolución química del silicio en presencia de agentes alcalinos no están del todo bien comprendida y existen varias teorías desarrolladas para tratar de explicar este comportamiento.

Así pues, el texturizado de c-Si por vía húmeda tiene ventajas y desventajas, algunas de ellas son:

Ventajas:

- Es altamente selectivo debido a que están basados en procesos químicos.
- Gran capacidad.
- Equipamiento simple.

Desventajas:

- Proceso fundamentalmente isótropo, debido a la exposición del material a un líquido.
- Pobre control sobre el proceso, por ejemplo: la velocidad de grabado, las dimensiones de las estructuras debido a la dependencia cristalográfica del sustrato.
- Excesiva contaminación de partículas y gran cantidad de enlaces sueltos por el grabado.

2.4.1.1 Análisis de literatura de soluciones alcalinas para el texturizado de superficies de silicio.

La texturización de obleas de silicio junto con recubrimientos antirreflejantes se ha convertido en un método bien establecido en la industria fotovoltaica para minimizar las pérdidas por reflexión. Muchos investigadores, han demostrado el grabado selectivo de silicio con orientación (100) utilizando soluciones alcalinas concentradas como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH). Para celdas solares de silicio monocristalino, el ataque anisotrópico es usado para formar estructuras piramidales que pueden coleccionar la luz incidente por medio de reflexión interna. Algunos de los grabantes más comunes es la mezcla de NaOH o KOH, agua y alcohol isopropílico (IPA).

Se sabe que en un sistema KOH/H₂O, concentraciones mayores al 30% de KOH producen fondos planos mientras que concentraciones menores a 10% producen la aparición de pequeñas pirámides sobre la superficie (100) de las obleas de silicio, las caras de las formas piramidales están limitadas por los planos {111}. Generalmente hablando, hay dos tipos de forma piramidal: normal e invertida. Una solución con alta concentración de KOH o NaOH combinada con fotolitografía puede formar una pirámide invertida, mientras que una baja concentración de soluciones alcalinas genera pirámides normales (hacia arriba). El tamaño promedio de estas pirámides tiene relación con la concentración del hidróxido en la solución, así como el tiempo de texturizado. Aunque los detalles de las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de grabado no han sido bien establecidos, se ha reportado que la presencia de alcohol en la solución de grabado promueve la formación de estas pirámides [2.15].

A continuación se presenta tres teorías que intentan explicar la forma en que un cristal de silicio es grabada por una solución KOH/H₂O:

1. El silicio es disuelto por el agua: Esta teoría considera que un cristal de silicio simplemente se disuelve en un medio líquido y que la función del KOH únicamente es servir de catalizador de la reacción. [2.15]
2. El silicio es oxidado por el agua y este óxido es grabado por el KOH: Esta teoría apunta a que la superficie de silicio es oxidada por el agua y el compuesto SiO₂ es disuelto por la acción de los iones OH.[2.15]

3. Micro enmascaramiento de la superficie de silicio: Esta teoría supone la formación de burbujas de hidrógeno durante la reacción de grabado, que se adhieren a la superficie de silicio provocando un efecto de enmascaramiento. [2.17,2.20]

Existen numerosos resultados experimentales que apuntan hacia un comportamiento de disolución u otro. Por ejemplo la teoría 1 parte de que la velocidad de grabado de silicio tiene un valor máximo a una concentración de 22% de KOH en peso y cae a valores cercanos a cero en concentraciones al límite de la solubilidad del KOH en agua. Este fenómeno condujo a pensar que conforme aumenta la concentración de iones OH^- , decrece la concentración de moléculas libres de H_2O , con lo que la actividad química del agua se acerca a cero. Esta situación puede ser mejor visualizada si imaginamos una pastilla de KOH cayendo en un contenedor con una solución saturada de KOH/ H_2O . La pastilla no puede disolverse simplemente porque no hay suficiente agua “libre” para disolverla. De modo análogo, una muestra de silicio en una solución saturada de KOH no encuentra agua en el medio para disolverse.

Por otra parte, la teoría 2 se ve apoyada por el hecho de que el plano (111) se oxida con mucha rapidez, entonces la superficie se cubre gradualmente con una capa de óxido delgado que disminuye la razón de grabado de esa orientación cristalográfica. Resultados experimentales indican que la velocidad de grabado del plano (111) y la velocidad de oxidación de esta superficie son similares (del orden de $85\text{\AA}/\text{min}$ a temperatura de 85°C). Sin embargo, esta teoría por sí sola no es suficiente para explicar las diferencias en las velocidades de grabado observadas en los planos (100) y (110).

Finalmente, en este trabajo se considera que la teoría que mejor se ajusta a los comportamientos observados es la teoría 3, donde se asume que las burbujas de hidrógeno que se forman en la superficie de silicio impiden que la solución grave el silicio. Lo anterior lleva a suponer que la nucleación de las pirámides es insuficiente debido a la pobre humectabilidad de la superficie. Es decir, sin alcohol en la solución de KOH/H₂O o NaOH/H₂O no siempre podría generarse una cobertura completa de la superficie con pirámides. En estas soluciones, el IPA puede ayudar no sólo a eliminar las burbujas de hidrógeno, sino que incrementa la humectabilidad de la superficie de silicio. Sin embargo, la velocidad para remover el silicio decrece con el incremento de la concentración de IPA. Lo que es congruente con una menor concentración de KOH puesto que el IPA actúa también como con solvente.

Finalmente, el texturizado por medio de soluciones alcalinas normalmente se realiza a altas temperaturas, alrededor de los 70° a los 85°, con un tiempo de 40min a 60 min y concentraciones de 1 -5wt% de KOH, 1.3-3.5wt% de NaOH y 3-7wt% de IPA, en algunos casos se aplica un agitado mecánico para lograr una mejor uniformidad en toda la superficie texturizada. Es importante mencionar que este tipo de texturizado tiene dependencia de la orientación cristalina del silicio, por ejemplo con orientaciones (111) la velocidad de grabado es más baja comparada con la velocidad en orientaciones (100) [2.16-2.21].

Superficies texturizadas con soluciones de KOH/IPA muestran una morfología como la que se ilustra en la figura 2.10, en donde se puede apreciar la formación de pirámides en toda la superficie de la oblea de silicio cristalino.

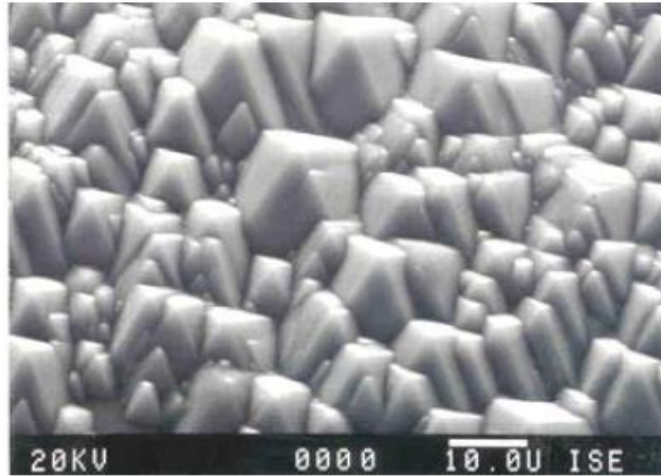


Figura 2.10 Aspecto de la superficie de silicio cristalino texturizado por medio de soluciones alcalinas [2.17]

2.4.2 Grabado Seco.

En los últimos años han sido desarrollados y denominados con el término genérico de grabado seco o grabado asistido por plasma (*dry etching*) nuevos procesos de grabado en fase gaseosa en los que se utilizan plasmas reactivos. [2.23]

Un plasma es un gas total o parcialmente ionizado compuesto de iones, electrones y especies neutras. El proceso de ataque asistido por plasma ocurre en varios pasos. Comienza por (1) la entrada de los gases en la cámara, con que se formará el plasma, así como la generación de las especies que han de producir ataque de la superficie, lo que viene acompañado por (2) la difusión de los reactivos a través del volumen del plasma. Una vez que el reactivo (3) se adsorbe en la

superficie, (4) las reacciones químicas y/o el ataque físico por bombardeo (sputtering) producen compuestos volátiles, (5) éstos últimos se desorben de la superficie, y se difunde a través del gas (7); al mismo tiempo ocurre el bombardeo de iones hacia la superficie (6). En el gas resultante ocurre una disociación, los productos volátiles son eliminados mediante el sistema de vacío (8) pero algunas de las especies pueden ser redepositados en la superficie de material (9). Estos pasos los podemos ver ilustrados en la figura 2.11.

La interacción del plasma con la superficie de un material se puede dividir en dos componentes: física y química. La interacción física se refiere al bombardeo de la superficie por iones positivos energéticos acelerados entre ánodo y cátodo (alta velocidad), lo que arranca partículas de la superficie. Las reacciones químicas son procesos de enlace electrónico entre las especies reactivas neutras del plasma y las especies químicas de la superficie del sustrato, dando lugar a compuestos volátiles.

Se han desarrollado sistemas de grabado con plasma químicamente reactivo que consiguen un grabado eficaz en silicio, dióxido de silicio, nitruro de silicio, aluminio, tántalo, compuestos de tántalo, cromo, wolframio, oro y vidrio. Se utilizan dos sistemas de reactor para el grabado con plasma, el de barril, o cilíndrico, y el de placa en paralelo, o planar. Ambos se basan en los mismos principios y sólo se diferencian en la configuración.

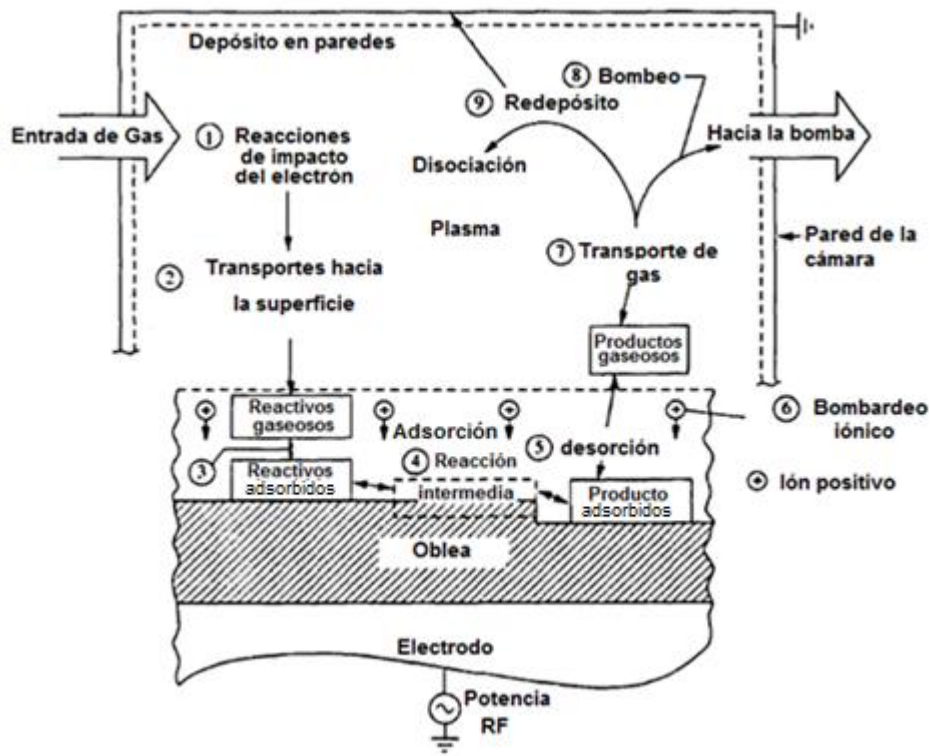


Figura 2.11 Esquema de los procesos microscópicos que tienen lugar durante el ataque por plasma de una oblea de silicio.

También se puede utilizar un plasma de uno o más gases confinándolos entre dos electrodos muy cercanos. El grabado por iones reactivos (RIE) es una combinación de grabado en seco por bombardeo físico (consiste en el choque de iones y en transferencia de energía), y reactivos químicos a baja presión, que se puede aplicar en casi todos los materiales en la electrónica y en la óptica.

El reactor típico consta de una cámara de vacío que contiene la oblea y que suele ser de acero inoxidable, aluminio, vidrio o cuarzo; de una fuente de energía de radiofrecuencia (RF) por lo común 13.56 MHz o 40.5 MHz, y de un módulo de control que regula el tiempo del proceso, la composición del gas reactivo, el flujo de gas y el nivel de

potencia RF. Además, en serie con la cámara del reactor se encuentra una bomba de vacío. Las obleas se cargan en el reactor, una bomba evacua la cámara y entonces se introduce el gas. El gas al aplicarse una potencia se ioniza, formando así el plasma de grabado, que reacciona con las obleas al incidir verticalmente sobre la superficie de la oblea y produciendo productos volátiles que se bombean hacia el exterior. La introducción de gas reactivo fresco en la cámara mantiene la actividad de grabado. En la figura 2.12 se identifican las partes principales de un sistema RIE de placas paralelas.

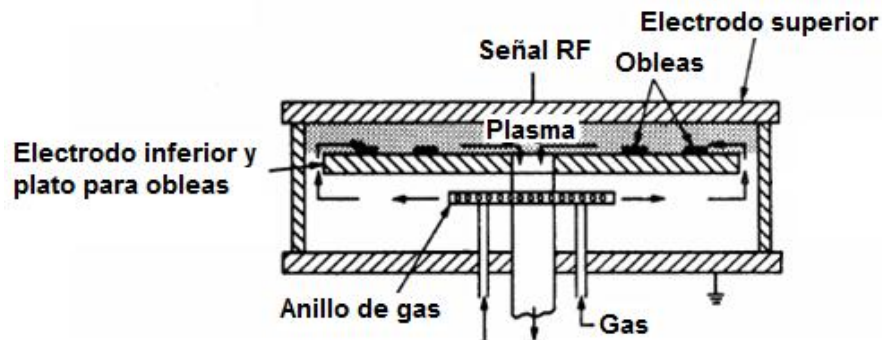


Figura 2.12 Sistema de ataque por RIE.

Cuando un gas se mezcla con uno o más gases se pueden alterar tanto la velocidad como la selectividad del ataque del material.

Dentro de las ventajas que podemos encontrar con el uso del grabado seco, están las siguientes:

- Elimina el manejo de ácidos y solventes peligrosos.
- Utiliza pequeñas cantidades de sustancias químicas.
- Perfiles de ataque isótropicos o anisotrópicos.

- Grabado direccional sin utilizar la orientación cristalográfica del silicio.
- Mejor control del proceso.
- No hay prolongación involuntaria de grabado.
- En litografía, fiel transferencia y definición de patrones, alta resolución y limpieza.

Desventajas:

- Algunos gases usados en el proceso son muy tóxicos y corrosivos.
- Re-depósito de los compuestos no volátiles.
- Necesidad de equipo especializado (costoso).

2.4.2.1 Proceso de texturizado por plasma: “*Black Silicon*”

La tendencia obligada en sustratos de silicio en la tecnología fotovoltaica es hacia obleas más delgadas. Esa tendencia se debe a la necesidad de un uso más eficiente de materia prima y por lo tanto un menor costo, al mismo tiempo ofrece la posibilidad de una mayor eficiencia en las celdas, pero impone requisitos en términos de pasivación de la superficie que no se cumplen por los procesos industriales actuales.

Tecnológicamente, la elaboración industrial de obleas delgadas plantea algunas cuestiones relevantes como el rendimiento mecánico del ataque químico y el texturizado que se vuelven críticos. Por otro

lado, se debe lograr un acondicionamiento de forma sencilla para limpiar y texturizar un solo lado de la oblea. Por estas y otras razones (incremento de los costos de agua desionizada, riesgos para la salud debido al manejo de sustancias tóxicas e impacto ambiental), hay un creciente interés en las tecnologías de plasma además de la ventaja de ser un proceso de química sencilla.

Para la texturización de la superficie se emplea el método de *Black Silicon* (silicio negro), este método surgió de manera no intencionada en la búsqueda del control del perfil vertical del grabado del silicio demostrado por primera vez por Jasen et al. (1995). [2.24]

Los picos, hierba o rugosidades que se forman en el silicio durante el proceso de ataque hacen que la luz sea atrapada en las áreas entre los picos, y así toda la luz incidente es recogida por la superficie de grabado tornándose negra. Ese hecho hizo que surgieran aplicaciones en las que la reflexión de la luz no se desea, aplicaciones láser, colectores de luz solar y por supuesto, celdas solares. Un aspecto importante en el método de *Black Silicon* es la constante competencia entre grabado y pasivación, como se explicará más adelante.

El contenido de oxígeno en la mezcla de gases para el grabado, hace que exista un equilibrio entre el grabado y la pasivación produciendo estructuras de forma definida. Al mismo tiempo el óxido nativo, polvo, o las partículas de óxido de silicio procedentes del plasma que son depositadas en la superficie de silicio, actúan como micromáscaras y contribuyen a la generación de dichas estructuras que pueden tener aspecto de picos o hierba como las mostradas en la figura 2.13.[2.22]

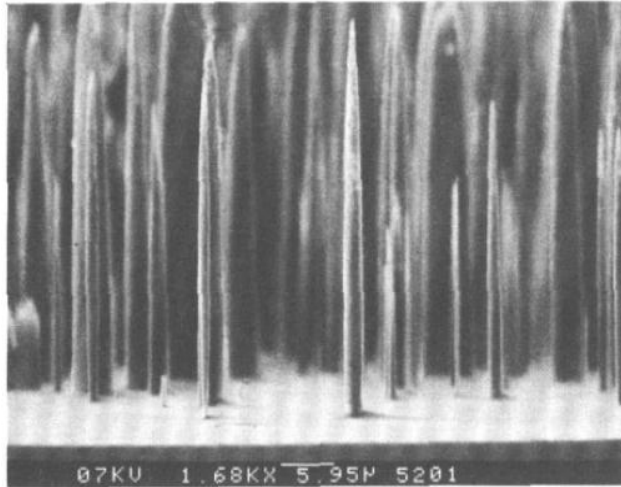


Figura 2.13 Aspecto de la formación de rugosidad por el método de *Black Silicon*. [2.24]

Los gases más comúnmente usados para la generación de *Black Silicon*, son SF_6 , O_2 y CHF_3 . En un plasma $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CHF}_3$, cada gas tiene una función específica. El SF_6 produce los radicales F^* para el ataque químico del silicio formando el producto volátil SiF_4 . El O_2 crea los radicales O^* para pasivar la superficie de silicio con una película delgada de SiO_xF_y ; y el CHF_3 es la fuente para los iones reactivos de CF_x^+ que atacan la capa de SiO_xF_y formando el compuesto volátil CO_xF_y (ver figura 2.14). Iones de SF_x^+ son capaces también de remover el oxifluoruro de silicio generando el producto volátil SO_xF_y . [2.22]

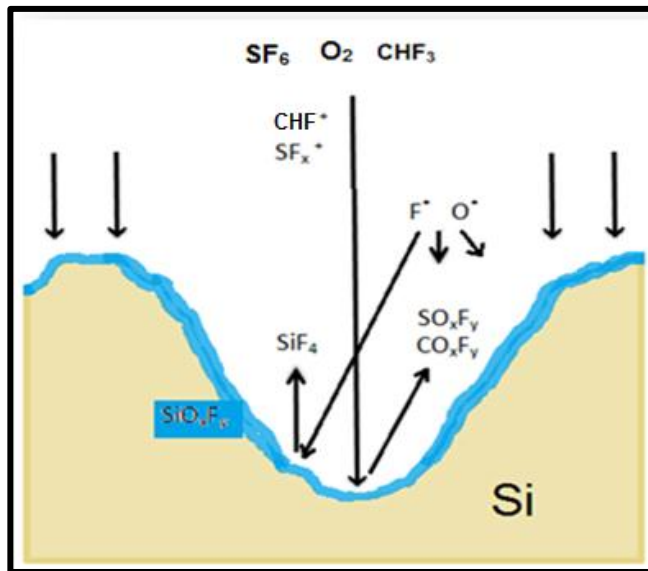


Figura 2.14 Proceso de texturizado a base de la química de SF₆/O₂/CHF₃.

Los parámetros del proceso como son: Presión, Potencia RF y el flujo de gases SF₆, O₂ y CHF₃ en la mezcla, influyen en la forma resultante de las estructuras formadas en la superficie de silicio texturizado.

Referencias.

[2.1] “Energía Solar” Lección 19, 2010. Disponible en la web: <<http://comunidad.eduambiental.org/>>

[2.2] Apolonio Juárez Núñez, “Viable en México Producir Energía Solar”. Informe, Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, 2004.

[2.3] Energía Alternativa de México, “La Radiación Solar”. Disponible en la web: <<http://www.enalmex.com/>>

[2.4] Mitsuo Fukuda. Optical Semiconductor Devices, Estados Unidos, John Wiley & Sons Inc. 1998

[2.5] Pontifica Isidro, Elvis Pereda Soto, “Celdas Fotovoltaicas en Generación Distribuida”. Tesis de Licenciatura, Pontifica Universidad Católica de Chile. Chile 2005

[2.6] S.M. Sze.. Semiconductor Devices. Estados Unidos: Wiley, 2002.

[2.7] Mariana J.L. Tamasi, “Celdas Solares para Uso Espacial: Optimización de Procesos y Caracterización”. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del general San Martín. Argentina, 2003.

[2.8] Jasprit Singh. Optoelectronics An Introduction To Materials And Devices. Estados Unidos: McGraw-Hill. 1996.

[2.9] William Harris, “How Thin-film Solar Cells Work Artículo, 2010. Disponible en la web: <<http://www.howstuffworks.com/>>

[2.10] Ingeniería Energética General, “Eficiencia en celdas solares, su avance tecnológico en el tiempo.” Mayo 2009.

[2.11] Mónica G. Martínez Bogado, “Diseño, elaboración, caracterización y ensayos de dispositivos fotovoltaicos para usos espaciales”. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del general San Martín. Argentina, 2004.

[2.12] Quang Nam Le, Dominique Sarti, “Procedimiento de texturización de la superficie de silicio multicristalino de tipo P en celdas solares”. Mayo 2010. Disponible en la web: <<http://patentados.com/>>

[2.13] J Yoo, Kyunghae Kim, M Thamilselvan, N Lakshminarayn, “RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF₆/O₂ plasma”. Abril 2008.

[2.14] Adolf Goetzberger, “Crystalline Silicon Solar Cells”. Estados Unidos: Wiley. 1998

[2.15] Jorge Enrique Aragón Puesto, “Fabricación de microelectrodos de silicio utilizando micromaquinado con KOH”. Tesis de Doctorado, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. México, 2004.

[2.16] Vazsonyi E., De Clercq K., Einhaus R., Van Kerschaver E., Said K., Poortmans J., Szlufcik J., Nijs J., “Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells N° 57.1999.

[2.17] W. Sparber, O. Schultz, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, A. Poddey, D. Borchert, “Comparison of Texturing Methods for Monocrystalline

Silicon Solar Cells using KOH and Na₂CO₃".

[2.18] Jung M. Kim, Young K. Kim, "The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process", Solar Energy Materials & Solar Cells N° 81. 2004.

[2.19] King David L., Buck M., "Elaine, Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells, Sandia Labs". 1991.

[2.20] Gangopadhyay U., Kim K., Dhungel S.K., Basu P.K. Yi J., "Low-cost texturization of large-area crystalline silicon solar cells using hydrazine mono-hydrate for industrial use", Renewable Energy N° 31. 2006.

[2.21] Forniés E., Zaldo C., Albella J.M., "Control of random texture of monocrystalline silicon cells by angle-resolved optical reflectance", Solar Energy Materials & Solar Cells N° 87. 2005.

[2.22] M. Elwenspoek & H. V. Jansen, Silicon micromachining. 1998, Cambridge, USA.

[2.23] Y. Tzeng and T.H. Lin, "Dry Etching of Silicon Materials in SF₆ Based Plasmas," Journal of the Electrochemical Society, N° 134, PP. 2304-2309, Sep 1987.

[2.24] Jansen, Henri and Boer de, Meint and Legtenberg, Rob and Elwenspoek, Miko, "The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher

in deep silicon trench etching with profile control” J. Micromech.
Microeng N° 5 PP. 115-120, 1995

Capítulo 3

Metodología y técnicas de caracterización

3.1 Proceso de texturizado húmedo por medio de KOH y NaOH.

Una estrategia experimental basada en trabajos anteriores y artículos publicados fue utilizada para diseñar 14 experimentos para texturizar la superficie de silicio, utilizando soluciones a base de KOH/IPA/agua DI y NaOH/IPA/agua DI en obleas tipo p, con orientación (100) de 8-14 $\Omega \cdot \text{cm}$, CZ. Los detalles de las reacciones químicas que se producen durante el proceso no se han investigado a fondo, pero otros trabajos han indicado que la adición de IPA facilita el proceso de texturización mediante la disolución del silicio hidratado que se forma en la interface de la reacción. A continuación se describe la metodología que se siguió para la realización del texturizado de la superficie de silicio.

1. Preparar la solución con KOH/IPA/agua DI o NaOH/IPA/agua DI, de acuerdo a las concentraciones indicadas en los procesos.

2. Calentar el agua de baño hasta la temperatura deseada.

3. Limpieza de las obleas de c-Si:

- a) Remoción de óxido nativo con solución 7:1 por 10 s.
- b) Limpieza TCE en vibrador ultrasónico por 10 min.
- c) Limpieza con acetona en vibrador ultrasónico por 10 min.
- d) Limpieza con metanol en vibrador ultrasónico por 2 min.

4. Sumergir las obleas de c-Si en la solución y realizar el texturizado durante el tiempo indicado.

5. Enjuagar las muestras con agua desionizada.

A partir de un análisis de la bibliografía, se seleccionaron 14 procesos de texturizado. Para la preparación de las soluciones grabantes, las concentraciones variadas para cada sustancia fueron: KOH de 1.5 a 1.35%wt, NaOH de 1.8 a 3%, IPA de 3 a 8wt% y temperaturas entre 70 y 85°C.

