

Estudio de Pasivación de Sustratos de c-Si y Texturizado por Plasma para Aplicaciones en Celdas Solares de Heterounión

por

M.C. Dulce Guadalupe Murias Figueroa

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de:

### Doctora en Ciencias en la Especialidad de Electrónica

en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Supervisada por:

Dr. Mario Moreno Moreno Dra. Claudia Reyes Betanzo

> Tonantzintla, Puebla Junio, 2016.

©INAOE 2016 Derechos reservados El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y Distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en parte.



#### RESUMEN

En esta tesis, se reporta la optimización en la formación de estructuras tipo piramidales en la superficie de sustratos de silicio cristalino (c-Si), obtenidas por procesos de texturizado de plasma de  $SF_6/O_2$ . Las obleas de c-Si texturizadas tienen valores de reflectancia difusa muy bajas, de hasta 2.9%. Estos valores son mucho más bajos que los reportados utilizando procesos de texturizado húmedos basados en soluciones de KOH y NaOH, los que se encuentran en un rango de 12-14%. También se hace énfasis en la dependencia que la uniformidad y forma del texturizado tienen con la temperatura del substrato y cómo éste parámetro contribuye a obtener superficies altamente texturizadas. Siendo esta aportación la más importante de este trabajo, ya que no se había reportado en la literatura.

También, se presentan condiciones optimizadas para la pasivación de obleas de c-Si con películas de a-Si:H. Las obleas de c-Si Cz pasivadas en las instalaciones del laboratorio de microelectrónica del INAOE, tiene tiempos de vida efectivos de portadores minoritarios de hasta 1.7 ms, lo que garantiza una buena pasivación de la interface a-Si:H/c-Si.

Igualmente, se presentan resultados en donde se compara la pasivación en obleas de c-Si Cz y Fz (de alta y baja calidad) y se observa que el tipo y calidad de la oblea de c-Si tiene un fuerte impacto en el tiempo de vida de los portadores minoritarios, siendo éste de hasta 9 ms para obleas tipo Fz y de hasta 3.5 ms para obleas tipo Cz. Particularmente éste resultado se obtuvo en una estancia corta de investigación en el Laboratorio de Física de Interfaces y Películas delgadas, LPICM del École Polytechnique, Francia.

Finalmente, del estudio de pasivación y texturizado por plasma de obleas de c-Si, se sugiere que la combinación de ambos procesos pueden contribuir a mejorar la eficiencia y/o simplificación en los procesos de fabricación de celdas solares de heterounión a-Si:H/c-Si.

### ABSTRACT

In this thesis, we report the formation of pyramid-like structures on the surface of crystalline silicon (c-Si) substrates obtained by plasma texturing processes of  $SF_6/O_2$ . The textured c-Si wafers have very low diffuse reflectance values, as low as 2.9%. These values are much lower than those reported using wet texturing processes based on KOH and NaOH solutions, which are in a range of 12-14%. The work also emphasizes the dependence of substrate temperature and its influence on the uniformity and shape of the c-Si wafers textured. This is an important contribution of this work, since this effect has not been reported in the literature.

As well, we present optimized conditions for the passivation of c-Si wafers with a-Si:H layers. The Cz wafers of c-Si passivated in the microelectronics laboratory of INAOE, have effective lifetime of minority carriers up to 1.7 ms, ensuring a good passivation of the interface a-Si: H/c-Si.

As well, we present results comparing the passivation on Cz and Fz wafers (high and low quality) and it is noted that the type and quality of the wafer c-Si has a strong impact on the effective lifetime of minority carriers, this value being up to 9 ms in Fz wafers and up to 3.5 ms for Cz wafers. Particularly this result was obtained in a short research internship at the Laboratory of Physics of Interfaces and Thin Films, LPICM of the Ecole Polytechnique, France.

Finally, from the study of passivation and plasma texturing of c-Si wafers, it is suggested that the combination of both processes can contribute to improve the efficiency and/or simplify the manufacturing processes of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells.