A continuación se presenta la tabla 3.1 que contiene los procesos realizados.

Tabla 3.1 Procesos de texturización por medio de KOH y NaOH

Proceso	KOH(wt%) líquido diluido al 45%	NaOH (wt%) Sólido al 97.4%	IPA (wt%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Referencia
1A	1.5	-	3.8	70	30	[3.4]
1B	1.5	-	3.8	70	50	[3.4]
	KOH(wt%) sólido al 86.8%					
2A	1.5	-	3.8	70	30	[3.4]
2B	1.5	-	3.8	70	50	[3.4]
3A	1	-	8	80	30	[3.2]
3B	1	-	8	80	50	[3.2]
4A	1.35	-	7	70	40	[3.3]
4B	1.35	-	7	70	60	[3.3]
5A	-	2	3	80	30	[3.1]
5B	-	2	3	80	50	[3.1]
6A	-	1.8	5	85	30	[3.5]
6B	-	1.8	5	85	50	[3.5]
7A	-	3	5	85	25	[3.6]
7B	-	3	5	85	45	[3.6]

3.2 Proceso de texturizado por plasma SF₆/O₂ y SF₆/O₂/CH₄.

Para nuestra investigación, se utilizaron obleas de silicio tipo p con orientación (100). Hexafluoruro de azufre (SF₆), Oxígeno (O₂) y Metano (CH₄), fueron los gases empleados para la texturización de la superficie del silicio. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de grabado por medio de iones reactivos (RIE) acoplado capacitivamente, asimétrico y de placas paralelas. El cual trabaja a una

frecuencia RF Standard (13.56MHz). La química del proceso se ilustra en la figura 3.1 similar a la generada con la mezcla $\text{SF}_6 / \text{O}_2 / \text{CHF}_3$.

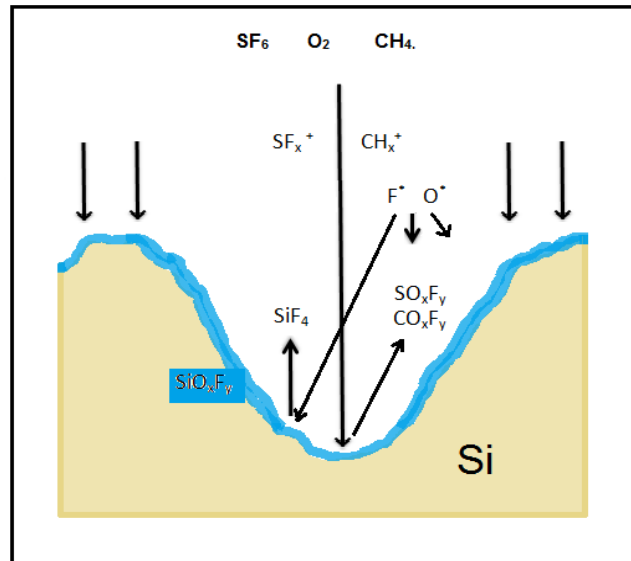


Figura. 3.1 Proceso de texturizado a base de $\text{SF}_6 / \text{O}_2 / \text{CH}_4$.

El proceso de texturizado puede explicarse de la siguiente manera. En un plasma generado con una mezcla de gases $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$, el gas SF_6 se encarga de producir los radicales de F^* para el grabado químico de la oblea de silicio, formando el producto volátil SiF_4 . El O_2 genera los radicales O^* para pasivar la superficie del silicio a través del compuesto SiO_xF_y . El CH_4 tiene la función de generar iones de CH_x^+ que junto con iones de SF_x^+ , producidos por el gas SF_6 , remueven la capa de SiO_xF_y y cuyos productos volátiles son SO_xF_y y CO_xF_y .

La texturización de la superficie se realiza en una etapa inicial por un micro-enmascaramiento producido por el óxido nativo, y posteriormente por la competencia entre procesos de grabado y pasivación superficial, que bajo la influencia de la presión y potencia RF

del proceso, resultan finalmente en la formación de diferentes estructuras en la superficie del sustrato de silicio.

A continuación se describe la metodología que se siguió para la realización del texturizado de la superficie de silicio:

1. Colocar la oblea de silicio sin limpieza previa sobre electrodo inferior de la cámara de vacío del sistema RIE.
2. Ajustar los parámetros de flujo de gas, presión y potencia para un plasma de limpieza con 10 sccm de O₂, 50 mTorr y 100 W durante 5 minutos.
3. Sin abrir la cámara, ajustar los parámetros de flujo de gas, presión y potencia RF para mezclas de SF₆/O₂ o SF₆/O₂/CH₄.
4. Observar y anotar el valor del voltaje de autopolarización que se logra con el plasma.
5. Al término del tiempo propuesto de texturizado, apagar la fuente RF y cerrar los flujos de gas para abrir la cámara de vacío.
6. Retirar la oblea de silicio texturizada.

Para obtener procesos de texturizado con la característica necesaria de baja reflexión superficial, se realizó un estudio donde se

variaron algunos de los parámetros más importantes del proceso, como son la razón de flujo de gases en la mezcla, la potencia de RF y la presión de la cámara. El tiempo de texturizado se fijó en 20 min. Los procesos que fueron realizados se muestran en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Procesos de texturización por plasma

Proceso	SF₆/O₂/CH₄ (sccm)	Potencia (watts)	Presión (mTorr)	Dc Bias (V)
1.	30 /10 /-	100	25	160
2.	30 /10 /-	100	50	41
3.	30 /10 /-	100	75	43
4.	30 /10 /-	100	150	11
5.	30 /10 /-	100	200	24
6.	30/10/-	50	50	36
7.	30/10/-	75	50	46
8.	30/10/-	150	50	75
9.	30/10/-	175	50	83
10.	30/10/-	200	50	90
11.	12.5/10/4	100	25	300
12.	12.5/10/4	100	50	236
13.	12.5/10/4	100	75	163
14.	12.5/10/4	100	150	25
15.	12.5/10/4	100	200	27
16.	30 / 10 /4	100	25	244
17.	30 /10 /4	100	50	138
18.	30 / 10 /4	100	100	36
19.	30 / 10 /4	100	150	26
20.	30 / 10 /4	100	200	23
21.	30/10/4	75	50	57
22.	30/10/4	150	50	239
23.	30/10/4	175	50	206
24.	30/10/4	200	50	227
25.	30/10/2.5	100	50	67
26.	30/10/7	100	50	190
27.	30/10/10	100	50	209
28.	30/10/15	100	50	231
29.	15/10/4	100	50	199

Proceso	SF ₆ /O ₂ /CH ₄ (sccm)	Potencia (watts)	Presión (mTorr)	Dc Bias (V)
30.	25/10/4	100	50	160
31.	40/10/4	100	50	62
32.	30/2.5/4	100	50	69
33.	30/5/4	100	50	72
34.	30/7/4	100	50	92
35.	30/10/4	100	50	147
36.	30/10/4	100	50	130
37.	30/10/4	100	50	140
38.	30/10/4	150	25	318
39.	30/10/4	150	50	161
40.	30/10/4	150	75	71
41.	30/10/4	150	100	45
42.	30/10/4	150	150	37
43.	30/10/4	150	200	30

3.3 Caracterización de las obleas texturizadas por medio de SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La técnica esencialmente consiste explorar la superficie de la imagen punto por punto, el funcionamiento del SEM se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o

provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor (fig. 3.2). Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie de la muestra. Para el análisis de las muestras se utilizó un SEM (JEOL JSM-7000F Field Emission Analytical Scanning Electron Microscope).

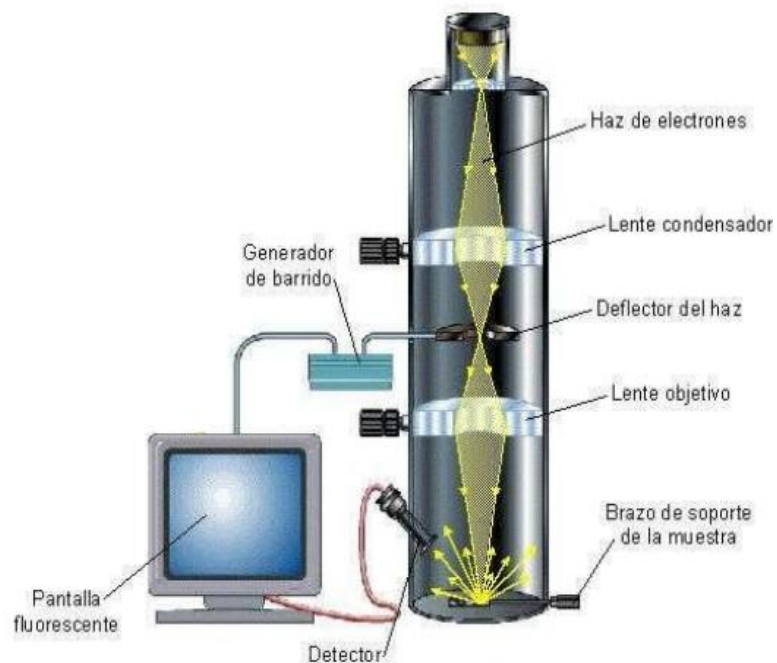


Figura 3.2 Partes principales de un microscopio electrónico de barrido, SEM.

3.4 Caracterización de obleas texturizadas por medio de AFM

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano-newton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud.

El microscopio de AFM se usó en la modalidad de imagen, donde la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra, provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Ver figura 3.3.

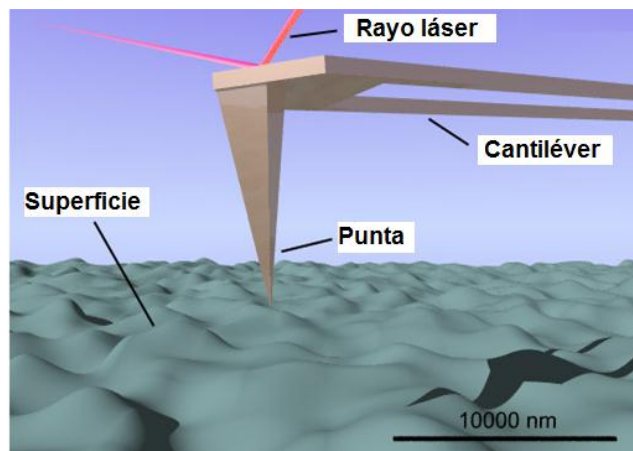


Figura 3.3 Microscopio de fuerza atómica, AFM.

Para analizar la superficie de las obleas de silicio texturizadas y obtener los valores de la rugosidad cuadrática media en la superficie se utilizó un AFM Nanosurf EasyScan 2.3.

3.5 Caracterización de reflectancia de la superficie de las obleas texturizadas.

Para la caracterización de reflectancia se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 3 de doble haz UV-Visible, longitud de onda de 190 a 900nm (Ver figura 3.4).

Los espectrofotómetros son aquellos instrumentos en los que se mide fundamentalmente la distribución espectral de energía radiante en las regiones espectrales: ultravioleta (UV), visible (VIS) y desde regiones de infrarrojo (IR) cercano hasta medio.

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la muestra. En

un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra para poder realizar comparaciones.

El modelo de espectrofotómetro utilizado combina un sistema óptico-mecánico con la electrónica de un microprocesador para lograr precisión, rapidez y rendimiento de procesamiento, las funciones de control como manejo de longitud de onda, filtro, cambios en la fuente, establecimiento de una mayor longitud de onda son llevadas a cabo por el microordenador además sus características de condiciones automáticas y autocontrol reducen los errores. Su sistema óptico utiliza un monocromador de rejilla de difracción, filtros programados, lámparas de tungsteno-bromuro y deuterio y un fotomultiplicador de ventana lateral a 900 nm como detector.



Figura 3.4 Espectrofotómetro lambda 3 de doble haz UV-Visible.

3.6 Caracterización de la pasivación de obleas de silicio texturizadas

Para evaluar la pasivación de las superficies de silicio texturizadas, se midió el tiempo de vida de los portadores minoritarios. Dichas mediciones se realizaron mediante la técnica de decaimiento de fotoconductancia [3.12].

La herramienta utilizada para la caracterización es un Sinton Life Time Tester modelo WTC-120, fabricado por la empresa Sinton Consulting, la cual se dedica a desarrollar y fabricar nuevos instrumentos para determinar la calidad del silicio de partida que se utiliza para la fabricación de las celdas solares. Una fotografía del instrumento se puede observar en la figura 3.5



Figura 3.5 Instrumento WCT 120

El instrumento tiene como principal utilidad la de obtener el tiempo de vida efectivo en función del nivel de inyección. Los dispositivos con los que cuenta el instrumento son: una celda solar calibrada que mide la intensidad de la luz, un osciloscopio digital para captar las señales de fotoconductancia e intensidad de la luz, y por último una lámpara de flash que proporcionará la inyección de luz.

La técnica que se utiliza para medir el tiempo de vida efectivo, τ_{eff} , en función del nivel de inyección, es la llamada “Quasi-Steady State PhotoConductance” (QSSPC). Este método consiste en que el decaimiento de la luz de la fuente, sea lo más lenta posible para poder tener la fotogeneración igualada a la recombinación durante todo momento. Para la obtención de la medida del tiempo de vida eficaz, se utiliza una técnica basada en un circuito de acoplo inductivo que permite obtener una tensión proporcional a la conductividad de la muestra sin contactos. Este hecho supone una ventaja del sistema ya que permite la medida de tiempo de vida en estructuras precursoras de la celda solar sin acabar. En consecuencia, se puede seguir la evolución del dispositivo a medida que se realizan sus pasos de fabricación, y de esta manera podemos evaluar solamente la pasivación de las muestras.

Referencias

[3.1] Vazsonyi E., De Clercq K., Einhaus R., Van Kerschaver E., Said K., Poortmans J., Szlufcik J., Nijs J., "Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* N° 57. 1999.

[3.2] W. Sparber, O. Schultz, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, A. Poddey, D. Borchert, "Comparison of Texturing Methods for Monocrystalline Silicon Solar Cells using KOH and Na₂CO₃".

Conference Photovoltaic Energy Conversion, Osaka - Japan, May 2003

[3.3] Jung M. Kim, Young K. Kim, "The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process", *Solar Energy Materials & Solar Cells* N° 81. 2004.

[3.4] King David L., Buck M. Elaine, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells, Sandia Labs". 1991

[3.5] Gangopadhyay U., Kim K., Dhungel S.K., Basu P.K. Yi J., "Low-cost texturization of large-area crystalline silicon solar cells using hydrazine mono-hydrate for industrial use", *Renewable Energy* N° 31. 2006.

[3.6] Forniés E., Zaldo C., Albella J.M., "Control of random texture of monocrystalline silicon cells by angle-resolved optical reflectance", *Solar Energy Materials & Solar Cells* N° 87. PP. 583–593, 2005.

[3.7] J Yoo, Kyunghae Kim, M Thamilselvan, N Lakshminarayn, "RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF₆/O₂ plasma". Abril 2008.

[3.8] Rob Legtenberg, Henri Jansen, Meint de Boer, & Miko Elwenspoek, "Anisotropic Ion Etching of Silicon Using SF₆/O₂/CHF₃ Gas Mixtures", MESA Research Institute, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands.

[3.9] C. Reyes Betanzo, "Grabado anisotrópico de silicio para aplicación en micromaquinado usando plasmas de SF₆/CH₄O₂/Ar y SF₆/CF₄/O₂/Ar", Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. 2008.

[3.10] C. Álvarez Macías, C. Reyes Betanzo, "Procesos de grabado seco de silicio monocristalino con alta velocidad de grabado y anisotropía para su aplicación en la fabricación de mems", Revista Mexicana, Vol. 53, N° 006.

[3.11] Ronald A. Sinton, Andres Cuevas, Michael Stuckings, in: Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, P. 457. 1996.

[3.12] Sinton Instrument, Industry Leading Technology for Silicon PV Process Control. Disponible en la web: <<http://www.sintoninstruments.com>>

Capítulo 4

Resultados Experimentales

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas en las muestras que se texturizaron con los procesos húmedo y seco (descritos en las secciones 3.1 y 3.2). Así mismo, al final del capítulo se hace una discusión de estos resultados como paso preliminar para obtener las conclusiones.

4.1 Resultados del proceso de texturizado húmedo.

Con el fin de observar los efectos de las soluciones alcalinas utilizadas sobre la superficie de silicio, a continuación se muestran imágenes obtenidas por el microscopio de fuerza atómica (AFM) y microscopio electrónico de barrido (SEM).

Aunque los resultados disponibles no nos permiten una investigación a fondo sobre el proceso de grabado húmedo (además de que no es el objetivo de la presente tesis), sí nos dan una indicación bastante clara de las variables del proceso que nos proporciona un texturizado efectivo de la superficie de silicio y como se expondrá más

adelante, una significativa reducción de la reflectancia de la superficie del silicio.

4.1.1 Resultados de caracterización por medio de AFM y SEM de las obleas texturizadas.

De la caracterización por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se obtuvo la rugosidad cuadrática media de la superficie de silicio texturizada además de obtener imágenes en tercera dimensión de la superficie estudiada.

Por otra parte, la caracterización por medio de Microscopía Electrónica de barrido (SEM) permitió analizar la morfología de la superficie de las muestras texturizadas tanto superficialmente como con una vista transversal.

Los procesos 1 (A y B) a 4 (A y B) consisten en soluciones a base de KOH / IPA / agua DI, mientras que los procesos 5 (A y B) a 7 (A y B) consisten en soluciones a base de NaOH / IPA / agua DI.

En el proceso 1A (KOH líquido diluido al 45% /IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 30 minutos), que se muestra en la figura 4.1, las pirámides formadas tienen una base de aproximadamente 10µm, sin embargo como puede observarse aún hay áreas planas. Lo anterior puede atribuirse a la falta de tiempo de texturizado. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 192.80$ nm.

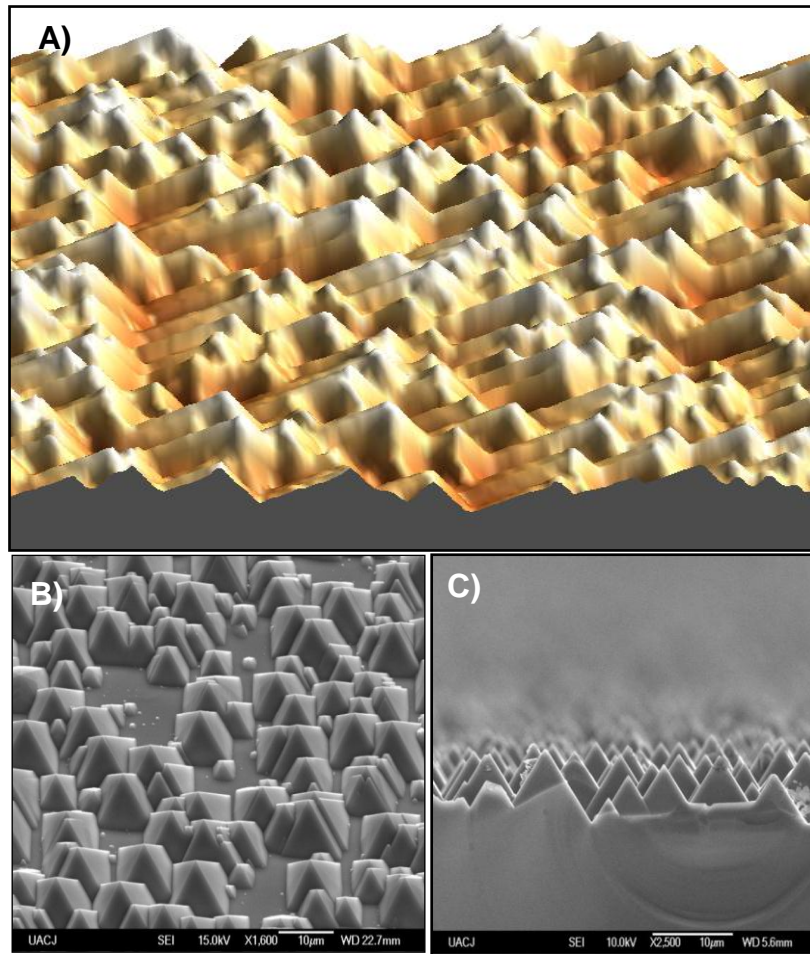


Figura 4.1 Superficie texturizada de silicio - Proceso 1A: KOH (líquido diluido al 45% /IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 30 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En la figura 4.2 se muestra el proceso 1B (KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 50 minutos), el cual se realizó con la misma solución anterior pero con un tiempo mayor de texturizado. En este caso la superficie está completamente cubierta con pirámides provocando una alta rugosidad. Así mismo su tamaño es ligeramente mayor que el proceso anterior. Esto indica que el crecimiento y la nucleación de las pirámides tienen lugar simultáneamente [4.3]. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 214.85 \text{ nm}$.

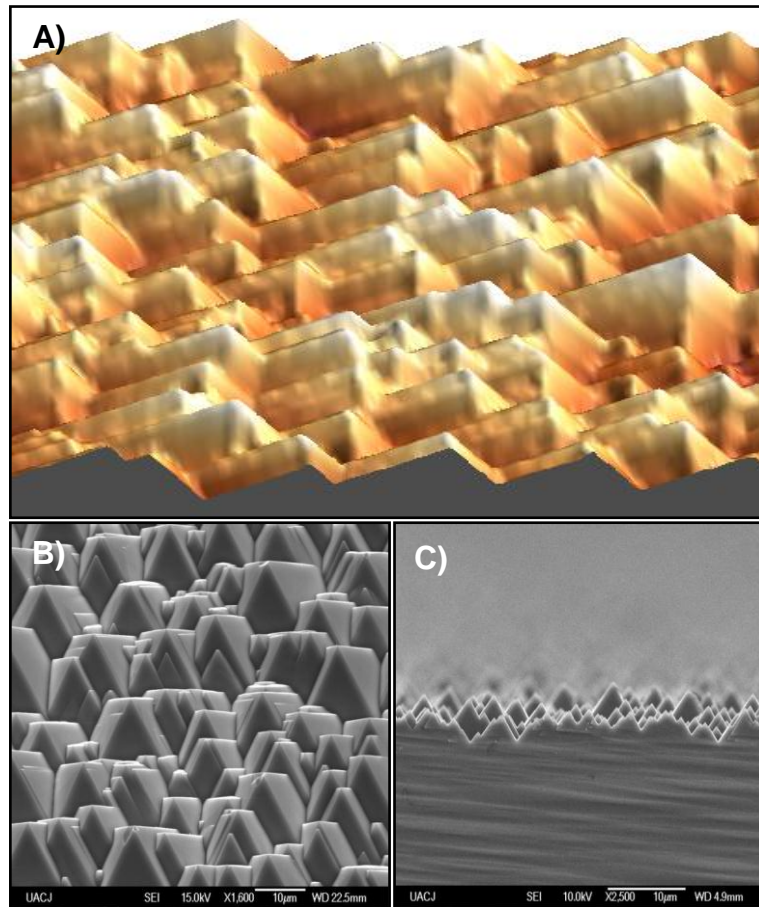


Figura 4.2 Superficie texturizada de silicio - Proceso 1B: KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 50 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En la figura 4.3 se muestra el proceso 2A (KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 30 minutos) el cual contiene la misma concentración de KOH e IPA que los dos procesos anteriores, y se realizó en un tiempo de 30 minutos, al igual que el proceso 1A. Sin embargo para la preparación de esta solución se utilizó hojuelas de KOH sólido al 86.8%. Si comparamos éste proceso (2A) y 1A, observamos que las pirámides en éste proceso son de menor tamaño y éste a su vez es más uniforme. Lo anterior nos hace esperar una menor rugosidad como puede corroborarse con el AFM. Además, es posible observar de la imagen obtenida por SEM

de la superficie de la oblea, que hay menos áreas planas en este proceso. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 156.54$ nm.

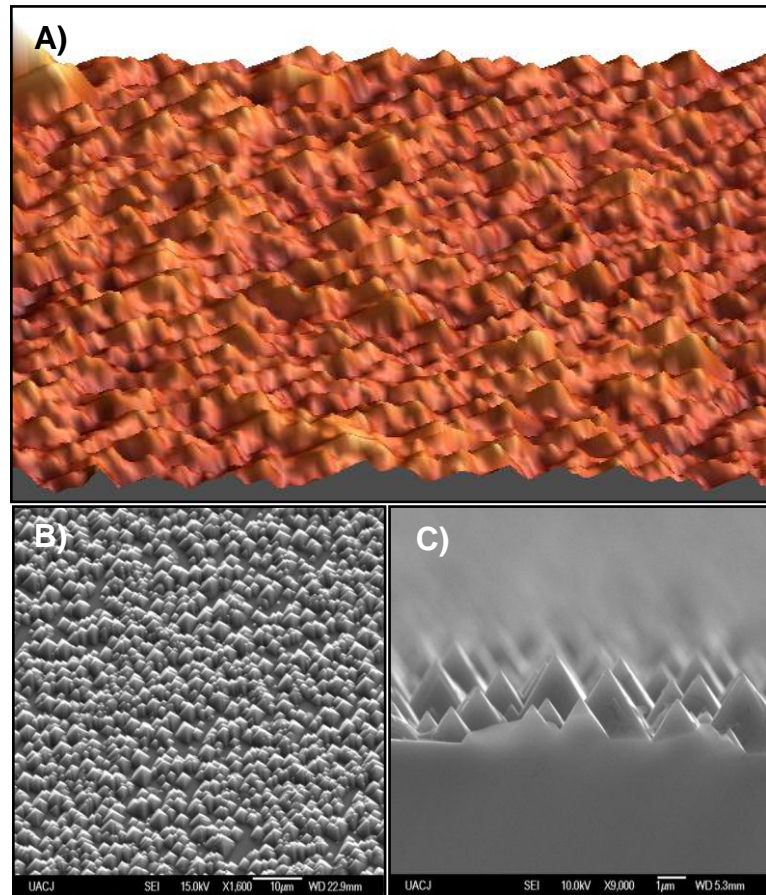


Figura 4.3 Superficie texturizada de silicio - Proceso 2A: KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 30 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

El proceso 2B (KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 50 minutos.), de la figura 4.4 se realizó con la misma solución que el proceso 2A pero con un tiempo mayor de texturizado (50 min. en lugar de 30 min.). Observamos que las pirámides cubren toda la superficie de la oblea y además, el tamaño es menos uniforme que en el proceso 2A, lo que suponemos causa una rugosidad mayor. Si comparamos el proceso 1B y

2B podremos observar una gran diferencia en el tamaño de las estructuras a pesar de usar las mismas concentraciones, tiempo y temperatura. Esto lo hemos atribuido a la diferencia de estado físico del KOH puesto que en una solución se utilizó en forma líquida (1B) y en otra en forma sólida (éste proceso, 2B). La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=163.75$ nm.

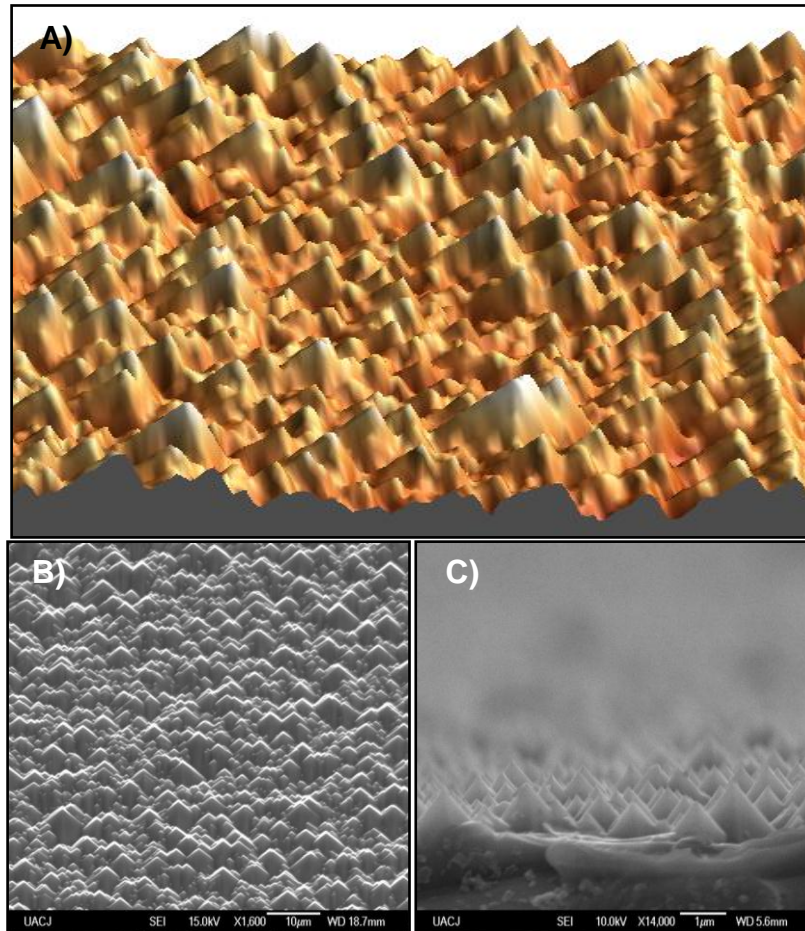


Figura 4.4 Superficie texturizada de silicio -Proceso 2B: KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 50 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

Las imágenes SEM del proceso 3A (KOH/IPA: 1wt% / 8wt%, 80°C, 30 minutos), mostrado en la figura 4.5, se realizó con una muy baja

concentración de KOH y alta concentración de IPA. La alta concentración de IPA hace suponer que incrementa la humectabilidad de la superficie y por tanto se observa un texturizado completo. Sin embargo, también es la posible causa de que las estructuras sean bastante pequeñas. El tamaño de las pirámides formadas provocó una menor rugosidad a pesar de trabajar con una temperatura mayor. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 153.51 \text{ nm}$.

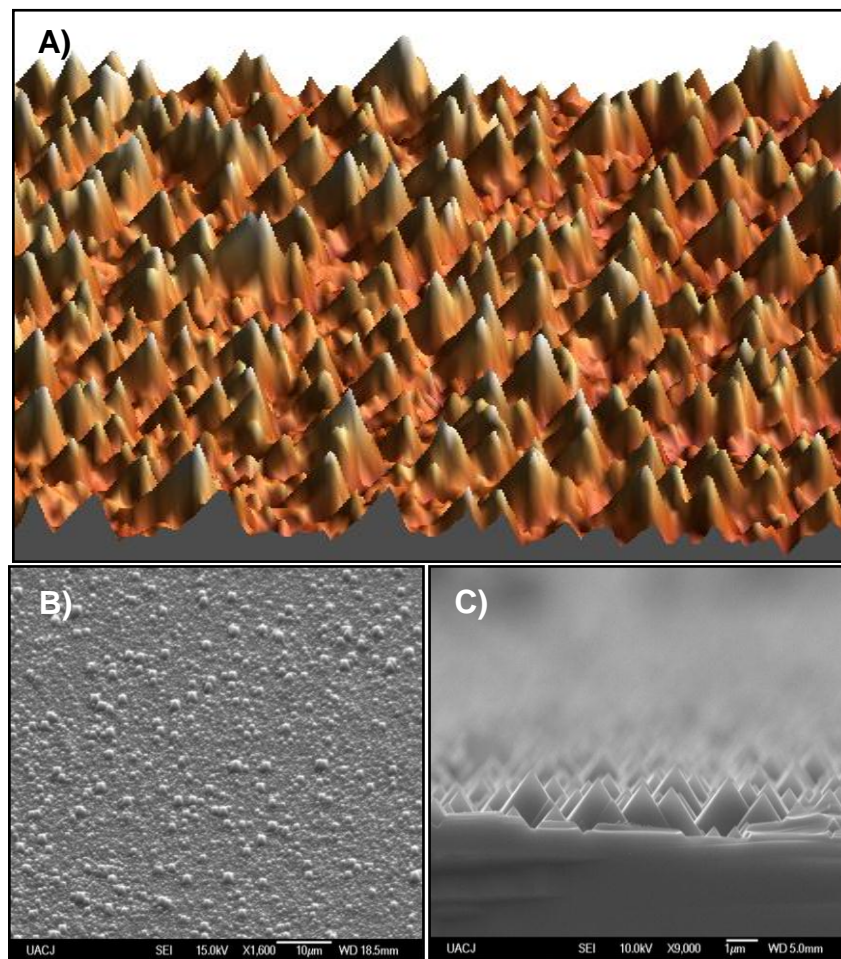


Figura 4.5 Superficie texturizada de silicio-Proceso 3A: KOH/IPA: 1wt% / 8wt%, 80°C, 30 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80μ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

El proceso 3B (KOH/IPA: 1wt% / 8wt%, 80°C, 50 minutos), mostrado en la figura 4.6, se realizó con la misma solución preparada para el proceso 3A pero con un mayor tiempo de texturizado (50 min. En lugar de 30 min.). Observamos un tamaño uniforme en las pirámides aunque no alcanzaron grandes dimensiones puesto que como se mencionó anteriormente, es posible que sea consecuencia de la alta concentración de IPA. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 169.84 \text{ nm}$.

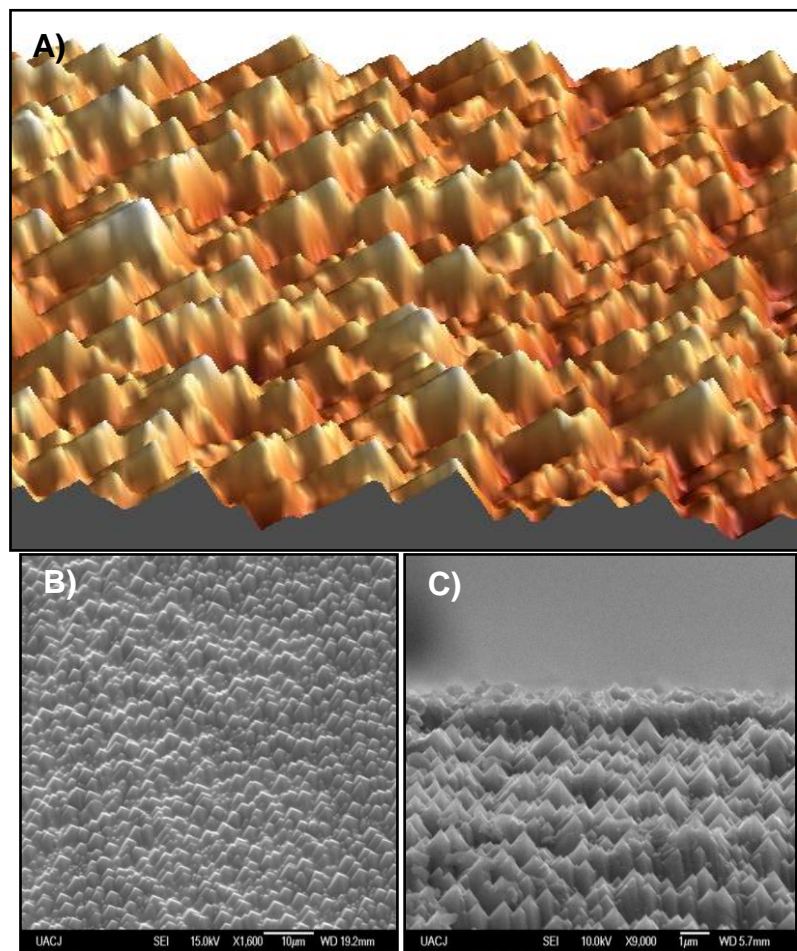


Figura 4.6 Superficie texturizada de silicio-Proceso 3B: KOH/IPA: 1wt% / 8wt%, 80°C, 50 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En la figura 4.7 observamos las imágenes SEM del proceso 4A (KOH/IPA: 1.35wt% / 7wt%, 70°C, 40 minutos), el cual al parecer fue el menos efectivo hasta el momento. Se observan pirámides individuales y con una base aproximada de 4 μ m. A pesar de la alta concentración de IPA con lo cual esperaríamos una mayor nucleación de pirámides, el texturizado es bastante escaso, en contraste con los procesos 3A y 3B. Debe tomarse en cuenta que la temperatura en este proceso es menor que en 3A y 3B por tanto también influye negativamente. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 158.52$ nm.

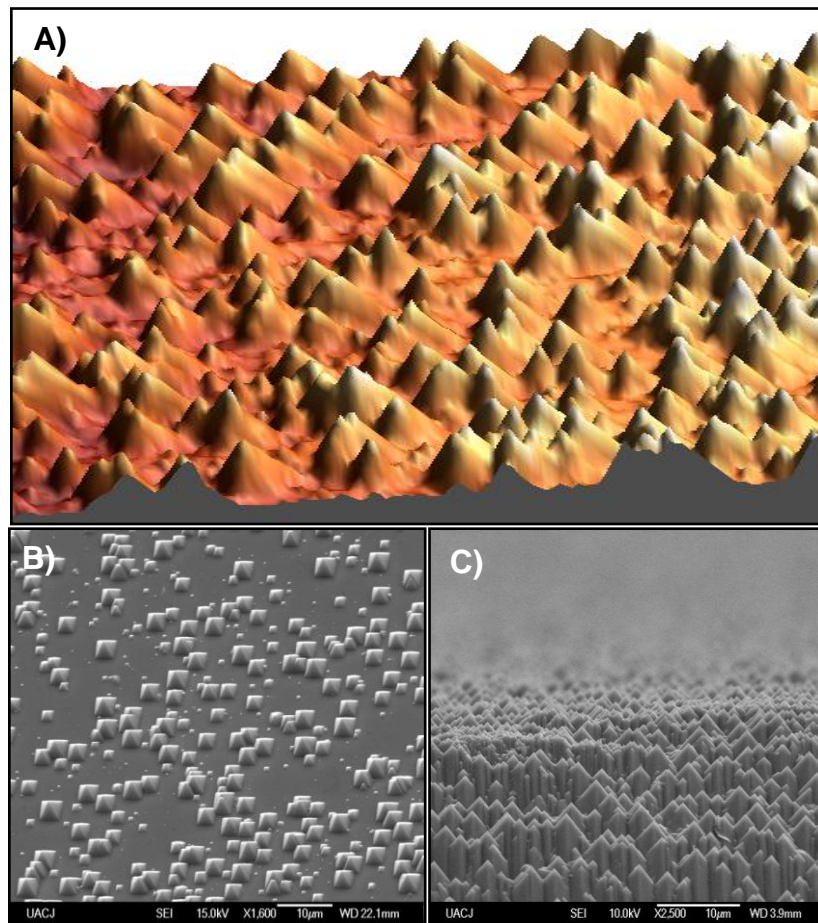


Figura 4.7 Superficie texturizada de silicio-Proceso 4A: KOH/IPA: 1.35wt% / 7wt%, 70°C, 40 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80 μ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En el proceso 4B (KOH/IPA: 1.35wt% / 7wt%, 70°C, 60 minutos.), mostrado en la figura 4.8 se observan las pirámides ligeramente más grandes que en el proceso 4A, sin embargo, no hay un cambio significativo (ambos procesos tienen las mismas condiciones, con la diferencia de una mayor tiempo de grabado en éste proceso, 4B).

De la comparación de los procesos 3 (A, B) y 4 (A, B), es probable que la temperatura juegue un papel importante. Una mayor temperatura de grabado (80 °C) causará una mayor evaporación de IPA. Y como se observó en los procesos 1 (A y B) y 2 (A y B), menores concentraciones de IPA favorecen a un mucho mejor proceso de texturizado. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 169.27$ nm.

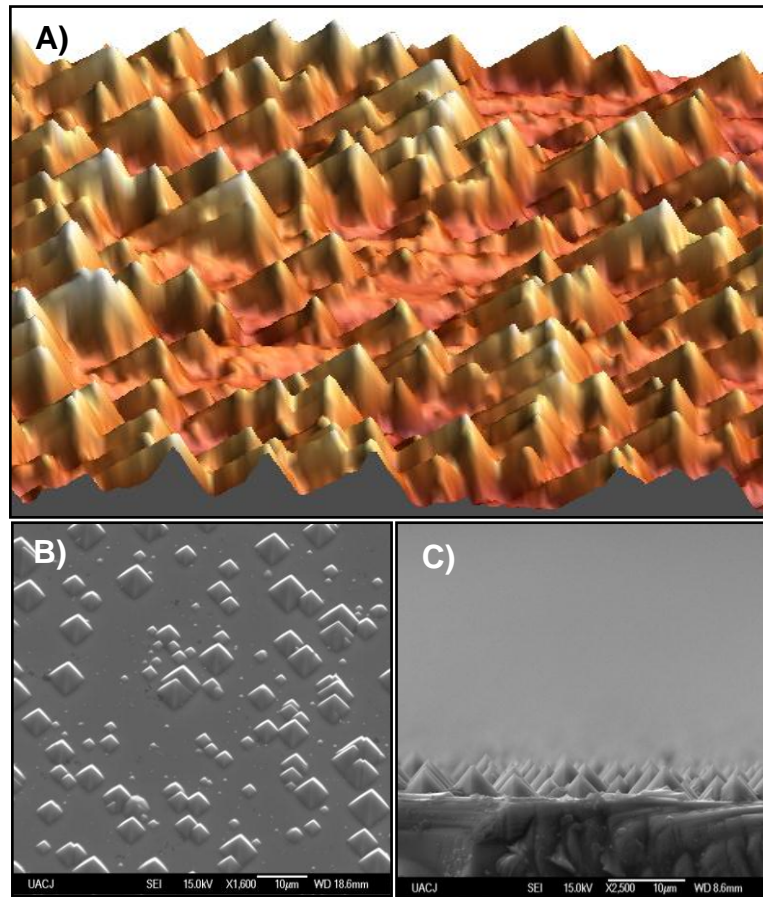


Figura 4.8 Superficie texturizada de silicio-Proceso 4B: KOH/IPA: 1.35wt% / 7wt%, 70°C, 60 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

A partir del proceso 5A las soluciones están basadas en NaOH/IPA/agua DI. En el proceso 5A (NaOH/IPA: 2wt% / 3wt%, 80°C, 30 minutos), mostrado en la figura 4.9 existe poca diferencia entre las concentraciones de NaOH e IPA, además de que dichas concentraciones son bajas. Se observa que el texturizado abarca completamente la superficie del sustrato, además de que se realizó en un tiempo relativamente corto (30min). Al igual que en el caso con soluciones a base de KOH, concentraciones bajas de NaOH e IPA favorecen notablemente

el texturizado en la superficie de la oblea de silicio. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 164.56 \text{ nm}$.

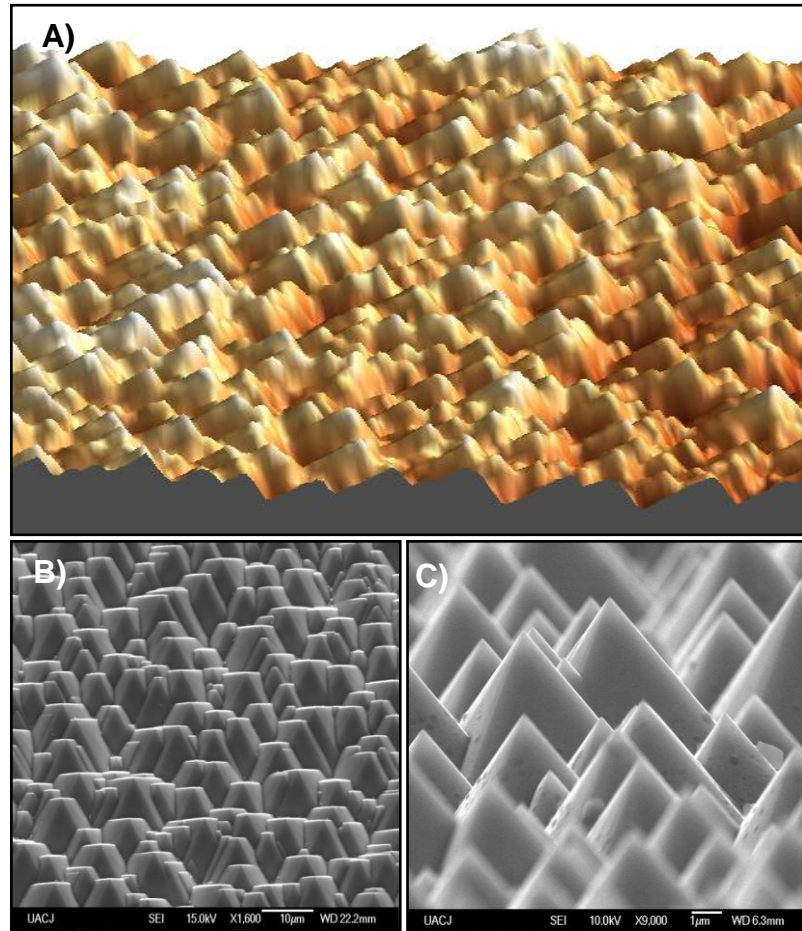


Figura 4.9 Superficie texturizada de silicio-Proceso 5A: NaOH/IPA: 2wt% / 3wt%, 80°C, 30 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En la figura 4.10 se muestra la morfología en la superficie de la oblea de silicio obtenida con el proceso 5B (NaOH/IPA: 2wt% / 3wt%, 80°C, 50 minutos). Puesto que es la misma solución del proceso 5A (con

un mayor tiempo de grabado). Se esperaría que con un tiempo mayor de texturizado las estructuras fueran de mayor tamaño. Sin embargo, de las imágenes de la superficie obtenidas por SEM, no se aprecia un cambio significativo, mientras que del análisis por AFM se encontró que la rugosidad aumentó con un mayor tiempo de grabado. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 220.28 \text{ nm}$.

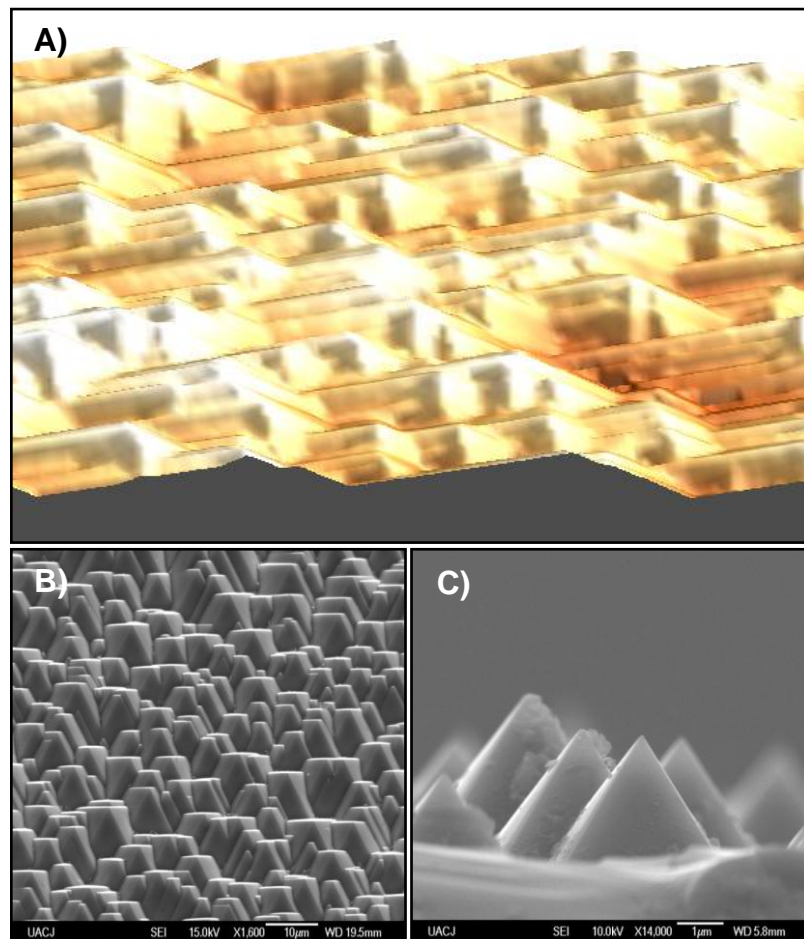


Figura 4.10 Superficie texturizada de silicio-Proceso 5B: NaOH/IPA: 2wt% / 3wt%, 80°C, 50 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

La morfología de la superficie de la oblea de silicio texturizada con los parámetros del proceso 6A (NaOH/IPA; 1.8wt% / 5wt%, 85°C, 30 minutos.), se muestra en la figura 4.11, en donde se puede observar que las estructuras piramidales no son de tamaños uniformes, aunque cubren toda la superficie de la muestra. La alta temperatura usada en éste proceso lleva a pensar que hubo una significativa evaporación de IPA debido a que está por encima de su punto de ebullición. Como se había observado en procesos a base de KOH, al evaporarse el IPA se acelera el proceso de grabado de la superficie del silicio. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 181.48$ nm.

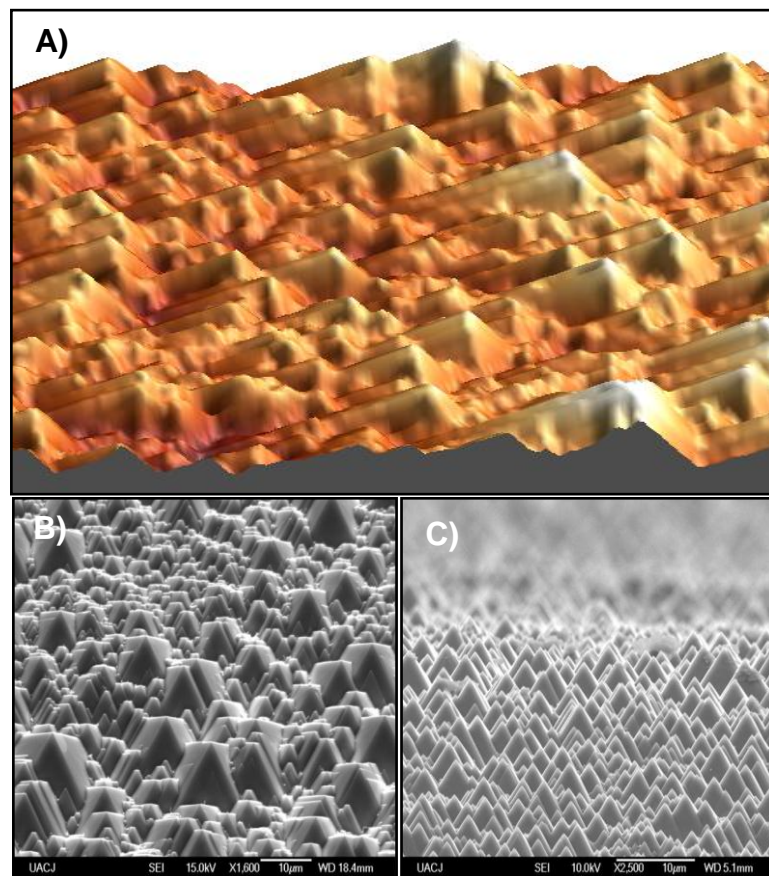


Figura 4.11 Superficie texturizada de silicio-Proceso 6A: NaOH/IPA; 1.8wt% / 5wt%, 85°C, 30 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En el proceso 6B (NaOH/IPA: 1.8wt% / 5wt%, 85°C, 50 minutos), mostrado en la figura 4.12, se observa que hay un mayor número de estructuras piramidales de mayor tamaño que en el proceso 6A (NaOH/IPA: 1.8wt% / 5wt%, 85°C, 30 minutos) como consecuencia de un mayor tiempo de texturizado. Un mayor tiempo de grabado sería necesario para aumentar el tamaño de las estructuras producidas. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 183.38$ nm.