## Contenido

	Lista de Acrónimos	iv
	Lista de Figuras	. vii
	Lista de Tablas	xi
1	. Introducción	1
	1.1 Energía solar	1
	1.2 Sector eléctrico en México	2
	1.3 Condiciones favorables para la energía solar en México	3
	1.4 Panorama general de las tecnologías de las celdas solares	4
	1.5 Celdas solares de silicio.	5
	1.5.1 Celdas solares de heterounión	7
	1.5.2 Celdas solares HIT ( heterojunction with intrinsic thin film )	.11
	1.6 Desafíos para mejorar una celda solar de heterounión	.15
	1.7 Esta Tesis	.16
	Referencias del capítulo 1	.17
2	. Fundamentos teóricos	.19
2	2.1 Texturizado de superficies de c-Si	. <b>19</b> .19
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> </ul>	. 1 <b>9</b> . 19 . 24
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> </ul>	<b>. 19</b> . 19 . 24 . 26
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H</li> </ul>	.19 .19 .24 .26 .27
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.</li> <li>2.4 Recombinación</li> </ul>	.19 .24 .26 .27 .28
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H</li> <li>2.4 Recombinación</li></ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H</li> <li>2.4 Recombinación</li></ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30 .32
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.</li> <li>2.4 Recombinación</li> <li>2.5 Tiempo de vida</li> <li>2.6 Silicio amorfo</li> <li>2.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).</li> </ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30 .32 .35
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.</li> <li>2.4 Recombinación</li> <li>2.5 Tiempo de vida</li> <li>2.6 Silicio amorfo</li> <li>2.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)</li> <li>2.8 Heteroestructura a-Si:H/c-Si</li> </ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30 .32 .35 .37
2	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li></ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30 .32 .35 .37 .39
3	<ul> <li>Fundamentos teóricos</li> <li>2.1 Texturizado de superficies de c-Si</li> <li>2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)</li> <li>2.3 Pasivación superficial.</li> <li>2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.</li> <li>2.4 Recombinación</li> <li>2.5 Tiempo de vida.</li> <li>2.6 Silicio amorfo</li> <li>2.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).</li> <li>2.8 Heteroestructura a-Si:H/c-Si</li> <li>Referenciasdel capítulo 2</li> <li>Parte experimental del texturizado superficial en sustratos de c</li> <li>47</li> </ul>	.19 .24 .26 .27 .28 .30 .32 .35 .37 .39 .39

3.2 Procesos de texturizado48	3
3.3 Caracterización de sustratos texturizados por plasma de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> 5	1
3.3.1 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FESEM	), 1
3.3.2 Microscopio de fuerza atómica, AFM52	2
3.3.3 Espectrofotómetro53	3
Referencias del capítulo 3	5
4. Parte experimental de la pasivación de sustratos de silicio	D
cristalino	5
4.1 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD AMP de 3300 INAOE5	7
4.1.1 Procedimiento de limpieza58	3
4.1.2 Condiciones de depósito de a-Si:H59	9
4.2 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems Inc de INAOE	e 1
4.2.1 Procedimiento de limpieza6	1
4.2.2 Condiciones de depósito de a-Si:H62	2
4.3 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems de LPICM Ecole Polytechnique	[, 3
4.3.1 Procedimiento de limpieza65	5
4.3.2 Condiciones de depósito de a-Si:H65	5
4.4 Pasivación de c-Si utilizando condiciones de LPICM y realizados en PECVD MVS INAOE	n 9
4.4.1 Procedimiento de limpieza69	9
4.4.2 Condiciones de depósito de a-Si:H69	9
4.5Caracterización de sustratos de c-Si pasivados con a-Si:H70	С
4.5.1 Medición de tiempo de vida efectivo70	С
4.5.2Método de medición QSSPC74	4
4.5.3Método de medición transiente PCD75	5
Referencias del capítulo 477	7
5. Análisis de Resultados79	9
5.1 Resultados de texturizado por plasma de sustratos de c-Si79	9