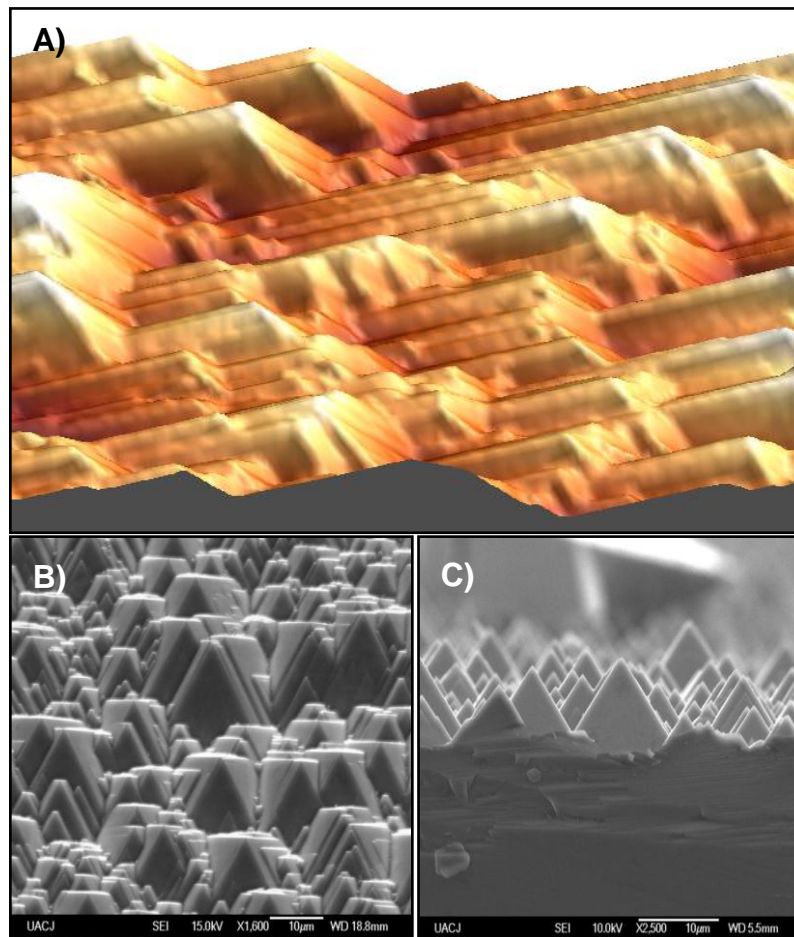


Figura 4.12 Superficie texturizada de silicio-Proceso 6B: NaOH/IPA: 1.8wt% / 5wt%, 85°C, 50 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80 μ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En la figura 4.13 se muestra el proceso 7A (NaOH/IPA: 3wt% / 5wt%, 85°C, 25 minutos.), el cual fue realizado a la misma temperatura que los dos procesos anteriores, con la misma concentración IPA pero con mayor concentración de NaOH. En las imágenes obtenidas por SEM se puede observar un texturizado completo de la superficie. Es evidente que la alta concentración de NaOH junto con una alta temperatura mejoró el proceso de texturizado, ya que el tiempo usado fue de sólo 25 minutos, La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 174.81$ nm.

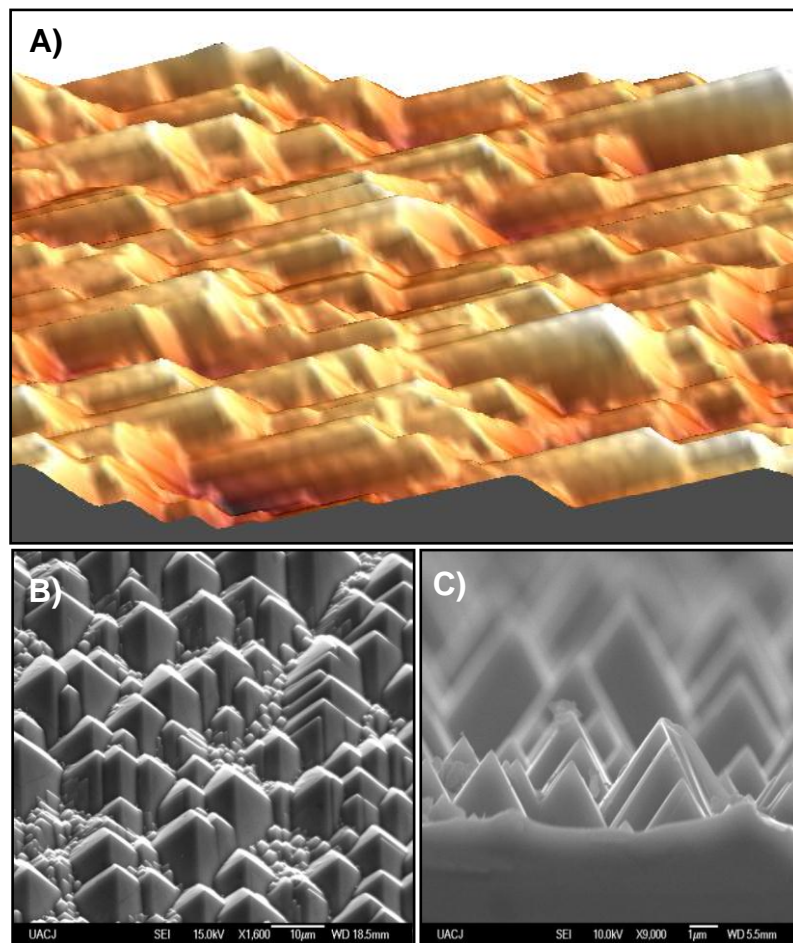


Figura 4.13 Superficie texturizada de silicio-Proceso 7A: NaOH/IPA: 3wt% / 5wt%, 85°C, 25 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

En las imágenes obtenidas por medio de SEM del proceso 7B (NaOH/IPA: 3wt% / 5wt%, 85°C, 45 minutos), mostradas en la figura 4.14 se observa que hay un mayor número de estructuras con mayor tamaño que en el proceso 7A (mismas condiciones, menor tiempo de grabado). El tamaño de las estructuras resultantes, como se ha mencionado anteriormente, puede ser consecuencia de un mayor tiempo de proceso, de mayor concentración de NaOH en la solución y del efecto de la evaporación de IPA. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 222.68 \text{ nm}$.

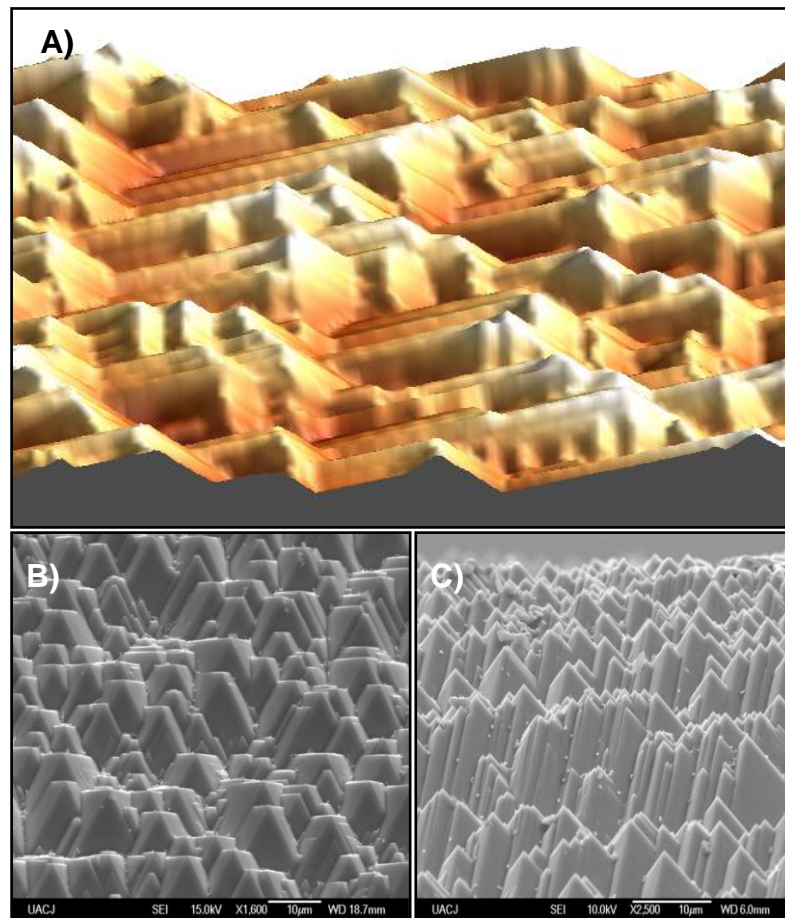


Figura 4.14 Superficie texturizada de silicio-Proceso 7B: NaOH/IPA: 3wt% / 5wt%, 85°C, 45 minutos. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (80x80µ), B) Imagen superficial obtenida por SEM, C) Imagen transversal obtenida por SEM.

4.1.2 Resultados de la caracterización de reflectancia de las superficies de las obleas texturizadas.

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo principal de la texturización de silicio, es obtener una superficie con baja reflectancia, que contribuya a aumentar la absorción de la luz incidente, y en consecuencia contribuir a una mayor corriente de corto circuito (J_{sc}) y mayor eficiencia en las celdas solares. Como parte de la investigación para analizar mejor los resultados, a continuación presentan los resultados de reflectancia medida como función de la longitud de onda para diferentes soluciones de texturizado (tabla 3.1).

La figura 4.15 presenta los procesos por vía húmeda realizados con KOH/IPA. Y la figura 4.16 es una gráfica amplificada en donde se muestra con mayor claridad los procesos 1B, 2A, 2B, 3A, 3B.

La figura 4.17 presenta los procesos por vía húmeda realizados con NaOH/IPA. Y la figura 4.18 es una gráfica con ejes re escalados en donde se muestran con mayor claridad nuevamente todos los procesos

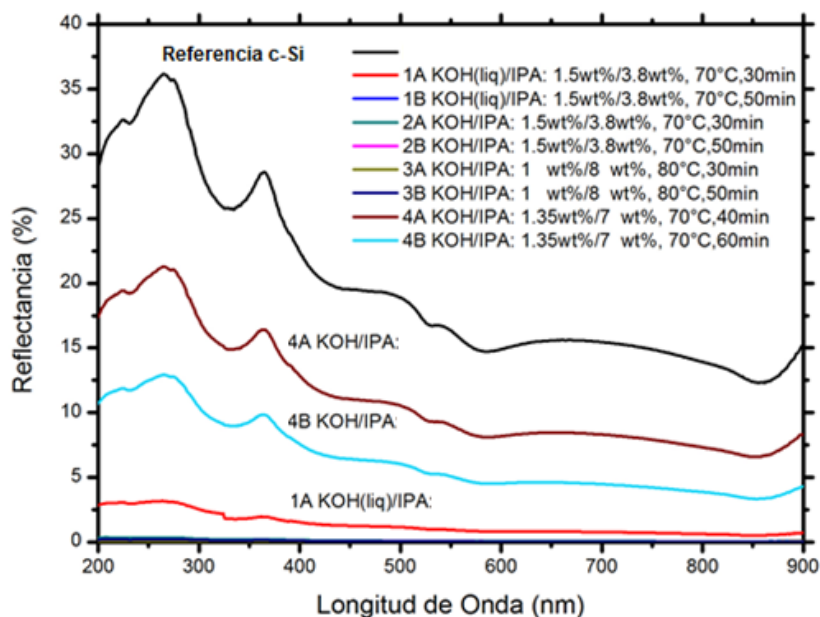


Figura. 4.15 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes soluciones de KOH, respecto a la longitud de onda.

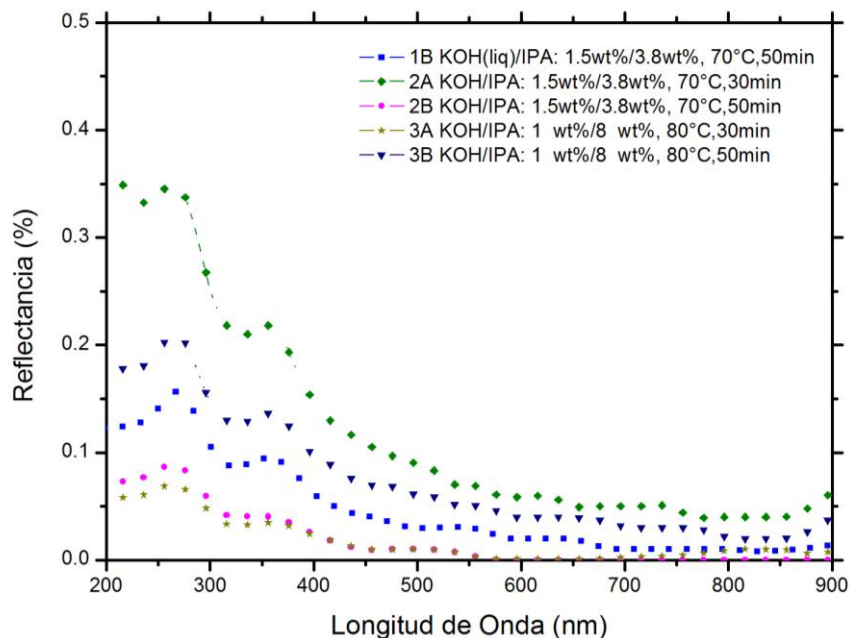


Figura. 4.16 Gráfica ampliada para los procesos con KOH: 1B, 2A, 2B, 3A, 3B

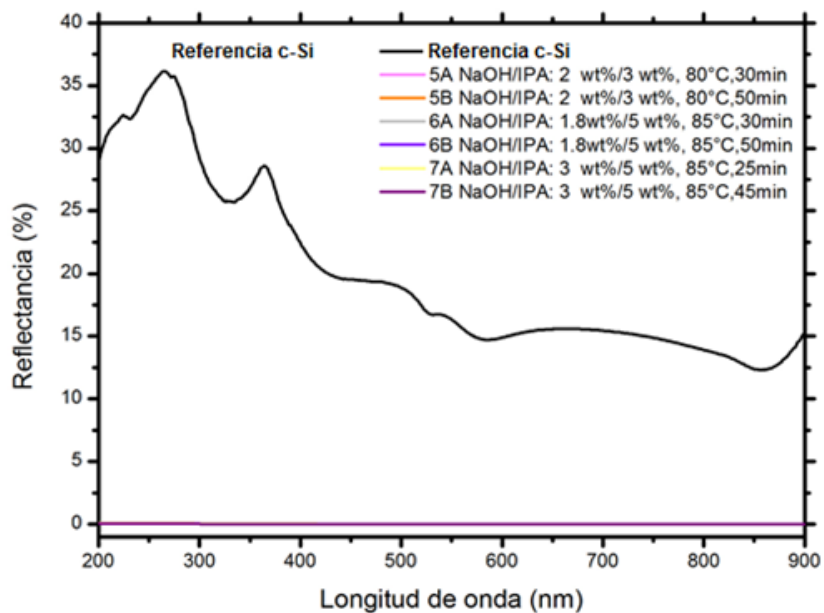


Figura 4.17 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes soluciones de NaOH, respecto a la longitud de onda.

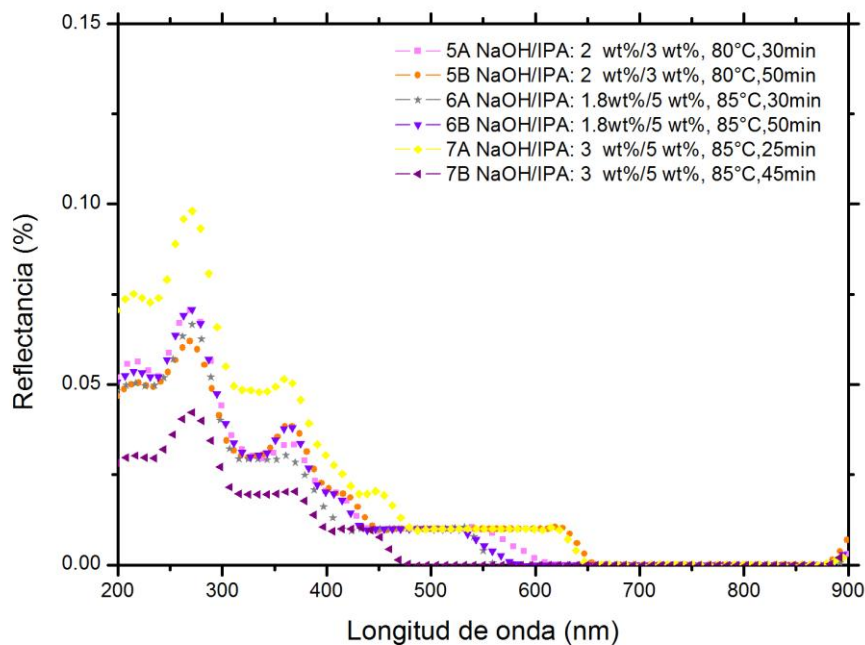


Figura. 4.18 Gráfica amplificada para los procesos con NaOH: 5A, 5B, 6A, 6B, 7A, 7B.

De los resultados de las figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 podemos observar que en general la reflectancia del silicio es menor en las muestras texturizadas por medio de soluciones a base de NaOH (procesos 5A – 7B), puesto que esta solución genera estructuras de mayor tamaño, así como una superficie totalmente texturizada. Aunque la uniformidad en el tamaño de las pirámides es menor que en los procesos con KOH, esto también contribuye a que la luz incidente sea menos reflejada.

Por otro lado, las muestras que tuvieron mayor reflectancia fueron texturizadas usando el proceso 4 (A y B) a base de KOH; como se puede confirmar en la imagen 4.7 y 4.8 obtenida por SEM, en donde las estructuras piramidales no cubren el total de la superficie, así mismo su rugosidad es la menor de todos los procesos que se realizaron. Las superficies texturizadas con KOH mostraron una mayor uniformidad en el tamaño, sin embargo, en algunos casos como en el proceso 4 (A y B) antes mencionado el texturizado fue poco eficiente y por tanto resultó en una mayor reflectancia.

En el apartado 4.4, se discutirá y comparará más ampliamente, la reflectancia promedio de cada proceso.

4.2 Resultados del proceso de texturizado por plasma

Los resultados presentados en la figura 4.19 muestran la dependencia del voltaje de autopolarización (*DC bias*) en función de la presión de trabajo para diferentes condiciones de potencia RF y flujo de gases. Se observa que el voltaje de DC aumenta conforme la presión disminuye. A presiones altas (mayores a 100 mTorr), el

camino medio libre entre colisiones es corto, esto significa que los iones interactúan constantemente entre ellos y con otras especies, perdiendo continuamente energía y alcanzando la superficie con baja energía por lo que el texturizado es dominado por la reacción de especies reactivas con el material, es decir, por un mecanismo puramente químico; mientras que en el rango de 25 -100 mTorr, se presenta un proceso asistido por iones donde se combinan mecanismos químicos y, el camino medio libre entre colisiones es mayor, por lo que los iones no interactúan constantemente entre ellos o con otras especies, no perdiendo energía continuamente y por lo tanto, alcanzado la superficie con mayor energía, de esta manera, puede esperarse que el texturizado sea producto de la rugosidad que se genera por el bombardeo iónico [4.12]

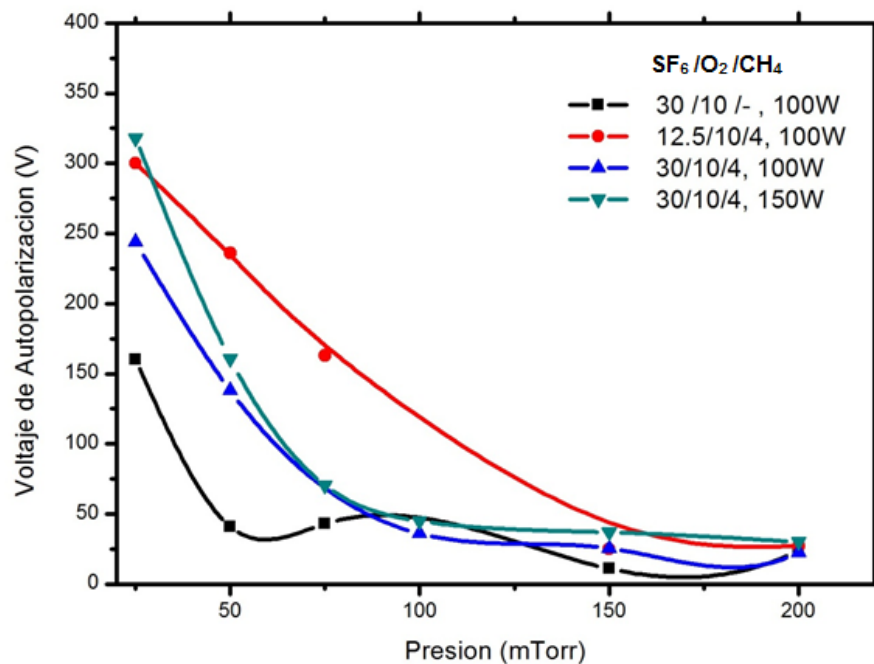


Figura. 4.19 Voltaje de autopolarización en función de la presión.

También se observa de la figura 4.19 que, a menor presión y mayor potencia RF se obtiene un ligero incremento en los voltajes de DC. Por otro lado, la proporción de SF₆ en la mezcla de gases también contribuye a un cambio en el voltaje DC, de tal forma que con menores flujos de SF₆ el voltaje de DC aumenta así como también si la mezcla contiene CH₄.

En la figura 4.20 se muestra el efecto de la potencia RF, así como la adición de CH₄ a la mezcla de gases SF₆/O₂ sobre el voltaje de DC, ambos con una presión de 50 mTorr. Al igual que en la figura 4.19, se observa un aumento del voltaje de DC conforme aumenta la potencia, con o sin presencia de CH₄ aunque este incremento es más notorio si la mezcla contiene CH₄.

El aumento de la potencia y por consiguiente del voltaje de DC, en el proceso de texturizado puede causar una mayor producción de radicales de flúor y un mayor bombardeo iónico, efecto que contribuye de forma positiva en el texturizado de la superficie de silicio. Así también, el aumento de la potencia puede generar una mayor producción de carbono depositándose en la superficie del silicio con la presencia de CH₄, esta película delgada tiene la función de micro enmascarar la superficie y junto con el bombardeo iónico, se obtiene el texturizado.

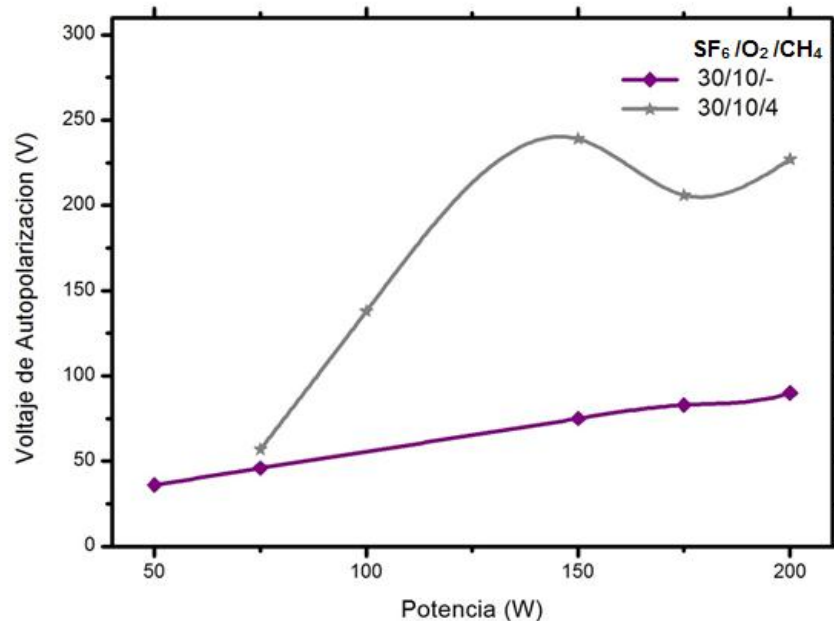


Figura. 4.20 Voltaje de autopolarización en función de la potencia.

En la figura 4.21 se ilustra el comportamiento del voltaje de DC en función del tiempo en un proceso de texturizado con plasma SF₆, O₂ y CH₄, condiciones de operación de 50mTorr y 50W de potencia RF. Estas condiciones de procesos fueron seleccionadas puesto que las muestras obtuvieron una apariencia física tipo *Black silicon*, de ahí que se decidiera variar el tiempo de texturizado para observar los cambios en rugosidad y voltaje de DC. Como se observa en la figura 4.21, el voltaje de DC oscila entre 130 y 150 V para procesos de texturizado con un tiempo de 15 a 45 minutos, teniendo un valor mínimo en 30 min. A pesar de que los valores de DC no varían drásticamente, el tiempo de proceso tiene un efecto notable en la texturización de la superficie, como podemos observar en las fotografías colocadas en cada punto de la curva (correspondiendo a tiempos de 15, 20, 30 y 45 minutos).

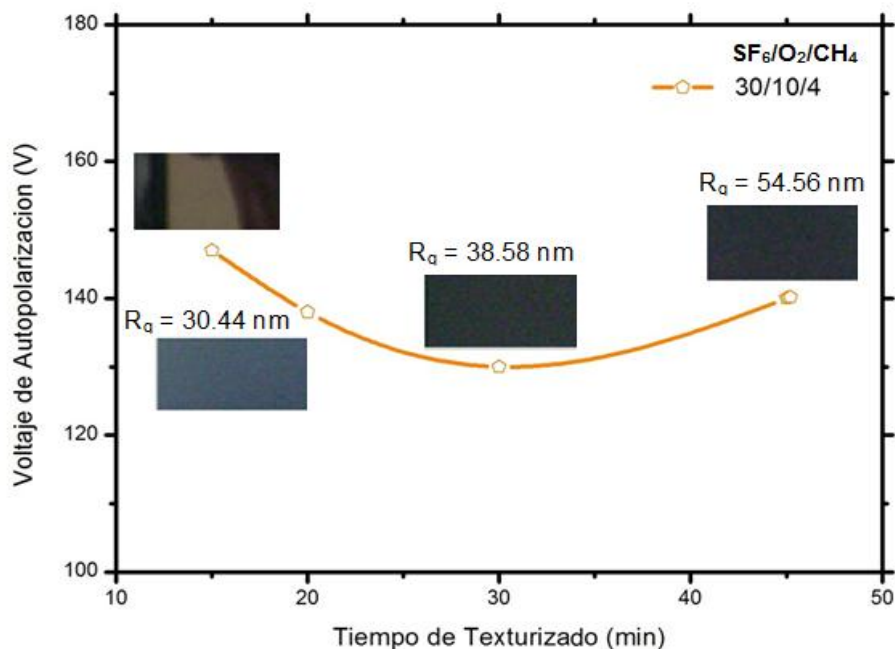


Figura. 4.21 Voltaje de autopolarización en función del tiempo para un plasma SF₆/O₂/CH₄.

En un proceso de 15 minutos de texturizado la superficie de silicio aún tiene una alta reflexión, puede suponerse que el texturizado en la superficie es pobre. Con 20 minutos de texturizado, la apariencia del silicio se vuelve gris y opaca, lo cual indica que ya existe una formación de estructuras que permiten la absorción de la luz incidente. Por último, para procesos de 30 y 45 minutos, la superficie de silicio se observa oscura, y negra (efecto *Black Silicon*) y la diferencia entre ambos procesos con estos tiempos es poca, el proceso con 45 min es ligeramente más oscura que el proceso de 30 minutos, sin embargo, es posible que un proceso con 45 minutos ocurra que las estructuras sean de mayor tamaño, como puede comprobarse en las imágenes de rugosidad que se presentan en la siguiente sección.

4.2.1 Resultados de la caracterización por medio de AFM y SEM de las obleas texturizadas.

Para observar el efecto de los mecanismos físicos y químicos que intervienen en el texturizado por medio de RIE sobre la superficie de silicio cristalino, se realizó caracterización por medio de, microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los procesos elegidos para esta caracterización fueron seleccionados en base a las medidas de rugosidad y por apariencia física, es decir la opacidad de las muestras (*Black Silicon*).

Los resultados del proceso 1 (SF_6/O_2 : 30/10 sccm, 100W, 25mTorr), se muestra en la figura 4.22. Los resultados hacen suponer que el proceso de texturización está dominado por un mecanismo asistido por iones puesto que a presión de trabajo baja y potencia RF alta, el voltaje de DC genera una energía suficiente para que el bombardeo de iones elimine la capa pasivadora de SiO_xF_y que se forma por la presencia de SF_6 y O_2 , lo que provoca estructuras poco definidas y con áreas abiertas, generando con esto una rugosidad baja. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=18.31$ nm. Además, como puede observarse en la figura 4.22 D la superficie texturizada aún refleja luz.

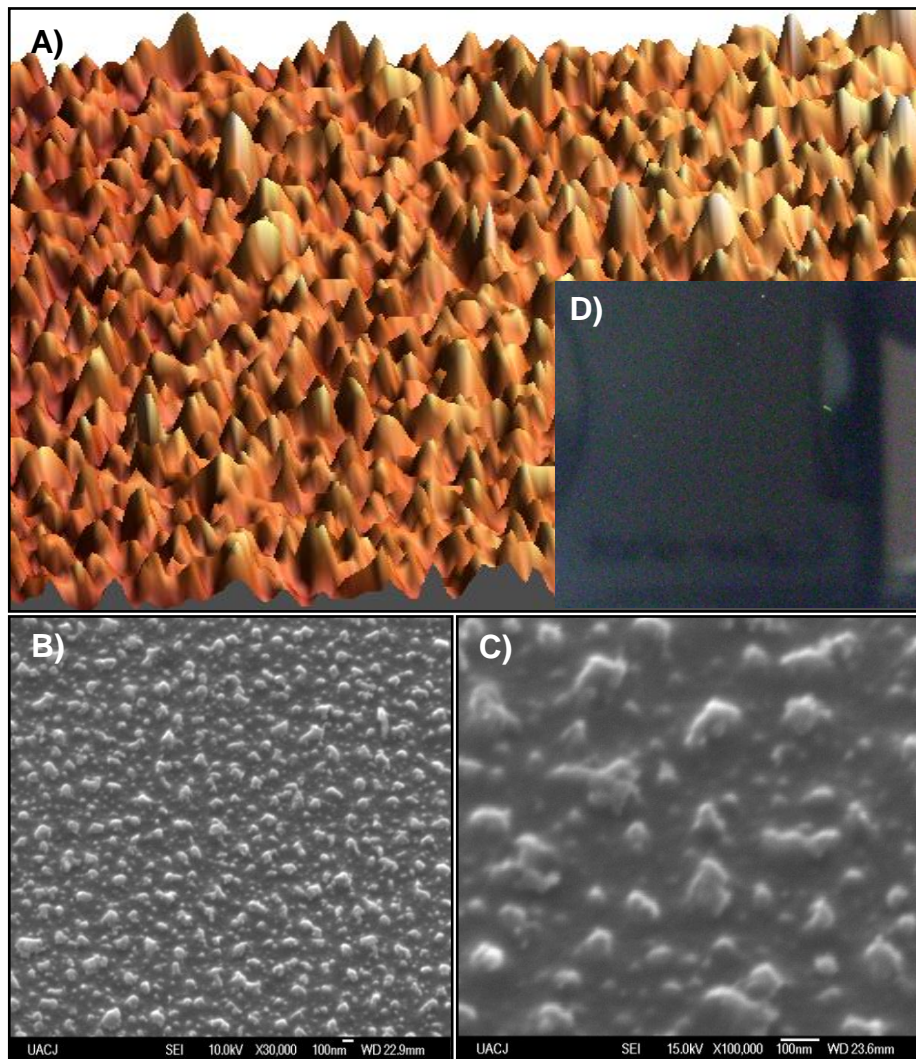


Figura. 4.22 Superficie texturizada de silicio-Proceso 1: SF₆/O₂: 30/10 sccm, 100W, 25mTorr, 160 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (10x10μ), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 100,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

En el caso de la figura 4.23, las condiciones de proceso 3 (SF₆/O₂: 30/10 sccm, 100W, 75mTorr), son similares al proceso 1 de la figura 4.22, pero el aumento en la presión provoca un menor valor de voltaje de DC y suponemos que el mecanismo de texturizado que predomina es el

asistido por iones. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=19.89$ nm. La apariencia física de la superficie texturizada que se obtuvo con este proceso es opaca como se observa en la figura 4.23D, sin embargo aún no se considera una texturizado efectivo que logre una baja reflectancia.

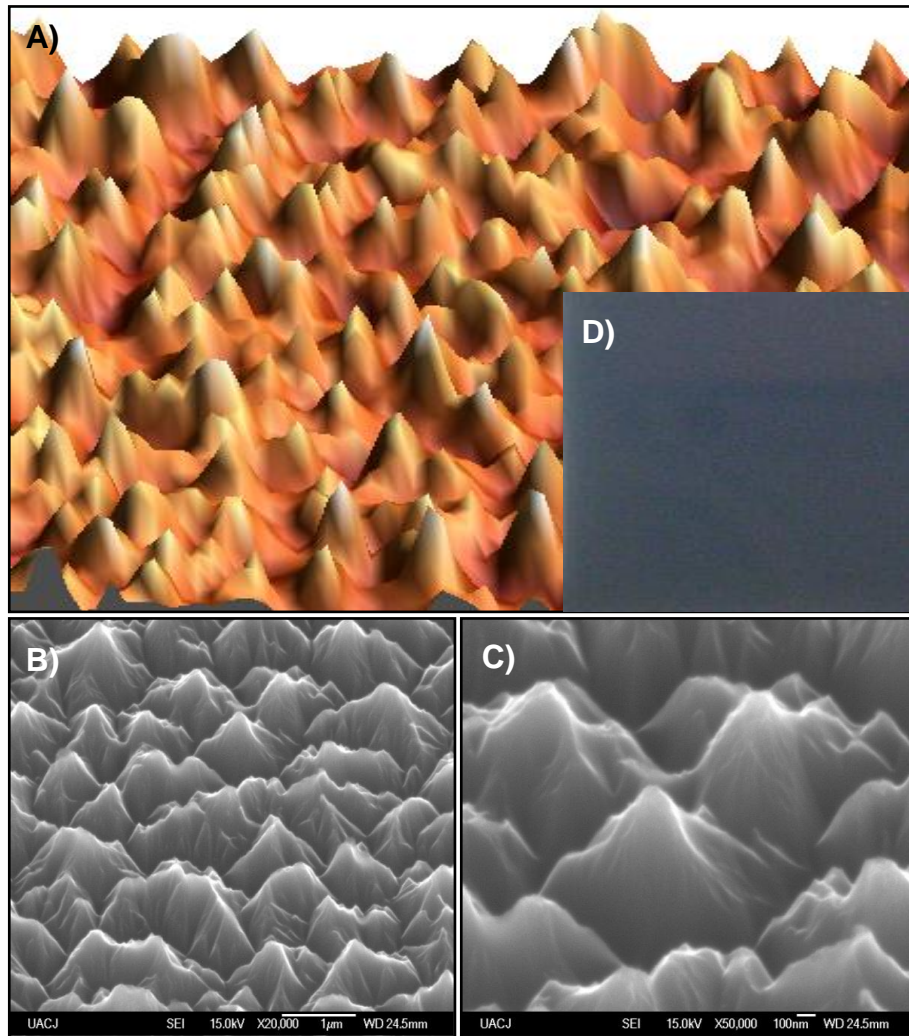


Figura. 4.23 Superficie texturizada de silicio-Proceso 3: SF_6/O_2 : 30/10 sccm, 100W, 75mTorr, 43 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 20,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 50,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

En el proceso 7 (SF_6/O_2 : 30/10, 75W, 50mTorr), se muestra en la figura 4.24. Se observa un bajo voltaje de DC que genera que los iones de SF_x^+ incidan con baja energía sobre la capa pasivadora de SiO_xF_y , por lo que ésta permanece más tiempo provocando que las estructuras estén mejor definidas y en toda la superficie de la muestra, produciendo una mayor rugosidad. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=28.63$ nm. Y como se observa en la figura 4.24D la superficie se torna oscura.

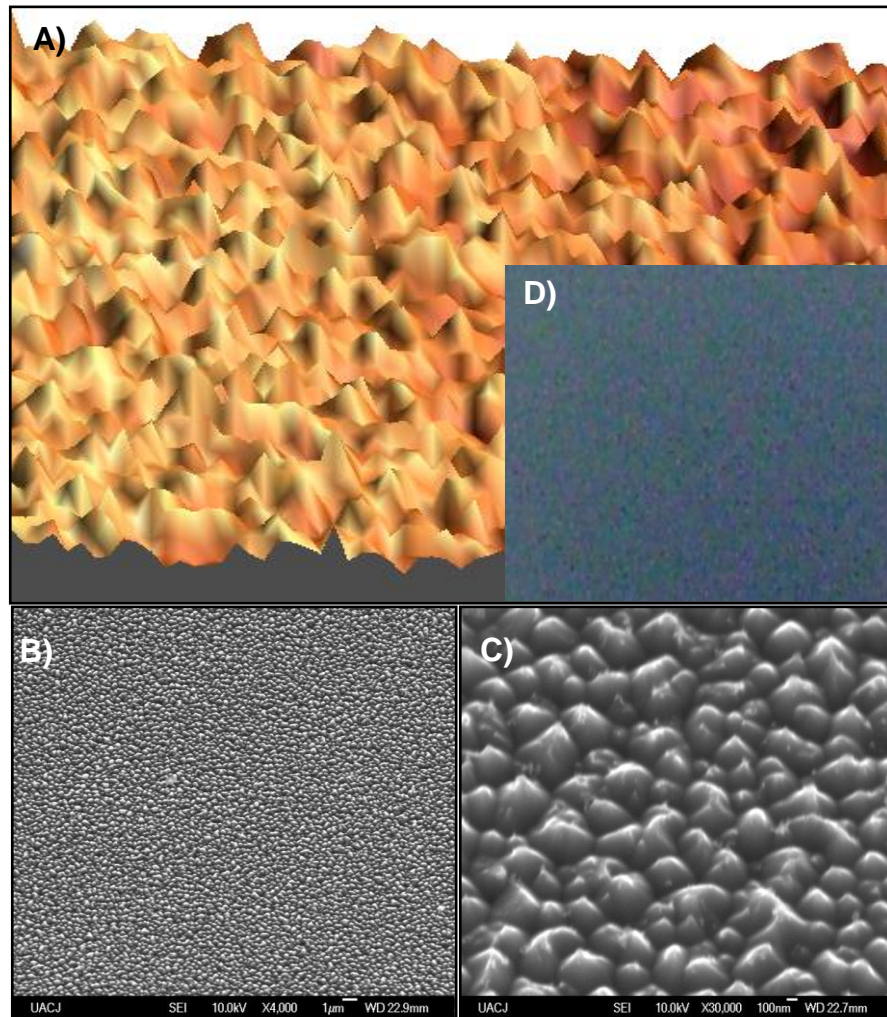


Figura. 4.24 Proceso 7: SF_6/O_2 : 30/10, 75W, 50mTorr, 46 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 4,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

Los resultados en el texturizado de la superficie de silicio usando las condiciones del proceso 11 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 12.5/10/4 sccm, 100W, 25mTorr) se muestran en la figura 4.25. La incorporación de CH_4 genera la formación de una capa delgada de polímero que funciona también como microenmascarante. Para este tipo de mezclas, existe entonces una competencia constante entre diversos procesos, uno de ellos es el grabado del silicio, además de la formación de las películas de oxifluoruro de silicio y de polímero, y la eliminación de las mismas por el bombardeo iónico. Con la adición de CH_4 se esperaría una mayor rugosidad, sin embargo, el hecho de usar un bajo flujo de SF_6 resulta en una disminución de la cantidad de radicales F^* que graban la superficie de silicio. Así mismo esto implica que posiblemente la superficie texturizada sea suavizada por el bombardeo de iones que remueve la capa de SiO_xF_y y la de polímero. Y por tanto la rugosidad sea menor. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=17.66$ nm. Por otro lado, en la figura 4.25D se observa que la superficie es altamente reflejante.

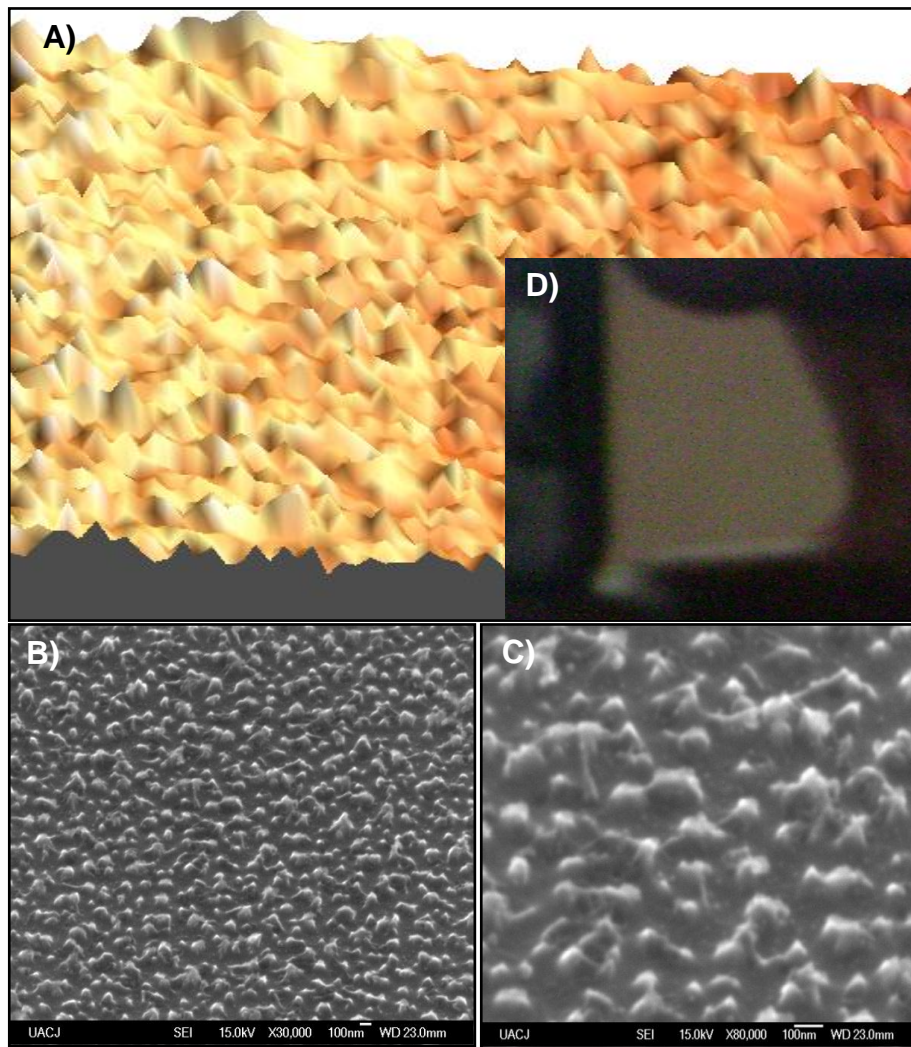


Figura. 4.25 Superficie texturizada de silicio-Proceso 11: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 12.5/10/4 sccm, 100W, 25mTorr, 300 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 80,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

En la figura 4.26, se muestra el proceso 17 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 100W, 50mTorr); en donde se observa un incremento considerable de la rugosidad en relación a los resultados anteriores. Bajo estas condiciones podemos estimar que la competencia de procesos de grabado y pasivación que ya se mencionaron, resultan en

una mejor eficiencia de texturizado. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=30.44$ nm. La figura 4.26 D muestra la apariencia de la superficie obtenida, la cual es similar a la del proceso 7 (Figura 4.24) a pesar de tener estructuras diferentes.

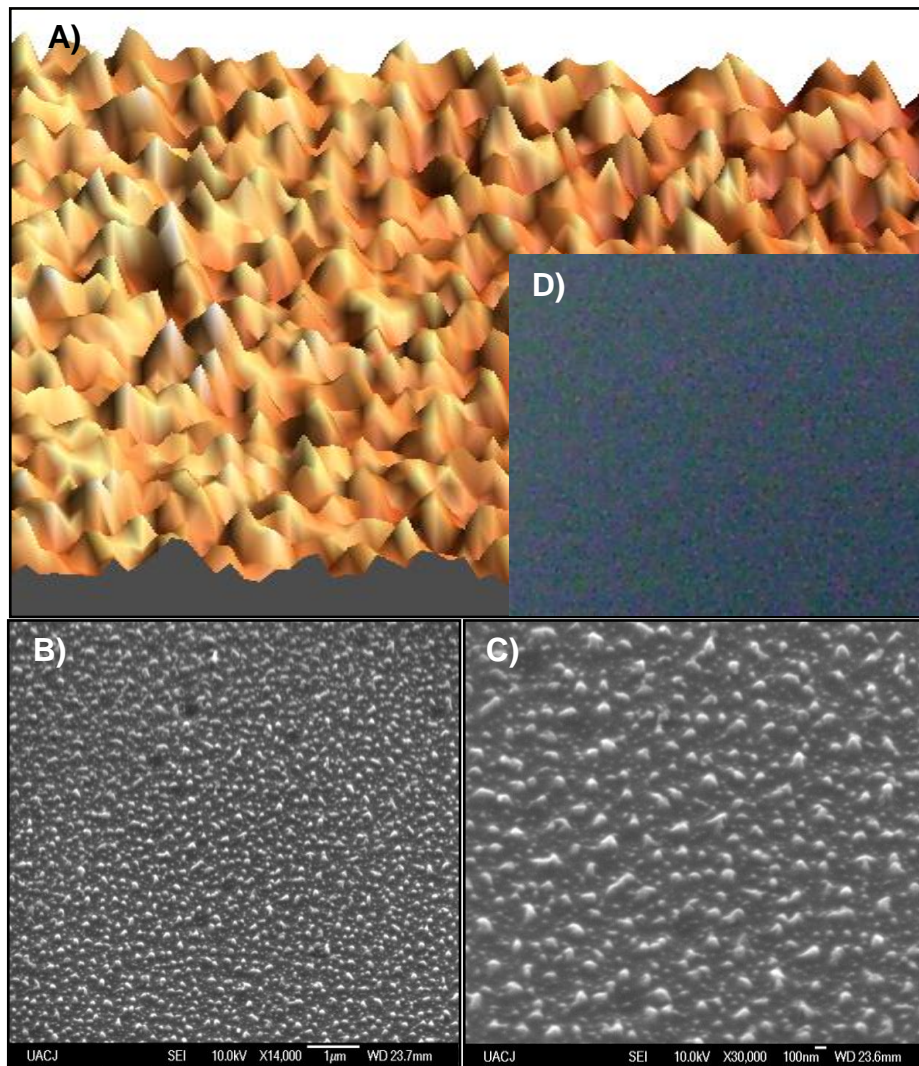


Figura. 4.26 Proceso 17: $SF_6/O_2/CH_4$: 30/10/4 sccm, 100W, 50mTorr, 138 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM (10x10 μ), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 14,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

En la figura 4.27 se muestra el proceso 24 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 200W), realizado con alta potencia lo que genera radicales neutros de F^* y O^* e iones de SF_x^+ y CH_x^+ , que hacen que tanto el silicio como las películas pasivadoras que se forman sean removida, por otro lado, como hemos observado en procesos anteriores, un alto voltaje DC provoca estructuras menos definidas. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=29.15 \text{ nm}$.

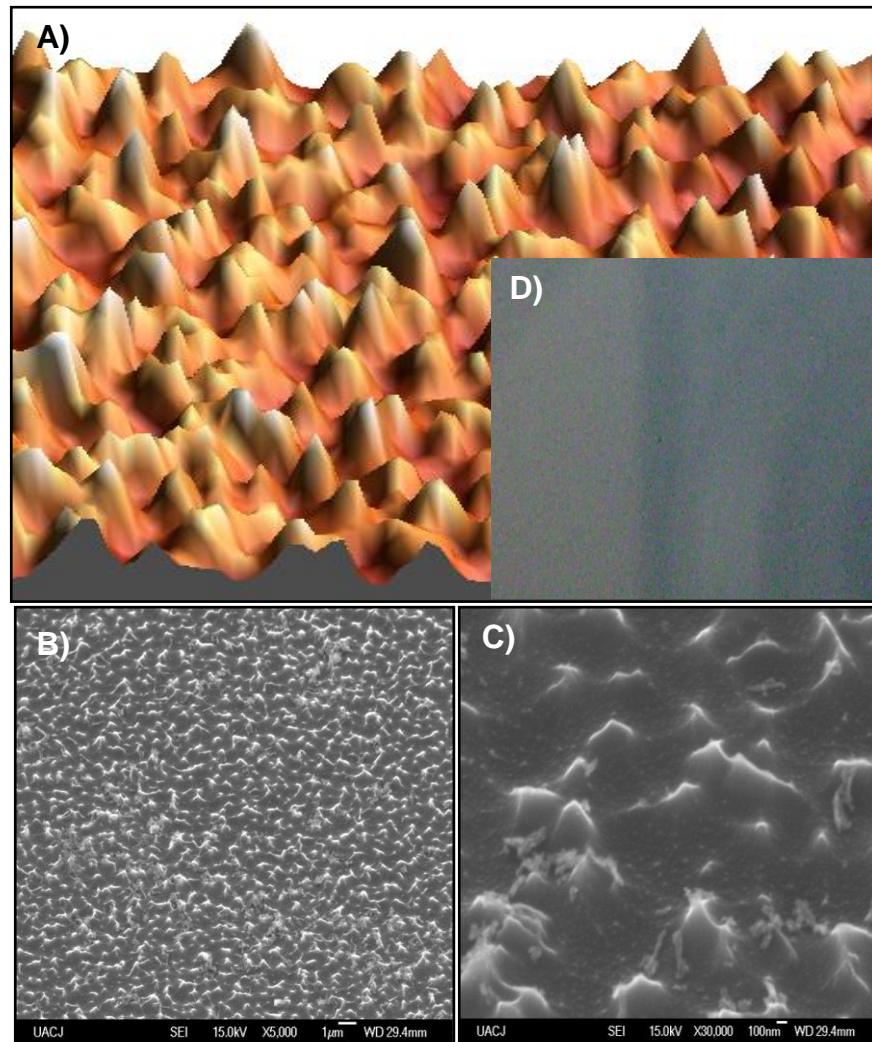


Figura. 4.27 Proceso 24: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 200W, 50mTorr, 227 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 5,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

En el proceso 25 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/2.5 sccm, 100W, 50mTorr) mostrado en la figura 4.28, se observan estructuras muy definidas tipo piramidales. Se puede inferir que la disminución en el flujo de CH_4 y el bajo voltaje de DC generado, dieron como resultado que las películas de SiO_xF_y y de polímero no fueran completamente removida y que los iones llegaron a la superficie con poca energía, contribuyendo a la formación de estructuras mejor definidas, de forma uniforme y produciendo una alta rugosidad. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=40.20$ nm y su apariencia física se acerca al *Black Silicon*.