6	5. Conclusiones	115
	Referencias del capítulo 5	112
	5.2 Resultados de pasivación de sustratos de c-Si con a-Si:H	.93

## Lista de Acrónimos

Agua DI	Agua desionizada
AFM	Microscopio de fuerza atómica
a-Si:H	Silicio amorfo hidrogenado
a-SiC:H	Carburo de silicio amorfo hidrogenado
°C	Grados celsius
c-Si	Silicio cristalino
CdTe	Telurio de cadmio
$CF_4$	Tetrafluoruro de carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
CHF <sub>3</sub>	Fluoroformo
CIS	Cobre-Indio-Teluro
CIGS	Cobre-Indio-Galio-Diselenio
$Cl_2$	Cloro
$Cm^2$	Centímetros cuadrados
Cz	Czochralski
E <sub>c</sub>	Banda de conducción
$E_{\mathrm{f}}$	Nivel de fermi
Eg	Banda prohibida
E <sub>s</sub>	Permitividad dieléctrica
$E_{\rm v}$	Banda de valencia
Ev	Electrón volt
F*	Radical de flúor
FF	Factor de llenado
Fz	Zona flotante
$H_2$	Hidrógeno
$H_2O_2$	Peróxido de hidrógeno
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HF	Ácido fluorhídrico
HIT	Heterounión con capa intrínseca
Ι	Corriente
$J_{sc}$	Densidad de corriente de corto circuito

КОН	Hidróxido de potasio
kWh/m <sup>2</sup>	Kilo watts hora por metro cuadrado
MHz	Mega Hertz
mTorrs	Mili Torr
mV	Mili Volt
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetro
$O_2$	Oxígeno
PCD	Fotoconductividad en decaimiento
PECVD	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma
QSSPC	Fotoconductividad en estado cuasi estacionario
RCA	Radio Corporation of America
RF	Radiofrecuencia
RIE	Grabado iónico reactivo
sccm	Unidades estándar de centímetro cúbico por minuto
$S_{\text{eff}}$	Velocidad de recombinación superficial
SEM	Microscopio electrónico de barrido
$SF_6$	Hexafluoruro de azufre
$SF_{x}^{+}$	Iones de SF <sub>6</sub>
SiH <sub>4</sub>	Silano
$SO_{x}F_{y}$	Oxifluoruro de azufre
SRH	Shockley Read Hall
Тв	Tiempo de vida del volumen de la oblea
ТСО	Oxido conductivo transparente
Teff	Tiempo de vida efectivo
T <sub>sub</sub>	Temperatura del substrato
USD¢/kWh	Centavo de dólar por kilo watt hora
μc-Si:H	Silicio microcristalino hidrogenado
μm	Micrómetro
V	Voltaje
V <sub>oc</sub>	Voltaje a circuito abierto
W	Watt

## Lista de Figuras

Figura 1.1	Fuentes de generación de electricidad en México	2					
Figura 1.2	Irradiación solar en México (kWh/m²/año)						
Figura 1.3	Participación en el mercado de las tecnologías fotovoltaicas, 2013	6					
Figura 1.4	Estimado de los procesos térmicos y tiempos en la fabricación de una celda solar convencional (curva de arriba) y para una celda solar de heterounión (curva de abajo)	10					
Figura 1.5	a) Estructura esquemática de una celda solar de heterounión de a-Si:H/c-Si fabricada por SANYO b) Rendimiento de la celda solar como función del espesor de la película de a-Si	11					
Figura 1.6	a) Estructura esquemática de una celda solar HIT hecha por SANYO b) Rendimiento de la celda solar como función del espesor de la película de a-Si intrínseca	12					
Figura 1.7	Esquema de la estructura HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia	13					
Figura 1.8	Curvas de corriente-voltaje de la celda HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia	14					
Figura 1.9	Ilustración de las pérdidas que ocurren en una celda solar de heterounión de silicio	15					
Figura 2.1	Reflexión múltiple en el atrapamiento de luz en una superficie texturizada	20					
Figura 2.2	Superficie de silicio texturizada mecánicamente	21					
Figura 2.3	Texturizado húmedo con KOH a) pirámides invertidas utilizando mascarilla b) pirámides aleatorias	22					
Figura 2.4	Superficie de c-Si texturizado por plasma con gases SF6/O2 utilizando un sistema RIE	24					