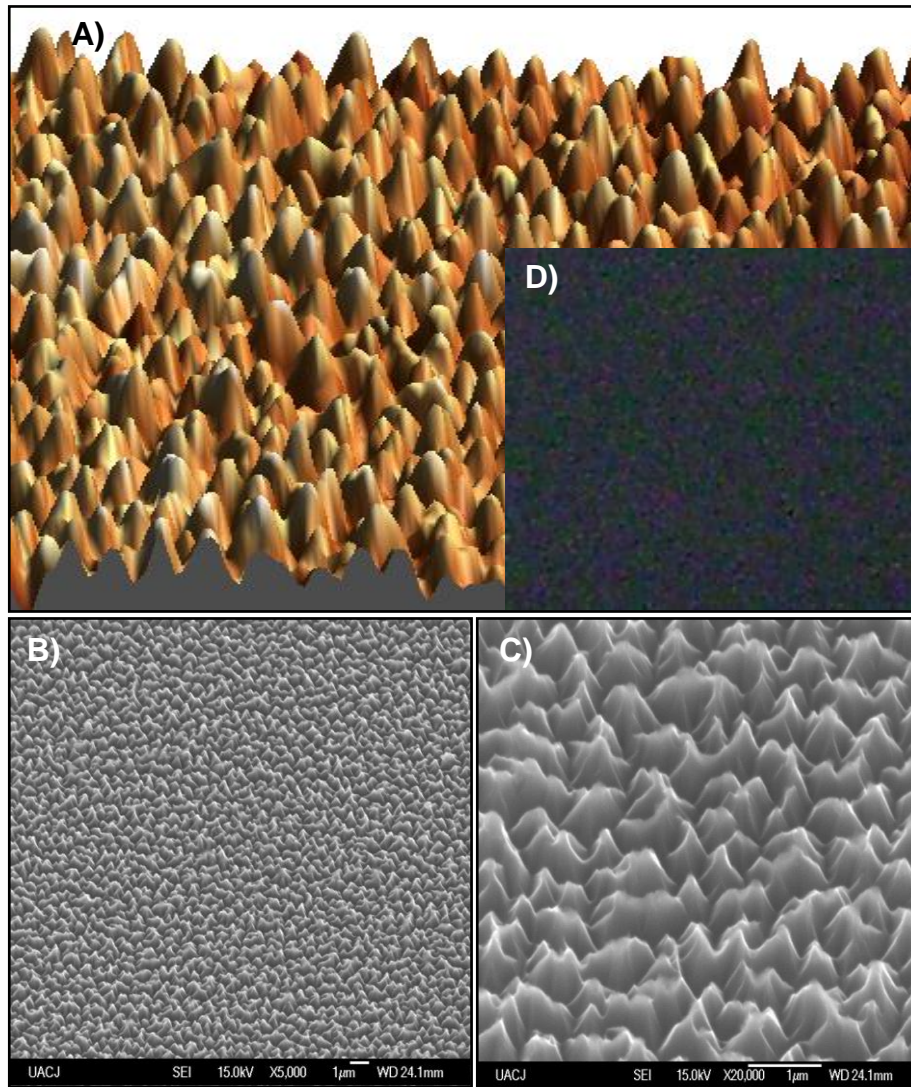


Figura. 4.28 Proceso 25: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/2.5 sccm, 100W, 50mTorr, 67 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 5,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 20,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

Los resultados de la textura de la superficie de silicio del proceso 36 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 100 W, 50mTorr), se muestran en la figura 4.29. Éste proceso fue seleccionado por tener la apariencia física de *Black Silicon* (como se muestra en la figura 4.29D). Éste proceso

comparado con el proceso 12 de la figura 4.26, tiene una mayor rugosidad, producto de un mayor tiempo de texturizado, que hace que las estructuras resultantes sean de mayor altura. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q = 38.35$ nm.

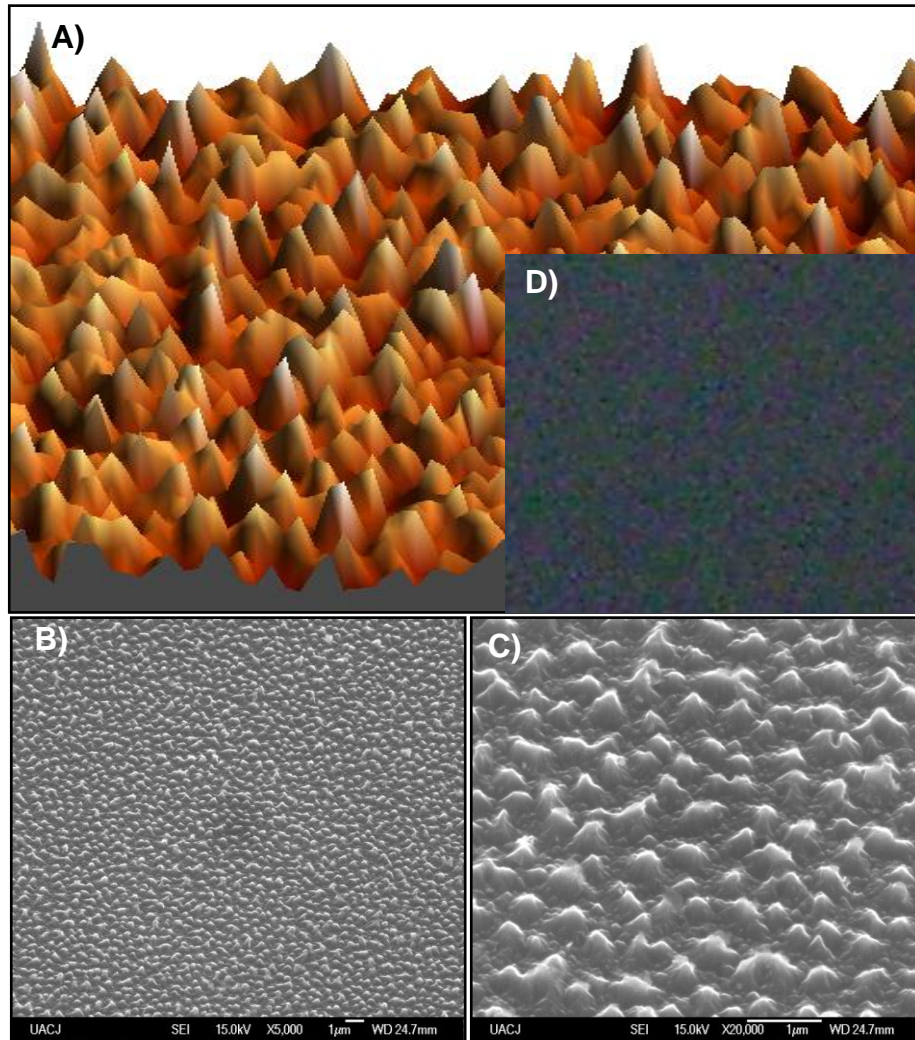


Figura. 4.29 Proceso 36: $SF_6/O_2/CH_4$: 30/10/4 sccm, 100 W, 50mTorr, 30 minutos, 130 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 5,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 20,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

El proceso 37 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 100W, 50mTorr, 45 minutos); mostrado en la figura 4.30, consta de los mismos parámetros de grabado que el anterior, con la diferencia de un mayor tiempo de proceso (45. min. en vez de 30 min.). Un mayor tiempo de grabado resulta en estructuras más altas y en una apariencia física tipo *Black Silicon*. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=54.56$ nm. Como se verá más adelante, la superficie con este proceso tiene la menor reflectancia, corroborado por la figura 4.30 D.

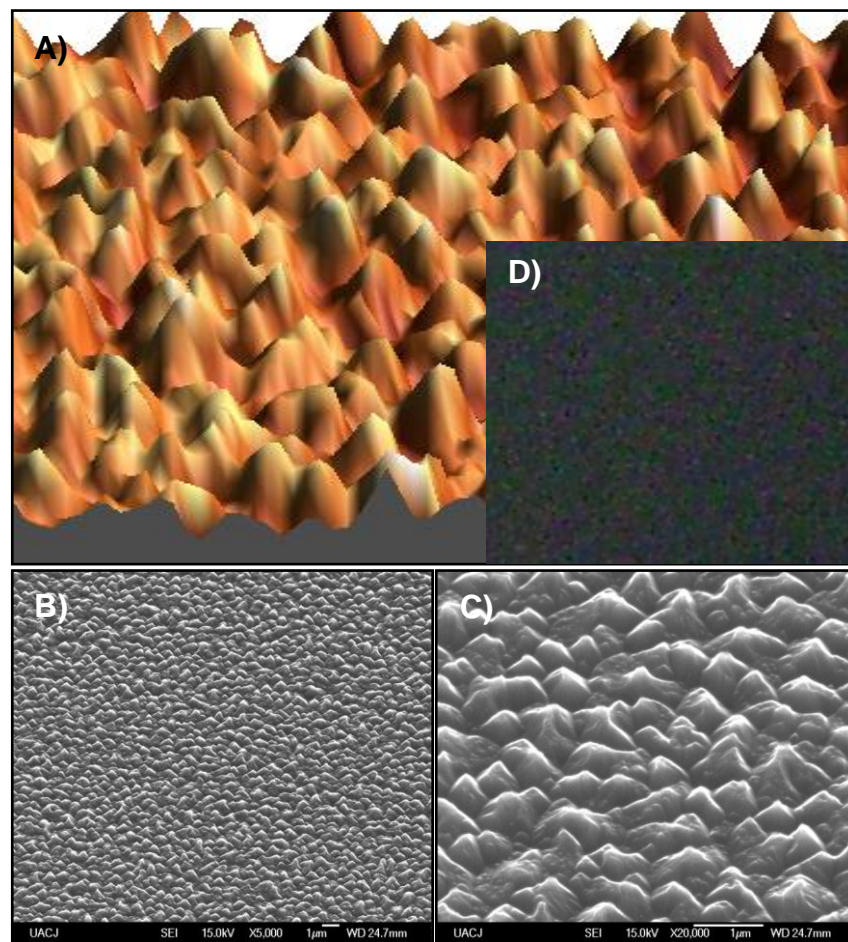


Figura. 4.30 Proceso 37: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 100W, 50mTorr, 45 minutos, 140 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 5,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 20,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

. El proceso 38 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150 W, 25mTorr) se muestra en la figura 4.31. La alta potencia RF y baja presión usada, resulta en un alto voltaje de DC. Este hecho como hemos observado, genera estructuras poco definidas, sin embargo, en este caso se ha producido un texturizado con menos espacios abiertos en la superficie del sustrato de silicio, lo que produce una rugosidad mayor. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=35.58$ nm.

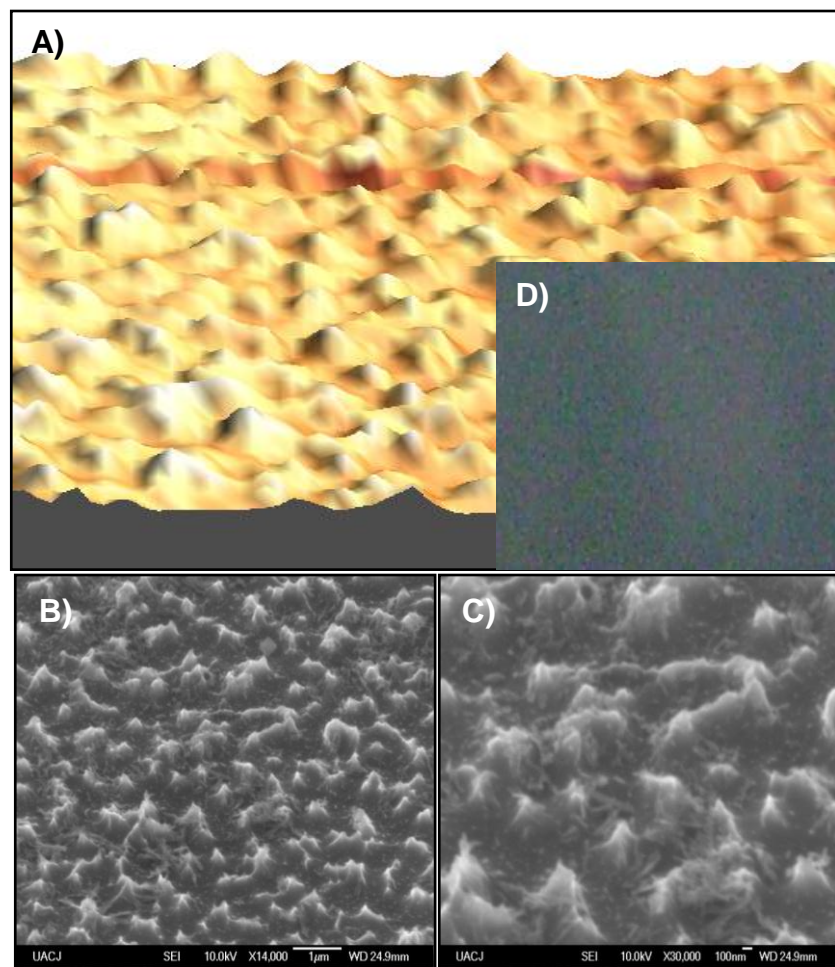


Figura. 4.31 Proceso 38: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150 W, 25mTorr, 318 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 14,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

El proceso 42 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150 W, 150 mTorr), de la figura 4.32 tiene condiciones similares y misma razón de gases que el proceso 38 de la figura 4.31, con la diferencia de ser realizado a una presión mayor. Lo anterior provoca que en el proceso de texturizado domine el mecanismo químico. Así mismo, el bajo voltaje de DC hace que el grabado sea menor debido a la poca energía de los iones. Lo anterior conduce estructuras de forma suave y con mayor uniformidad en la superficie del sustrato. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=29.82 \text{ nm}$.

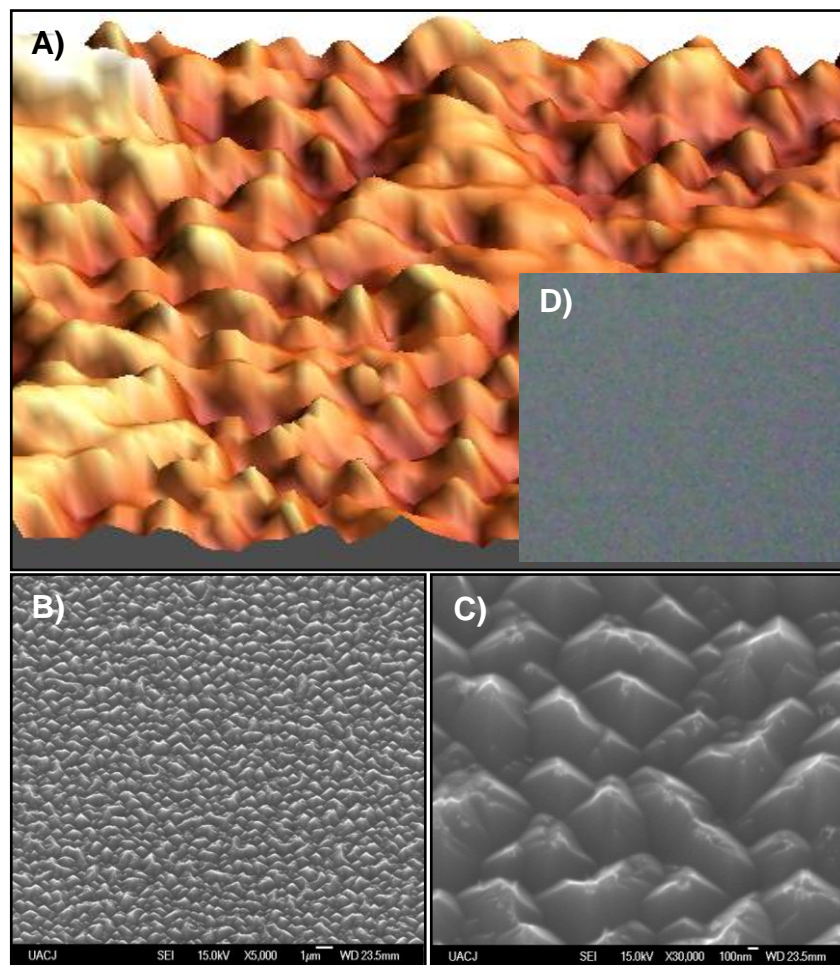


Figura. 4.32 Proceso 42: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150 W, 150 mTorr, 37 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 5,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

El proceso 43 ($\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150W, 200mTorr), mostrado en la figura 4.33 tiene las condiciones y mezcla de gases de los procesos, 38 y 42 (figuras 4.31 y 4.32) pero con una presión de trabajo mucho mayor. De los resultados por AFM, observamos que la rugosidad es menor y suponemos es por la presión tan alta, que hace que el texturizado sea dominado un mecanismo químico provocando que los iones lleguen a la superficie con poca energía, como confirmado con el bajo valor de voltaje de DC. La rugosidad cuadrática media obtenida por AFM de la superficie de silicio es $R_q=25.26$ nm.

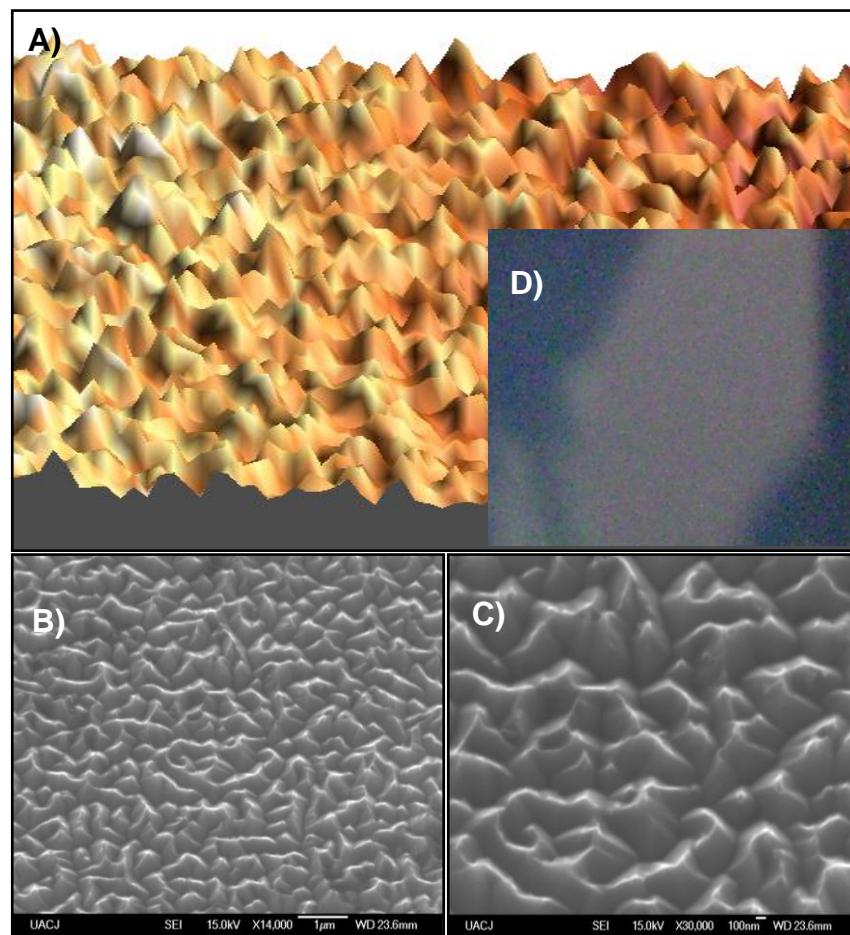


Figura. 4.33 Proceso 43: $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$: 30/10/4 sccm, 150W, 200mTorr, 30 V. A) Imagen en 3D obtenida por AFM ($10 \times 10 \mu$), B) Imagen superficial obtenida por SEM a 14,000X, C) Imagen superficial obtenida por SEM a 30,000X, D) Fotografía de la apariencia física.

4.2.2 Resultados de la caracterización de reflectancia de la superficie de las obleas texturizadas.

El objetivo principal de la texturización de silicio, es obtener una superficie con baja reflectancia, que es una característica importante para aplicaciones en la fabricación de celdas solares. Es por esto que en las siguientes figuras se presentan los resultados de reflectancia medida en función de la longitud de onda para diferentes condiciones de texturizado (presión, potencia RF, mezcla y flujo de gases).

En la figura 4.34 se muestran los procesos realizados con plasmas de SF_6/O_2 y en la figura 4.35, los procesos con plasmas de $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$.

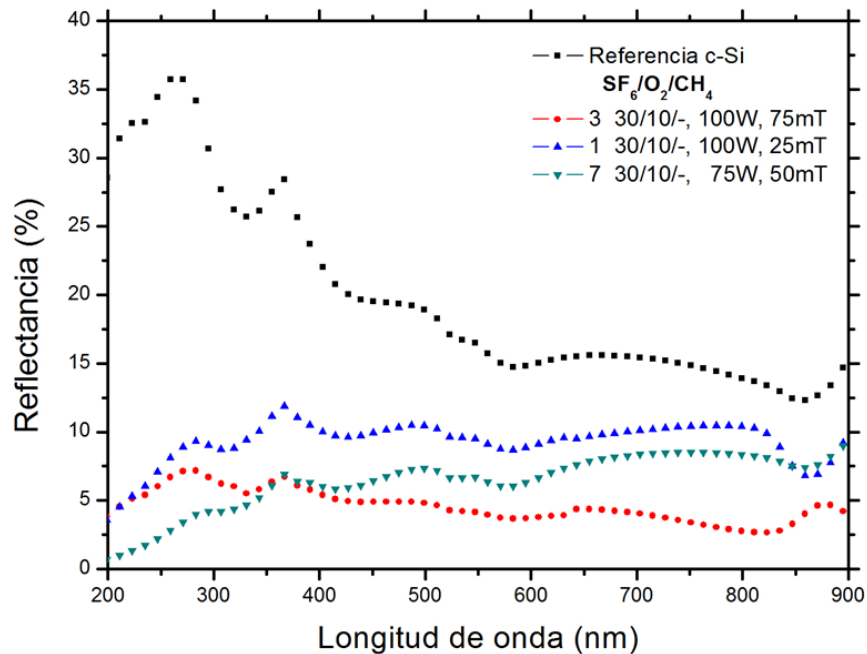


Fig. 4.34 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes plasmas de SF_6/O_2 , respecto a la longitud de onda.

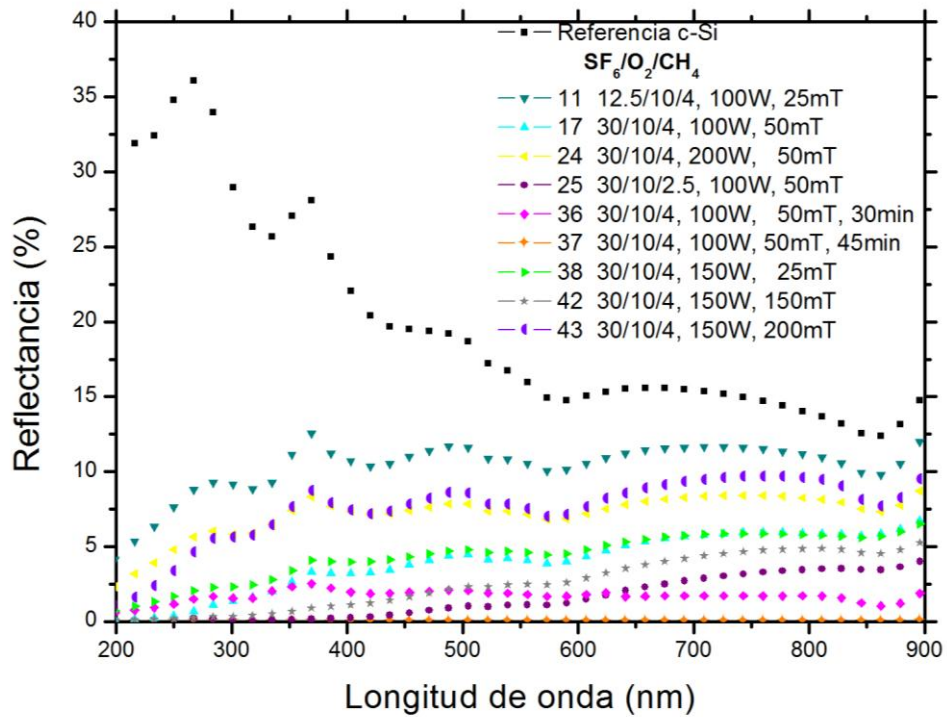


Fig. 4.35 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes plasmas de $SF_6/O_2/CH_4$, respecto a la longitud de onda.

Puesto que en la figura 4.35 no podemos apreciar con claridad la curva correspondiente a cada proceso, en la figura 4.36 presentamos nuevamente los procesos con los valores de reflectancia más bajos. La gráfica tiene los ejes re escalados, así mismo se inserta en ella, la gráfica de reflectancia correspondiente al proceso 37 cuya curva fue la más cercana a cero.

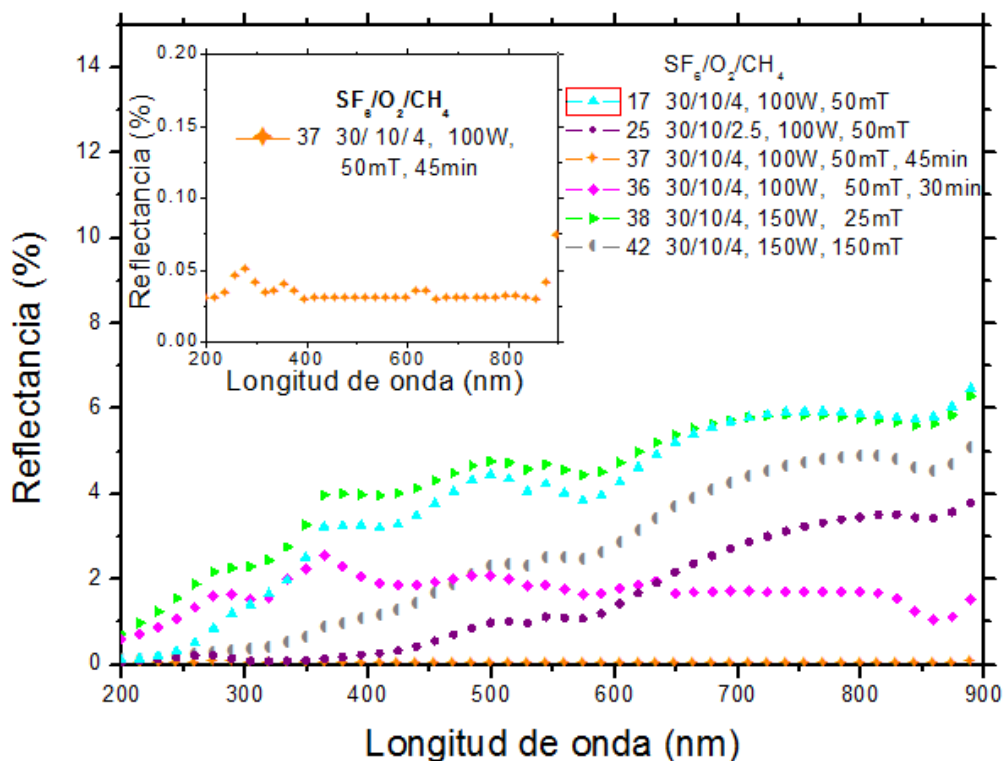


Fig. 4.36 Gráfica ampliada para los procesos con plasma SF₆/O₂/CH₄: 17, 25, 37, 36, 38, 42

De los resultados de las figuras anteriores, observamos que la reflectancia del silicio disminuyó significativamente al texturizar su superficie. Los procesos con mejores resultados se basan en una mezcla de gases 30/10/4 (SF₆/O₂/CH₄), potencia entre 100 y 150W y presiones entre 25 y 50mTorr. Por otro lado, también se observa la influencia del tiempo de texturizado, los procesos con 30 y 45 minutos llegaron a una muy baja reflectancia (menos del 5%), que es confirmado por las imágenes SEM de las figuras 4.29 y 4.30.

A su vez, los procesos que resultaron en una mayor reflectancia en la superficie de la oblea de silicio, fueron: proceso 1 (figura 4.22), proceso 11 (figura 4.25), proceso 24 (figura 4.27) y proceso 43 (figura

4.33). Esos procesos tienen una mayor suavidad en la superficie como puede observarse por las imágenes SEM y en algunos casos espacios abiertos en la superficie. Este efecto se ve confirmado por la apariencia física que mostró cada oblea texturizada con estos procesos.

4.3 Resultados de la caracterización de la pasivación de las obleas de silicio texturizadas.

Se realizó un estudio de pasivación en la superficie de sustratos de silicio texturizados, como se describió en la parte de metodología. El estudio consistió en texturizar 14 obleas de silicio (tipo P, orientación (100), resistividad de 8-14 $\Omega\cdot\text{cm}$, CZ), aplicando los 14 procesos por vía húmeda descritos el capítulo 3, y depositar 40 nm de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) en ambas caras de la oblea.

Lo anterior con el objetivo de obtener el tiempo de vida de los portadores foto-generados por un pulso de luz y valorar de esta manera dos parámetros: 1). La calidad del proceso de pasivación con a-Si:H usando sistema LF-PECVD del laboratorio de microelectrónica del INAOE y 2) el efecto del texturizado en la calidad de la pasivación en la superficie del silicio.

Como referencia, se pasivo una oblea de silicio plana (tipo P, orientación (100), resistividad de 8-14 $\Omega\cdot\text{cm}$, CZ), sin texturizar, para comparar la influencia del texturizado superficial en el tiempo de vida efectivo. La pasivación de la superficie de las obleas de silicio (ambas caras) se llevó a cabo con las condiciones mostradas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros de depósito de a-Si:H sobre obleas de c-Si:

Presión (Torr)	Potencia (W)	H ₂ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
1	300	4000	200	200	12

A continuación se muestra la figura 4.37, en donde se ha graficado el tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de las muestras texturizadas a base de soluciones de KOH/IPA. De la gráfica mostrada en la figura 4.37 se han obtenido los valores de tiempo de vida efectivo para cada superficie texturizada [4.11], como se muestra en la tabla 4.2.

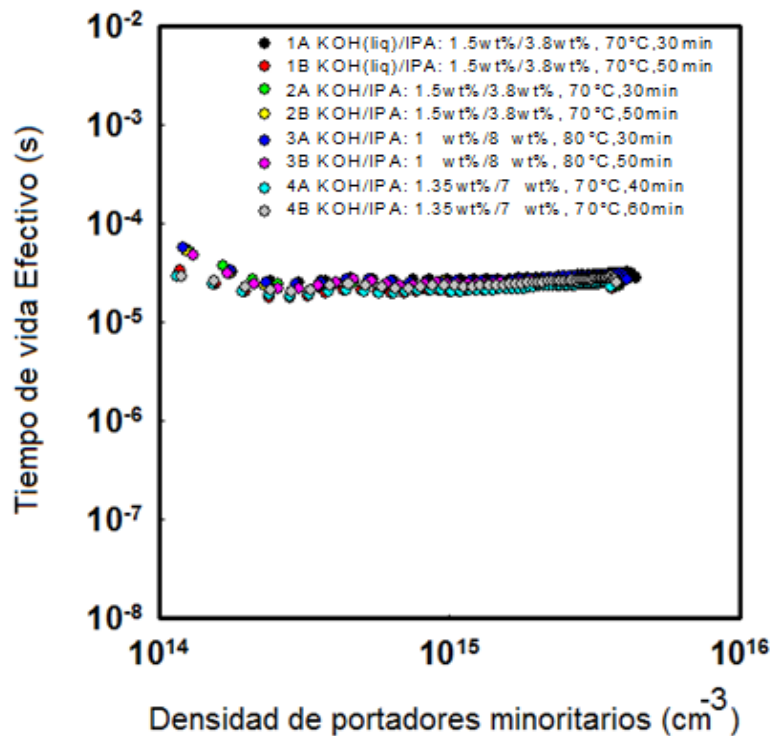


Figura. 4.37. Tiempo efectivo de vida en función de la densidad de portadores minoritarios para muestras texturizadas en KOH

Tabla 4.2 Tiempo de vida efectivo para procesos de texturizado con KOH/IPA.

Proceso	Tiempo de vida efectivo
1 A	29.6 μ s
1 B	22.4 μ s
2 A	25.3 μ s
2 B	28.6 μ s
3 A	28.7 μ s
3 B	25.7 μ s
4 A	22.7 μ s
4 B	25.9 μ s
Ref	55.3 μ s

En la figura 4.38, se muestra una gráfica de los tiempos de vida efectivos en función de la densidad de portadores minoritarios para muestras texturizadas a base de soluciones de NaOH/IPA. La tabla 4.3 muestra los tiempos de vida efectivos de las obleas texturizadas y pasivadas mostradas en la figura 4.38.

El tiempo de vida efectivo para la oblea pasivada pero no texturizada (referencia) fue de 55.3 μ s, el cual es el doble que el obtenido en las obleas texturizadas / pasivadas usando soluciones a base de KOH/IPA y NaOH/IPA.

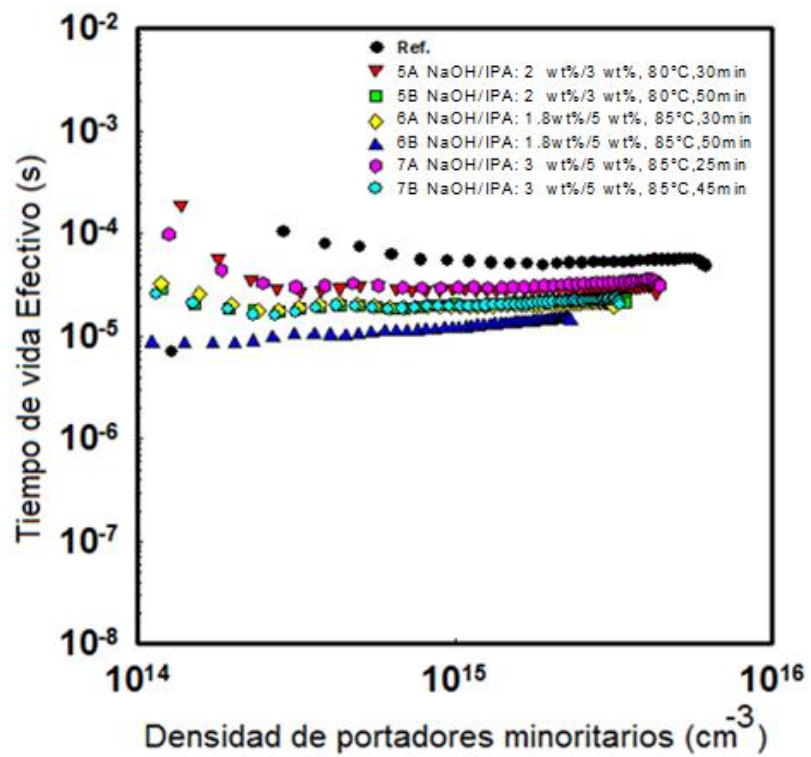


Figura. 4.38. Tiempo efectivo de vida en función de la densidad de portadores minoritarios para muestras texturizadas en NaOH

Tabla 4.3 Tiempo de vida efectivo para procesos texturizados con NaOH/IPA

Proceso	Tiempo de vida efectivo
5 A	29.3 μs
5 B	22.1 μs
6 A	20.3 μs
6 B	13.2 μs
7 A	33.9 μs
7 B	21.2 μs
Ref	55.3 μs

La disminución del tiempo de vida de los portadores foto-generados en los sustratos texturizados / pasivados es debido a una mayor cantidad de defectos en la superficie de la oblea de silicio. Sin embargo los tiempos obtenidos (aún en la oblea sin texturizar) son muy bajos, en comparación con los reportados en la literatura (en el rango de 1- 3 ms). Tiempos altos son necesarios en la fabricación de celdas solares de hetero-unión, con el objetivo de asegurar la eliminación de los centros de recombinación.

Se realizó un tratamiento térmico en la oblea no texturizada / pasivada (tipo P, orientación (100), resistividad de 8-14 $\Omega \cdot \text{cm}$, CZ), ya que un tratamiento térmico a temperaturas iguales o menores a la temperatura de depósito del a-Si:H mejoran considerablemente la calidad de la pasivación y en consecuencia, resulta en mayores tiempos de vida de los portadores foto-generados.

El tratamiento térmico se realizó a 200°C por 30 minutos Después del tratamiento térmico, el tiempo de vida efectivo incremento a más del doble: 120 μs .

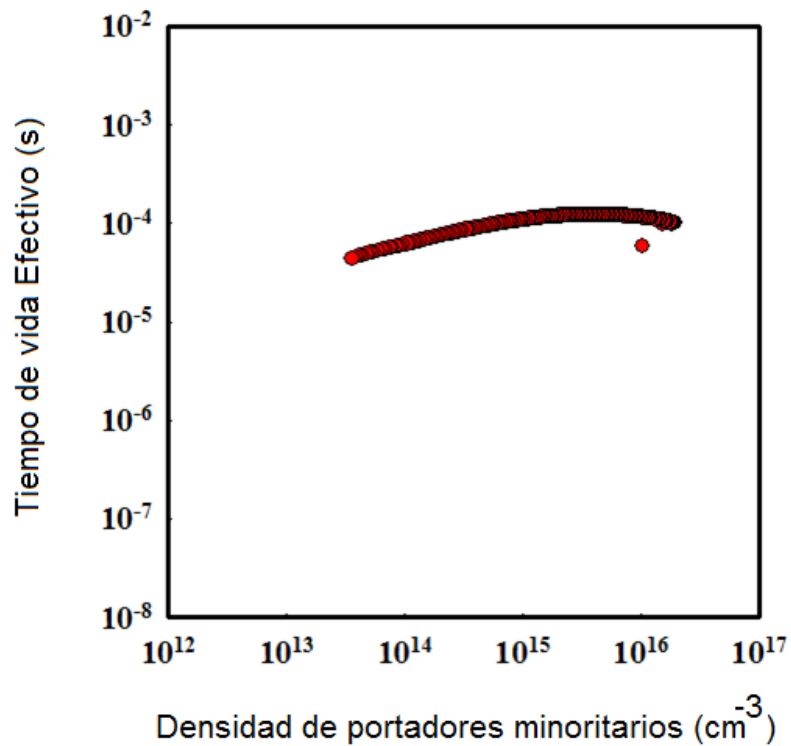


Figura 4.39 Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios para la oblea de referencia (INAOE), pasivada pero no texturizada)

Por otro lado, también se realizó la pasivación (40 nm de a-Si:H en ambas caras) en 2 obleas sin texturizar en un reactor estándar PECVD trabajando a frecuencia RF de 14.56 Mhz (reactor tipo “home-made” - “ARCAM”). en las instalaciones del Laboratorio de física de interfaces y películas delgadas – LPICM, de Ecole Polytechnique, Francia:

A) La primera oblea fue del mismo tipo y fabricante que las obleas utilizadas en nuestro proceso de texturizado/pasivación (virginia semiconductors, CZ, pulida por ambos lados, orientación 100 y resistividad 8-14 ohm cm). Lo anterior con el objetivo de comparar la calidad de la pasivación en ambos reactores (el usado en el LPICM -

“ARCAM” y el usado en INAOE). El tiempo de vida efectivo alcanzado con la pasivación en el reactor ARCAM fue de 0.99 ms como se observa en la figura 4.40

B) Igualmente se utilizó una de las obleas del laboratorio LPICM (marca TOPSIL, FZ, pulida por ambos lados, orientación 100 y resistividad 8-14 ohm cm). El tiempo de vida efectivo alcanzado con la pasivación en ARCAM fue de 2.95ms, figura 4.40.

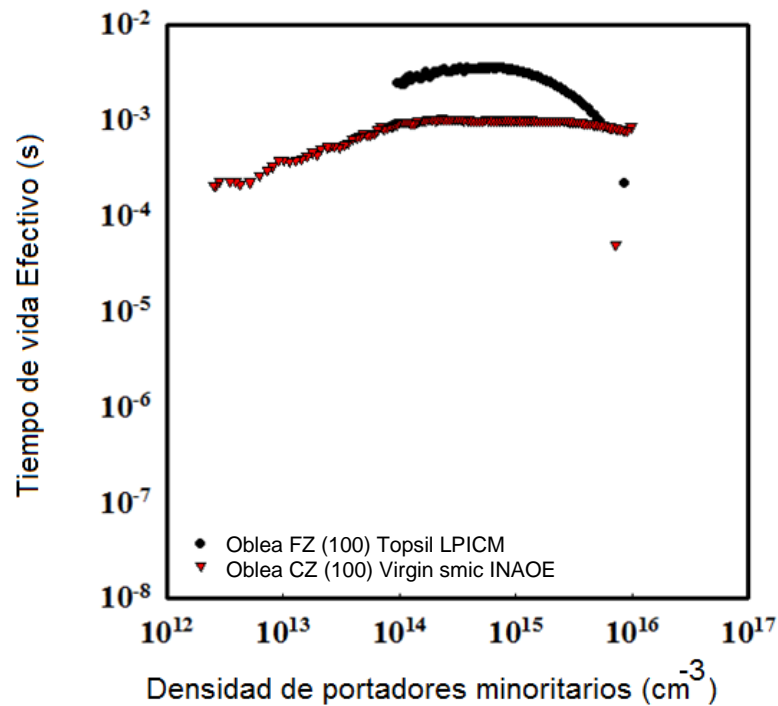


Figura 4.40 Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios para oblea INAOE y oblea ARCAM

Lo anterior hace concluir que tanto nuestro proceso de pasivación, como la calidad de las obleas que utilizamos en nuestra investigación, no son de la calidad suficiente para lograr un buen resultado en la fabricación de celdas solares, puesto que el tiempo de vida efectivo es muy bajo para

lograr una reducción significativa de centros de recombinación en la interface c-Si/a-Si:H, una alta densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , un alto voltaje de circuito abierto V_{oc} y en consecuencia una alta eficiencia.

4.4 Discusión de resultados.

En las figuras 4.41 y 4.42 se ilustran las gráficas que muestran la reflectancia promedio evaluada en el rango de longitud de onda de 200 – 900 nm, de las superficies con texturización por vía húmeda, utilizando KOH y NaOH respectivamente. De la figura 4.41, se observa que los procesos 4A y 4B son los que presentan mayor reflectancia promedio (11.27% y 6.49% respectivamente), lo cual concuerda con las figuras 4.7 y 4.8 en donde se observan espacios planos y las pirámides no cubren toda la superficie. El proceso 1A, tampoco presenta una cobertura completa en la superficie por el texturizado, lo cual se atribuyó a la falta de tiempo en el proceso y es por tanto el que ocupa el siguiente lugar en el ordenamiento decreciente de la reflectancia promedio. La superficie del proceso 2A presentó pirámides pequeñas y un texturizado casi completo en la superficie. Todos los demás procesos: 1B, 2B, 3A y 3B mostraron superficies completamente texturizadas y estructuras pequeñas.

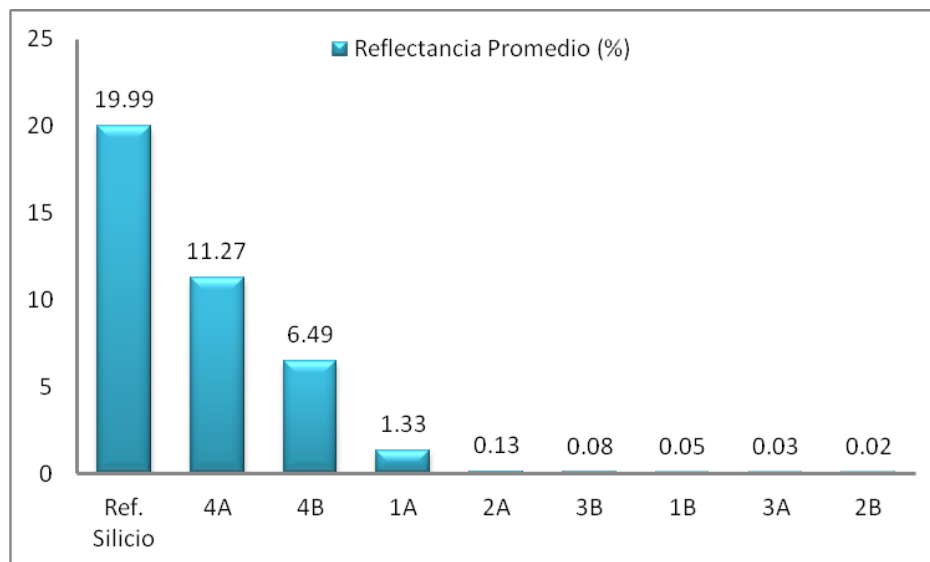


Fig. 4.41 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado húmedo utilizando KOH/IPA

Todos los procesos realizados con NaOH mostrados en la figura 4.42, presentaron baja reflectancia. De las figuras SEM de cada uno de ellos puede observarse que todos presentaron un texturizado completo de la superficie, y debido a la presencia de NaOH, las estructuras resultaron de mayor tamaño que las que se obtuvieron con KOH.

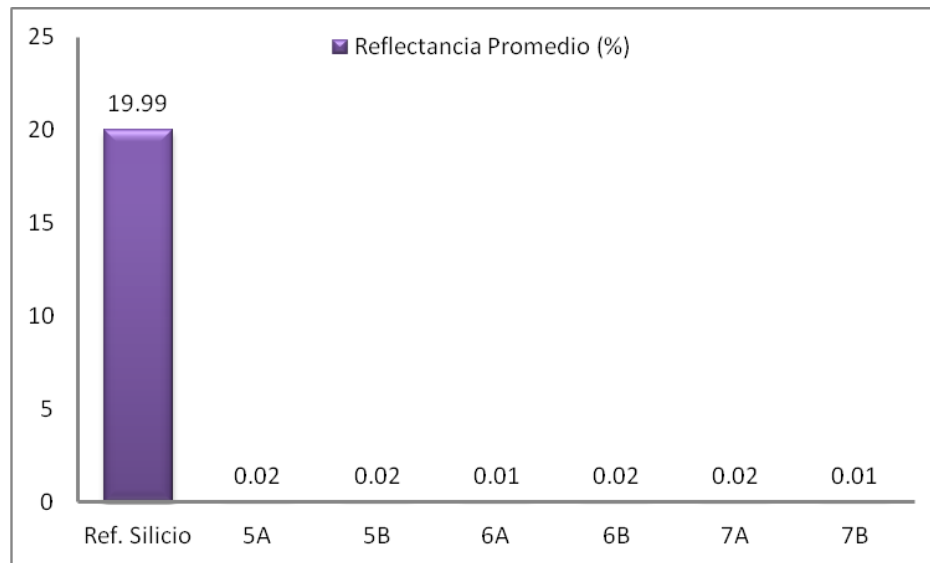


Fig. 4.42 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado húmedo utilizando NaOH/IPA

Las figuras 4.43 y 4.44 se ilustran las gráficas que muestran la reflectancia promedio evaluada en el rango de longitud de onda de 200 – 900 nm, de las superficies texturizadas con plasma SF_6/O_2 y $SF_6/O_2/CH_4$, respectivamente.

En la figura 4.43 se presentan los procesos de texturizado sin CH_4 en el plasma. Todos los procesos fueron realizados con plasma SF_6/O_2 : 30/10 sccm. La apariencia física de estas superficies fue opaca, sin embargo no se logró optimizar un proceso con el cual se obtuviera semejanza al *Black Silicon*. Ver figura 4.22, 4.23 y 4.24.

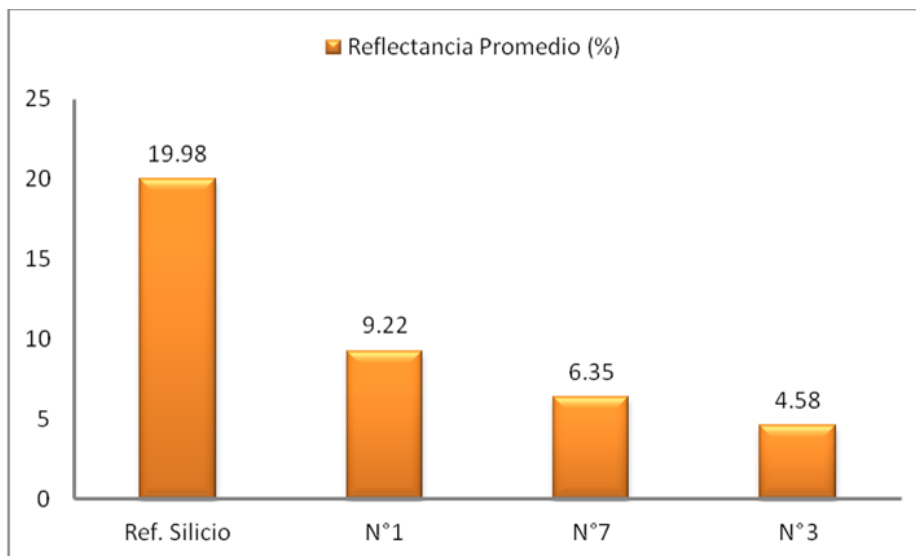


Fig. 4.43 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado por plasma SF_6/O_2

En la figura 4.44, se observa un decrecimiento gradual de la reflectancia promedio. Los procesos con menor reflectancia (17, 42, 36, 25 y 37), fueron realizados con plasma $SF_6/O_2/CH_4$: 30/10/4 sccm, 100W y 50 mTorr. Estas superficies fueron las más oscuras en apariencia. La que más se asemejó al efecto *Black Silicon* fue la superficie obtenida con el proceso 37 (ver figura 4.30). Los procesos 24, 38 y 43 también fueron realizados con plasma $SF_6/O_2/CH_4$: 30/10/4 sccm, sin embargo, las condiciones de potencia RF y presión no fueron las ideales para lograr superficies opacas o de tipo *Black Silicon*. El texturizado de los procesos 24 y 38 y 11 son similares, presentan poco grabado de la superficie, estructuras poco definidas y escasas.

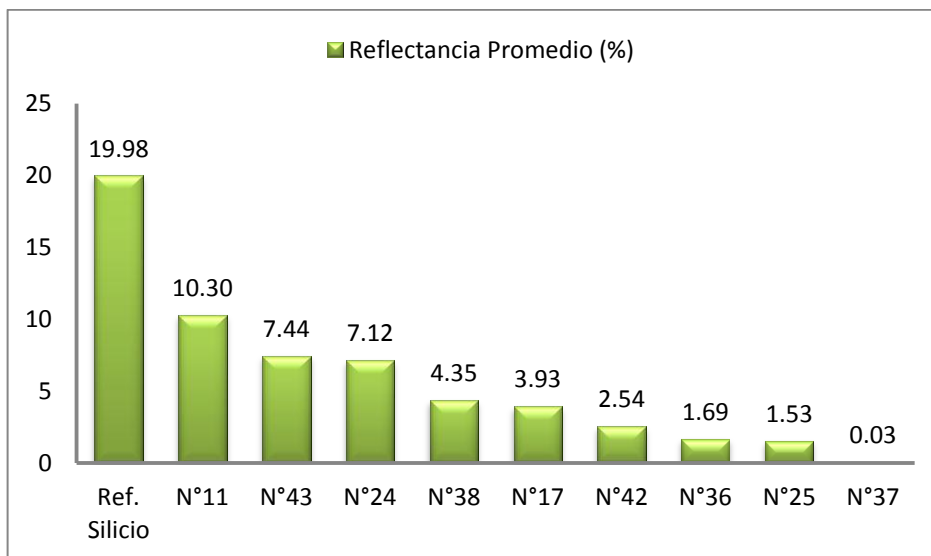


Fig. 4.44 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado por plasma $SF_6/O_2/CH_4$

Las mediciones han indicado que todas las superficies texturizadas tanto con procesos húmedos como con secos han logrado tener una reflectancia por debajo del 12% y en los mejores casos por debajo del 2%.

Por otro lado, también se han graficado los valores de rugosidad obtenidos para los procesos tanto de texturizado húmedo como seco. En la figura 4.45 se muestran los valores de rugosidad cuadrática media graficada contra la reflectancia promedio para el texturizado húmedo. Podemos observar que no existe una tendencia que nos permita establecer una relación clara de la reflectancia en función de la rugosidad medida.