Figura 2.5	Proceso de grabado por plasma en un sistema RIE	25
Figura 2.6	Diagrama de bandas de energía de los tres procesos de recombinación: a) Radiativa, b) Auger, c) SRH	29
Figura 2.7	Esquema demostrativo de la densidad de estados para el silicio amorfo hidrogenado. En líneas punteadas se representa esquemáticamente como serían las bandas para silicio cristalino	33
Figura 2.8	a) Representación esquemática de átomos de Si y SiH <sub>n</sub> b) película de a-Si:H depositado sobre vidrio	34
Figura 2.9	Figura 2.9. Diagrama básico de un reactor PECVD	36
Figura 2.10	Diagrama de bandas de una heterounión a-Si:H/c-Si, transporte de portadores através de la barrera de energía en la interface es remarcada con un círculo	38
Figura 3.1	FEI SCIOS	52
Figura 3.2	AFM Nanosurf Easy Scan	53
Figura 3.3	Espectrofotómetro X-Rite, Color-Eye 7000A	54
Figura 4.1	Estructura simétrica formada con la oblea de c-Si y las películas de a-Si:H a) pulida por ambos lados y b) texturizada por ambos lados con KOH o NaOH	66
Figura 4.2	Obtención del factor de ajuste en una oblea texturizada	67
Figura 4.3	Estructura simétrica formada con la oblea de c-Si tipo P y las películas de a-Si:H a) pulida por ambos lados y b) texturizada por plasma	68
Figura 4.4	Equipo de medición de tiempos de vida utilizado para determinar la calidad de la pasivación de películas de a-Si:H sobre obleas c-Si	72
Figura 4.5	Esquema de un sistema de fotoconductancia de acoplo inductivo para medir tiempos de vida	74

Figura 5.1	Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para diferentes superficies de c-Si texturizadas por plasma de $SF_6/O_2$ , variando la presión en la cámara	80
Figura 5.2	Imágenes SEM de procesos de texturizado por plasma de $SF_6/O_2$ a diferentes presiones en la cámara	81
Figura 5.3	Imágenes tridimensionales obtenidas con AFM de las superficies de c-Si texturizadas con plasmas $SF_6/O_2$ a diferentes presiones en la cámara	82
Figura 5.4	Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para las diferentes superficies de c-Si texturizadas por plasma de $SF_6/O_2$ , variando la potencia RF	83
Figura 5.5	Reflectancia difusa en función de la longitud de diferentes texturizados por plasma de $SF_6/O_2$ , variando la razón de flujo	85
Figura 5.7	Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para las diferentes superficies de c-Si texturizadas por plasma de $SF_6/O_2$ , variando la temperatura del sistema de enfriamiento	87
Figura 5.8	Imágenes tridimensionales obtenidas con AFM de las superficies de c-Si texturizadas con plasma de $SF_6/O_2$ variando la temperatura del sistema de enfriamiento	88
Figura 5.9	Imágenes SEM de las superficies de c-Si texturizadas con plasma de $SF_6/O_2$ variando la temperatura del sistema de enfriamiento	89
Figura 5.10	Imagen SEM de obleas de c-Si texturizadas por plasma de $SF_6/O_2$ a temperatura de 2.5°C	90
Figura 5.11	Fotografías de obleas de c-Si texturizadas por plasma de $SF_6/O_2$ variando la temperatura del sistema de enfriamiento	91
Figura 5.12	Comparación del texturizado por plasma realizado en INAOE con texturizados por plasma reportados en otras investigaciones	92

Figura 5.13	Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando la potencia RF	98
Figura 5.14	Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando la presión de depósito	99
Figura 5.15	Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando el flujo e SiH <sub>4</sub>	100
Figura 5.16	Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando el tiempo de depósito	101
Figura 5.17	Tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios en función del espesor de la película de a-Si:H intrínseca	121
Figura 5.18	Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios en obleas de c-Si sin texturizado y texturizadas por KOH o NaOH, pasivadas con a-Si:H	105
Figura 5.19	Tiempo de vida efectivo vs densidad de portadores minoritarios en sustratos sin texturizado y texturizados con $SF_6/O_2$ , sin pasivación y pasivados con a-Si:H.	107
Figura 5.20	Tiempo de vida efectivo vs densidad de portadores minoritarios en obleas de c-Si, pasivadas con a-Si:H a partir de condiciones de LPICM	110

## Lista de Tablas

Tabla 1.1	Especificaciones técnicas de las mejores celdas solares de heterounión de silicio	9
Tabla 1.2	Valores de desempeño de la celda solar HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia	14
Tabla 3.1	Variación de presión en texturizado de c-Si utilizando plasma de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	49
Tabla 3.2	Variación de potencia en texturizado de c-Si utilizando plasma de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	49
Tabla 3.3	Variación de razón de flujo en texturizado de c-Si utilizando plasma de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	50
Tabla 3.4	Variación de temperatura en texturizado de c-Si utilizando plasma de SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	50
Tabla 4.1	Condiciones para pasivar con a-Si:H sustratos de c-Si Cz en PECVD AMP 3300	60
Tabla 4.2	Condiciones para los procesos de pasivación de c-Si Cz, con a-Si:H en PECVD MVS de INAOE	62
Tabla 4.3	Condiciones de texturizado húmedo son soluciones de KOH, NaOH, y condiciones de texturizado por plasma de $SF_6/O_2$	64
Tabla 4.4	Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos no texturizados en PECVD MVS de LPICM	66
Tabla 4.5	Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos texturizados por vía húmeda en PECVD MVS de LPICM	67
Tabla 4.6	Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos sin texturizado y texturizados por plasma en PECVD MVS de LPICM	68
Tabla 4.7	Condiciones de depósito para una oblea tipo n, en base a las condiciones de depósito del Ecole Polytechnique	70

Tabla 4.8	Condiciones de pasivación para una oblea tipo n, con (i) a-SiC:H/(i) a-Si:H	70
Tabla 5.1	Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de SF6/O2 variando la presión en la cámara	79
Tabla 5.2	Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de $SF_6/O_2$ variando la potencia RF	83
Tabla 5.3	Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de $SF_6/O_2$ variando la razón de flujo	84
Tabla 5.4	Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de $SF_6/O_2$ variando la temperatura del sistema de enfriamiento	86
Tabla 5.5	Resultados de pasivación de obleas de c-Si con a-Si:H en PECVD AMP 3300	94
Tabla 5.6	Resultados de pasivación de obleas de c-Si con a-Si:H partiendo de las condiciones del proceso 2	94
Tabla 5.7	Resultados de pasivación utilizando las condiciones del proceso 2 pero con limpiezas diferentes para cada muestra.	96
Tabla 5.8	Condiciones y resultados de pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems de INAOE	97
Tabla 5.9	Tiempo de vida efectivo en sustratos de c-Si sin pasivar, pasivados con a-Si:H, en PECVD MVS Systems de LPICM	104
Tabla 5.10	Tiempo de vida efectivo en sustratos sin pasivar, y pasivados con a-Si:H	106
Tabla 5.11	Resultados de la pasivación con a-Si:H siguiendo condiciones de LPCIM e INAOE	108

# 1. Introducción

La humanidad ha evolucionado aceleradamente gracias a los desarrollos científicos y tecnológicos que permiten emplear en forma intensiva los recursos naturales. Las diversas formas de producción de energía han tenido un papel fundamental en esta evolución. En todos los ámbitos de la vida urbana se puede constatar el efecto de la energía para hacer más eficientes y confortables las actividades cotidianas [1.1].