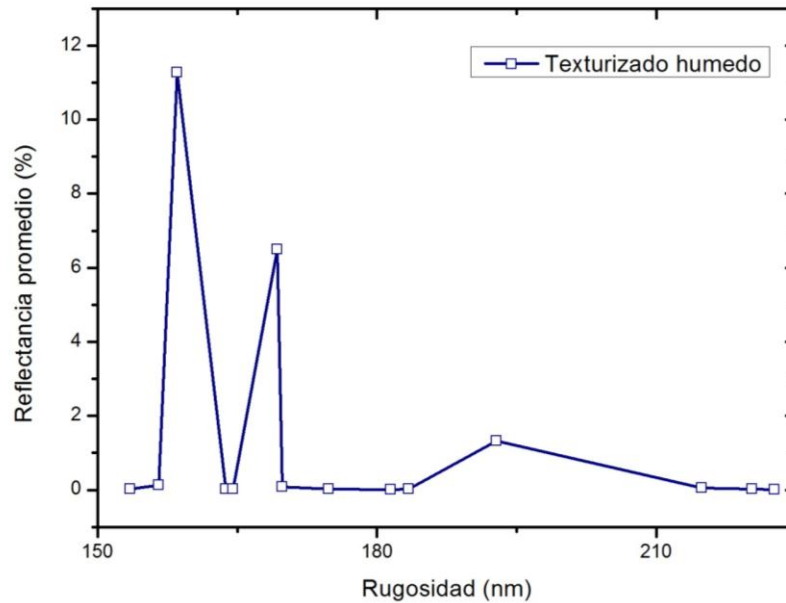


Fig. 4.45 Rugosidad vs Reflectancia promedio, texturizado húmedo

En la figura 4.46, se muestran los valores de rugosidad cuadrática media graficada contra la reflectancia promedio para el texturizado seco. Aunque son puntos dispersos, al realizar un ajuste se observa que conforme aumenta la rugosidad la reflectancia tiende a disminuir. Si bien la rugosidad nos da una pauta para optimizar el proceso de texturizado no es un parámetro decisivo a la hora de pronosticar la reflexión esperada, puesto que al parecer lo que favorece la reducción en ésta es la aleatoriedad.

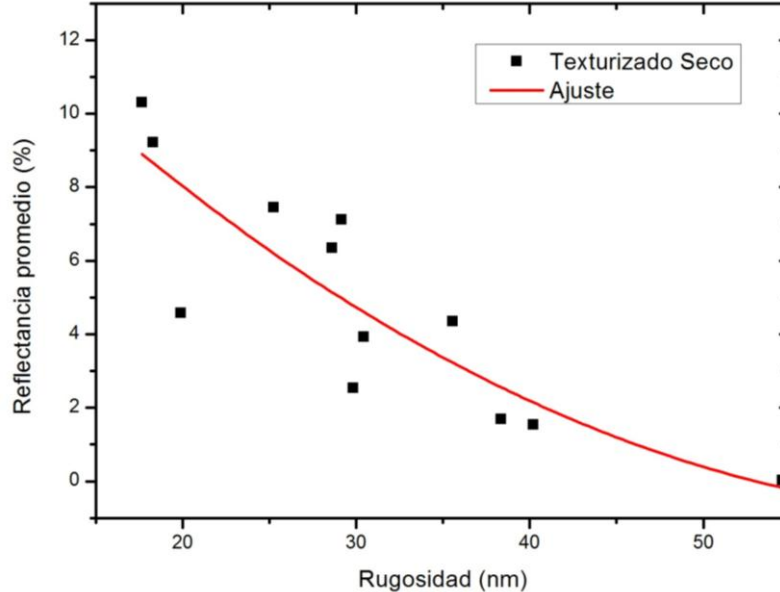


Fig. 4.46 Rugosidad vs Reflectancia promedio, ttexturizado seco

La densidad de las pirámides y sus geometrías afectan el atrapamiento de luz y su eficiencia en la celda solar. No sólo es suficiente una baja reflectividad sino además, un texturizado uniforme y con estructuras menores a $10\ \mu\text{m}$ para no interferir con otros procedimientos del proceso de fabricación de la celda (como la litografía), y en el caso de las celdas de película delgada incluso el texturizado tendría que ser menor a $6\ \mu\text{m}$. [4.1, 4.5].

Como es indicado por las estructuras formadas, hay un alto grado de interacción entre las variables de los procesos, pero ninguna tiene un efecto dominante en la calidad de la texturización de la superficie. En el texturizado húmedo, utilizando KOH/IPA, para una texturización efectiva es necesario que haya muchos puntos de partida o nucleación para el crecimiento de una pirámide [4.2]. Una alta densidad de puntos de nucleación conducen a una alta densidad de

pirámides de pequeño tamaño si la concentración de alcohol es alta (arriba del 6% según lo observado).

Para obtener un texturizado en toda la superficie del sustrato es aconsejable la adición de un alcohol [4.4, 4.5], en este caso, bajas concentraciones de IPA necesitan de mayor tiempo de grabado para lograr cubrir toda la superficie con estructuras. Si se utilizan altas concentraciones de IPA, para compensar el efecto de una menor velocidad de grabado, se debe incrementar la temperatura en el proceso.

En el texturizado húmedo utilizando NaOH/IPA, el efecto de este hidróxido al parecer acelera la velocidad de grabado y hace menos necesario el uso de altas concentraciones de IPA. Se observó que con temperaturas por arriba del punto de ebullición del IPA combinadas con tiempos largos de proceso no son aconsejables porque generan estructuras de grandes dimensiones (arriba de $10 \mu\text{m}$). Por otro lado, se ha reportado que altas concentraciones de NaOH altera la geometría de las pirámides [4.1]

Cabe mencionar que todos los procesos de texturizado húmedo se realizaron sin ninguna agitación mecánica o cualquier aplicación de movimiento que pudiera influir en la homogeneidad del texturizado.

En el texturizado por plasma, de igual manera que en el texturizado húmedo, influyen varios factores en el mecanismo de grabado. Altas presiones de trabajo ($<100\text{mTorr}$ s) ocasionan un voltaje en DC (V_{DC}) menor y por tanto el mecanismo de grabado es químico mayormente. De forma contraria, a bajas presiones entre 25 y 100 m Torr se da un mecanismo asistido por iones en el grabado, con lo cual

se obtiene una apariencia tipo *Black Silicon* en la superficie. El incremento de la potencia de trabajo ocasiona una V_{DC} mayor y por tanto una mayor bombardeo iónico. La adición de CH_4 contribuyó a obtener una mayor V_{DC} y a lograr apariencias tipo *Black Silicon* puesto que el polímero que se forma con éste, ayuda al microenmascaramiento. Finalmente, en las figuras 4.47 y 4.48 se muestran las imágenes SEM de la morfología de las mejores superficies texturizadas con procesos húmedos y secos, respectivamente.

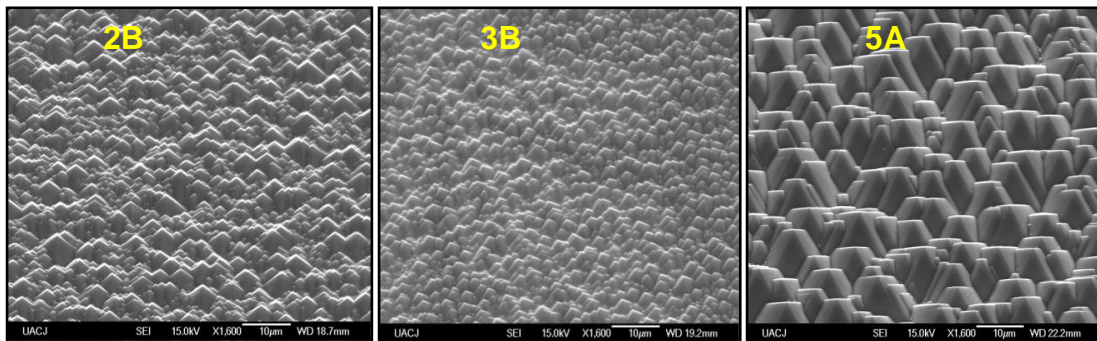


Fig. 4.47 Imágenes SEM de las superficies de silicio texturizadas con procesos húmedos: 2B: KOH/IPA: 1.5wt% / 3.8wt%, 70°C, 50 minutos, 3B: KOH/IPA: 1wt% / 8wt%, 80°C, 50 minutos, 5A: NaOH/IPA: 2wt% / 3wt%, 80°C, 30 minutos

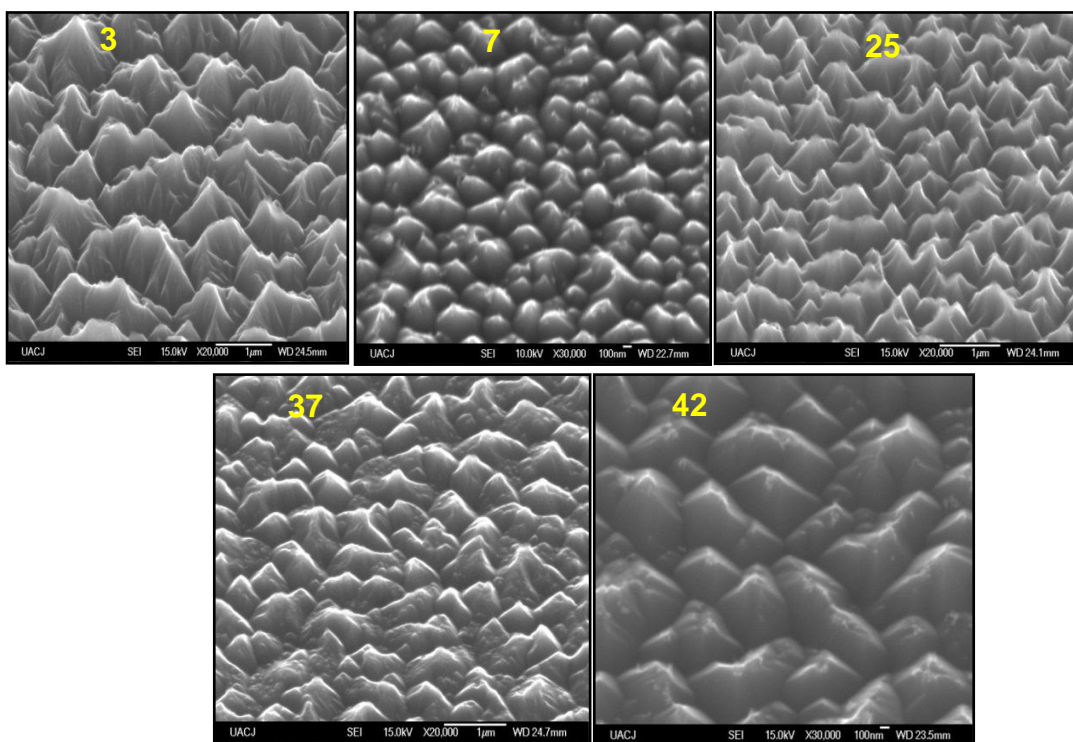


Fig. 4.48 Imágenes SEM de las superficies de silicio texturizadas con procesos secos: 3: SF₆/O₂: 30/10 sccm, 100W, 75mTorr, 7: SF₆/O₂: 30/10 sccm, 75W, 50mTorr, 25: SF₆/O₂/CH₄: 30/10/2.5 sccm, 100W, 50mTorr, 37: SF₆/O₂/CH₄: 30/10/4 sccm, 100W, 50mTorr, 45 min, 42: SF₆/O₂/CH₄: 30/10/4 sccm, 150W, 150mTorr.

A continuación se muestran las condiciones de trabajo de los procesos húmedos y por plasma, antes mencionados, así como también la rugosidad medida y la reflectancia promedio para cada uno.

Tabla 4.4 Condiciones de trabajo para los procesos por vía húmeda: 2B, 3B, y 5A

Proceso	KOH(wt%) sólido al 86.8%	NaOH (wt%) Sólido al 97.4%	IPA (wt%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	R _q (AFM) (nm)	Reflectan- cia promedio (%)
2B	1.5	-	3.8	70	50	163.75	0.02
3B	1	-	8	80	50	169.84	0.08
5A	-	2	3	80	30	164.56	0.02

De la tabla anterior, podemos observar que los procesos por vía húmeda seleccionados, tienen una reflectancia promedio por debajo del 0.1%. Además presentan mayores rugosidades comparadas con los procesos por plasma puesto que las estructuras de texturizado son de mayor tamaño. Se observa también que en el caso de texturizado con NaOH se necesitó menor cantidad de IPA para obtener resultados similares al texturizado con KOH. Lo anterior sugiere una alternativa para el grabado húmedo al trabajar con NaOH para la texturización de las superficies de silicio puesto que este hidróxido es más barato que el KOH.

Tabla 4.5 Condiciones de trabajo para los procesos por plasma: 3, 7, 25, 37, y 42

Proceso	SF ₆ /O ₂ /CH ₄ (sccm)	Potencia (watts)	Presión (mTorr)	R _q (AFM) (nm)	Reflectancia promedio (%)
3	30 /10 /-	100	75	19.89	4.58
7	30 /10 /-	75	50	28.63	6.35
25	30 /10 /2.5	100	50	40.20	1.53
37	30 /10 /4	100	50	54.56	0.03
42	30 /10 /4	150	150	29.82	2.54

Por otro lado, los procesos por plasma seleccionados muestran reflectancia por debajo del 7% y menor a 0.1% en el mejor de los casos el cual tuvo una apariencia física tipo *Black Silicon* (proceso 37). Como mencionamos anteriormente, inferimos que la incorporación de CH₄ a la mezcla SF₆/O₂ influye de manera positiva en el texturizado debido a que la capa de polímero que se forma con este compuesto, contribuye al microenmascaramiento. Así pues, observamos que los procesos 25, 37 y 42 (plasma SF₆/O₂/CH₄) tienen menor reflectancia que los procesos 3 y 7 (plasma SF₆/O₂).

Referencias.

[4.1] Vazsonyi E., De Clercq K., Einhaus R., Van Kerschaver E., Said K., Poortmans J., Szlufcik J., Nijs J., "Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells N° 57. 1999.

[4.2] W. Sparber, O. Schultz, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, A. Poddey, D. Borchert, "Comparison of Texturing Methods for Monocrystalline Silicon Solar Cells using KOH and Na₂CO₃".

[4.3] Jung M. Kim, Young K. Kim, "The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process", Solar Energy Materials & Solar Cells N° 81. 2004.

[4.4] King David L., Buck M. Elaine, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells, Sandia Labs". 1991.

[4.5] Gangopadhyay U., Kim K., Dhungel S.K., Basu P.K. Yi J., "Low-cost texturization of large-area crystalline silicon solar cells using hydrazine mono-hydrate for industrial use", Renewable Energy N° 31. 2006

[4.6] Forniés E., Zaldo C., Albella J.M., “Control of random texture of monocrystalline silicon cells by angle-resolved optical reflectance”, Solar Energy Materials & Solar Cells N° 87. PP. 583–593, 2005.

[4.7] J Yoo, Kyunghae Kim, M Thamilselvan, N Lakshminarayn. “RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF₆/O₂ plasma”. Abril 2008.

[4.8] Rob Legtenberg, Henri Jansen, Meint de Boer, & Miko Elwenspoek, “Anisotropic Ion Etching of Silicon Using SF₆/O₂/CHF₃ Gas Mixtures”, MESA Research Institute, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands.

[4.9] C. Reyes Betanzo, “Grabado anisotrópico de silicio para aplicación en micromaquinado usando plasmas de SF₆/CH₄O₂/Ar y SF₆/CF₄/O₂/Ar”, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, septiembre 2008.

[4.10] C. Álvarez Macías, C. Reyes Betanzo, “Procesos de grabado seco de silicio monocristalino con alta velocidad de grabado y anisotropía para su aplicación en la fabricación de mems”. Revista Mexicana, Vol.. 53, N° 006.

[4.11] Laboratorio de física de interfaces y películas delgadas – LPICM, de Ecole Polytechnique, Francia.

[4.12] Dennis M Manos, Daniel L. Flamm, Plasma Etching: (Plasma Materials Interactions), Academic Press, 1989.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis, se han estudiado y desarrollado procesos de grabado, tanto húmedos como secos, para el texturizado de obleas de silicio cristalino. La motivación principal ha sido su aplicación en celdas solares basadas en la tecnología de silicio.

Se realizó un extenso trabajo de investigación en la literatura sobre el desarrollo de procesos de texturizado por vía húmeda, usando soluciones a base de KOH/IPA/DI y NaOH/IPA/DI. Así mismo, se seleccionaron varios procesos, basados en ambas soluciones, para ser investigados en el laboratorio de microelectrónica del INAOE.

En particular se desarrollaron y estudiaron 14 diferentes procesos de texturizado húmedo y se caracterizaron por medio de diferentes técnicas como lo son Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y mediciones de transmitancia por medio de un espectrofotómetro.

Las muestras de silicio cristalino texturizadas usando soluciones optimizadas a base de KOH mostraron superficies altamente texturizadas y con valores de reflectancia por debajo de 0.4 %. Por su parte, las muestras de silicio cristalino texturizadas con soluciones a base de NaOH, mostraron valores de reflectancia aún menores, por debajo del 0.1 %.

Por otro lado, también se realizó un trabajo de investigación sobre procesos de texturizado seco (plasma) de obleas de silicio cristalino. Se encontró que mezclas basadas en gases SF_6/O_2 están siendo investigadas para procesos de texturizado, usando reactores de grabado por plasma.

Así mismo como parte del presente trabajo de tesis, se propuso una mezcla de gases a base de $SF_6/O_2/CH_4$ para optimizar el proceso de enmascaramiento que ocurre en el proceso de grabado por plasma y así producir superficies de silicio cristalino altamente texturizadas, con valores muy bajos de reflectancia. Cabe aclarar que la mezcla propuesta, no ha sido reportada en la literatura para este tipo de aplicaciones, y que para este tipo de mezclas, existe una competencia constante entre diversos procesos, uno de ellos es el grabado del silicio, además de la formación de las películas de oxifluoruro de silicio y de polímero, y la eliminación de las mismas por el bombardeo iónico.

Así pues, en este trabajo se desarrollaron y estudiaron más de 40 procesos de texturizado por plasma de sustratos de silicio cristalino usando un sistema de grabado RIE y mezclas de gases de SF_6/O_2 y $SF_6/O_2/CH_4$. Las superficies texturizadas se caracterizaron usando las técnicas AFM, SEM y reflectancia.

Se encontró que usando la mezcla de gases SF_6/O_2 produce valores de reflectancia en la superficie de silicio cristalino de alrededor de 5 %. Mientras que los valores de reflectancia obtenidos usando la mezcla de gases $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CH}_4$ dieron como resultado superficies altamente texturizadas con apariencia negra (Black-Silicon) y valores de reflectancia por debajo del 1 %. Este resultado es una importante aportación al campo de celdas solares, por los valores tan bajos de reflectancia obtenidos y las estructuras producidas, que son muy similares a las obtenidas usando procesos húmedos.

Finalmente se realizó un estudio de pasivación mediante películas de a-Si:H depositadas en ambas caras de las obleas texturizadas (por vía húmeda). Se midieron los tiempos de vida efectivos (foto generados por un pulso de luz) en las muestras pasivadas utilizando la técnica de “Quasi-Steady State Photo Conductance (QSSPC)” por medio de un equipo “Sinton life time tester”.

De éste estudio se encontró que las obleas utilizadas en nuestro proceso (CZ - 100) no son las óptimas para fabricar celdas solares, ya que los tiempos efectivos en éstas, son del orden de la tercera parte en comparación de los obtenidos en obleas FZ - (100) utilizadas para la fabricación de celdas solares. Igualmente se encontró que las películas de a-Si:H depositadas en el sistema LF-PECVD utilizado en este trabajo, no están realizando una pasivación eficiente en las obleas de silicio, aún sin texturizar.

Como trabajo futuro, está un estudio sistemático de la pasivación de obleas de silicio planas y texturizadas, tanto por vía húmeda como seca, por medio del depósito de películas de a-Si:H en el laboratorio de microelectrónica del INAOE.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1	Procesos de texturización por medio de KOH y NaOH	47
Tabla 3.2	Procesos de texturización por plasma	50
Tabla 4.1	Parámetros de depósito de a-Si-H sobre obleas de c-Si	104
Tabla 4.2	Tiempo de vida efectivo para procesos texturizados con KOH/IPA	105
Tabla 4.3	Tiempo de vida efectivo para procesos texturizados con NaOH/IPA	106
Tabla 4.4	Condiciones de trabajo para los procesos por vía húmeda: 2B, 3B, y 5A	119
Tabla 4.5	Condiciones de trabajo para los procesos por plasma: 3, 7, 25, 37, y 42	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Producción global fotovoltaica	6
Figura 1.2 Distribución de las diferentes tecnologías de la industria fotovoltaica	7
Figura 2.1 La energía del Sol que llega a la Tierra	13
Figura 2.2 Mapa estimativo de la radiación solar en el mundo	14
Figura 2.3 Estructura básica de una celda solar	16
Figura 2.4 Diagrama de bandas cuando $h\nu < E_g$	17
Figura 2.5 Diagrama de bandas cuando $h\nu = E_g$	18
Figura 2.6 Diagrama de bandas cuando $h\nu > E_g$	18
Figura 2.7 Composición del espectro solar de radiación	20
Figura 2.8 Estructura de una celda solar de película delgada	22
Figura 2.9 Proceso básico de grabado húmedo	26
Figura 2.10 Aspecto de la superficie de silicio cristalino texturizado por medio de soluciones alcalinas	33
Figura 2.11 Esquema de los procesos microscópicos que tienen lugar durante el ataque por plasma de una oblea de silicio	35
Figura 2.12 Sistema de ataque por RIE	36
Figura 2.13 Aspecto de la formación de rugosidad por el método de <i>Black Silicon</i>	39
Figura 2.14 Proceso de texturizado a base de la química de $SF_6 / O_2 / CHF_3$	40

Figura 3.1	Proceso de texturizado a base de SF ₆ / O ₂ / CH ₄	48
Figura 3.2	Partes principales de un microscopio electrónico de barrido, SEM	52
Figura 3.3	Microscopio de fuerza atómica, AFM	53
Figura 3.4	Espectrofotómetro lamda 3 de doble haz UV-Visible	55
Figura 3.5	Instrumento WTC 120	56
Figura 4.1	Proceso 1A	62
Figura 4.2	Proceso 1B	63
Figura 4.3	Proceso 2A	64
Figura 4.4	Proceso 2B	65
Figura 4.5	Proceso 3A	66
Figura 4.6	Proceso 3B	67
Figura 4.7	Proceso 4A	68
Figura 4.8	Proceso 4B	70
Figura 4.9	Proceso 5A	71
Figura 4.10	Proceso 5B	72
Figura 4.11	Proceso 6A	73
Figura 4.12	Proceso 6B	74
Figura 4.13	Proceso 7A	75
Figura 4.14	Proceso 7B	76
Figura 4.15	Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes soluciones de KOH, respecto a la longitud de onda	78
Figura 4.16	Gráfica amplificada para los procesos con KOH: 1B, 2A, 2B, 3A, 3B	78
Figura 4.17	Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes soluciones de NaOH, respecto a la longitud de onda	79

Figura 5.18 Gráfica amplificada para los procesos con NaOH: 5A, 5B, 6A, 6B, 7A, 7B	79
Figura 4.19 Voltaje de autopolarización en función de la presión	81
Figura 4.20 Voltaje de autopolarización en función de la potencia	83
Figura 4.21 Voltaje de autopolarización en función del tiempo para un plasma SF ₆ /O ₂ /CH ₄	84
Figura 4.22 Proceso 1	86
Figura 4.23 Proceso 3	87
Figura 4.24 Proceso 7	88
Figura 4.25 Proceso 11	90
Figura 4.26 Proceso 17	91
Figura 4.27 Proceso 24	92
Figura 4.28 Proceso 25	94
Figura 4.29 Proceso 36	95
Figura 4.30 Proceso 37	96
Figura 4.31 Proceso 38	97
Figura 4.32 Proceso 42	98
Figura 4.33 Proceso 43	99
Figura 4.34 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes plasma de SF ₆ /O ₂ , respecto a la longitud de onda	100
Figura 4.35 Reflectancia del c-Si texturizado con diferentes plasma de SF ₆ /O ₂ /CH ₄ , respecto a la longitud de onda	101
Figura 4.36 Gráfica amplificada para los procesos con plasma SF ₆ /O ₂ /CH ₄ : 37,36,38, 42	102

Figura 4.37 Tiempo efectivo de vida en función de la densidad de portadores minoritarios para muestras texturizadas en KOH	104
Figura 4.38 Tiempo efectivo de vida en función de la densidad de portadores minoritarios para muestras texturizadas en NaOH	106
Figura 4.39 Tiempo efectivo de vida en función de la densidad de portadores minoritarios para la oblea de referencia (INAOE), pasivada pero no texturizada)	108
Figura 4.40 Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios para oblea INAOE y oblea ARCAM	109
Figura 4.41 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado húmedo utilizando KOH/IPA	111
Figura 4.42 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado húmedo utilizando NaOH/IPA	112
Figura 4.43 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado por plasma SF ₆ /O ₂	113
Figura 4.44 Reflectancia promedio medida en superficies con texturizado por plasma SF ₆ / O ₂ /CH ₄	114
Figura 4.45 Rugosidad vs reflectancia promedio, texturizado húmedo	115
Figura 4.46 Rugosidad vs reflectancia promedio, texturizado seco	116
Figura 4.47 Imágenes SEM de las superficies de silicio texturizadas con procesos húmedos: 2B, 3B, 5A.	118
Figura 4.48 Imágenes SEM de las superficies de silicio texturizadas con procesos secos : 3, 17, 25, 37, 42	119