### 1.1 Energía solar

Actualmente, el aprovechamiento de la energía solar mantiene una tendencia creciente que, aunque es lenta, permite prever que en el futuro contribuirá en forma importante a la producción mundial de energía. El atractivo de la producción de energía solar se basa en algunos factores importantes, entre ellos [1.1]:

- No hay restricciones de ningún tipo que limiten el uso de la energía solar. La mayor diferencia en la densidad de flujo de energía solar se encuentra entre el Ecuador y los polos, siendo esta diferencia sólo de un factor de 2. Esta característica permite pensar que cualquier país podría alcanzar su independencia energética empleando energía solar.
- La energía solar es limpia, no produce efectos colaterales como contaminación, calentamiento, etc.; no perturba la ecología del entorno.
- 3) La energía total proveniente del Sol recibida anualmente sobre la superficie terrestre es 10 veces mayor que la energía que se podría producir empleando todas las reservas disponibles de energía [1.1].

4) Desde la perspectiva de la humanidad la energía solar es una fuente infinita de energía, pues sólo después de alrededor de 7500 millones de años el Sol dejará de existir.

### 1.2 Sector eléctrico en México

En el caso de México, el mercado eléctrico está dominado por la generación de energía a partir de gas natural, seguido por los derivados del petróleo y el carbón, como puede apreciarse en la figura 1.1.



Figura 1.1. Fuentes de generación de electricidad en México [1.2].

La generación de energía a partir de fuentes no fósiles contribuyó aproximadamente el 18%, con la mayor parte procedente de la energía hidroeléctrica con un 12%. La energía solar contribuyó con menos del 0.1%.

## 1.3 Condiciones favorables para la energía solar en México

México cuenta con abundantes recursos solares especialmente en la región norte, como Baja California, con una irradiación solar media superior a 2200 kWh/m<sup>2</sup> por año en comparación con Alemania, con ~1000 kWh/m<sup>2</sup> por año en la mayoría de sus lugares [1.2]. En el país, la radiación diaria varía entre 1600 y 2250 kWh/m<sup>2</sup> por año, que es comparable con algunos de los mejores lugares en el mundo como la región MENA (Oriente Medio y Norte de África) y Chile [1.2]. En la siguiente figura 1.2, puede observarse la irradiación solar en México.

Con tales condiciones geográficas, México tiene el potencial para generar energía solar muy barata de 11 USD¢/kWh (centavos de dólar estadounidenses por kilowatts hora) en zonas con mayor radiación solar, comparado con >20 USD¢/kWh que se requiere para la generación de energía apartir de diésel y gasolina [1.2].



Figura 1.2. Irradiación solar en México (kWh/m²/año) [1.2].

# 1.4 Panorama general de las tecnologías de las celdas solares

En la actualidad, hay una gran variedad de tecnologías de celdas solares, que usan diferentes tipos de materiales y procesos de fabricación. Todas las tecnologías fotovoltaicas comerciales hacen uso de algún material semiconductor para generar el efecto fotovoltaico, por lo que la industria fotovoltaica se ha beneficiado de manera importante de los volúmenes de producción y técnicas de fabricación de la más grande y experimentada industria del semiconductor. Otros materiales como compuestos orgánicos, semiconductores nanocristalinos, celdas Perovskit, etc, son tecnologías emergentes que aún requieren un periodo importante de investigación y desarrollo antes de convertirse en productos comerciales [1.3].

Así pues, las tecnologías de celdas solares pueden ser clasificadas en tres generaciones, dependiendo del material con el que son fabricadas y el nivel de madurez comercial.

- Primera generación (Altamente comerciales). Basadas en silicio cristalino (c-Si), mono cristalino (m-Si) o multi cristalino (mc-Si). Esta primera generación de celdas solares domina el mercado con un costo moderado y la mejor eficiencia disponible comercialmente. Además, es una tecnología relativamente madura con una gama de fabricantes bien establecidos. Aunque la reducción significativa de los costos ocurrió en los últimos años, los costos del material principal (obleas de silicio), todavía son altos y no está claro si una mayor reducción de costos será suficiente para lograr competitividad económica en el mercado fotovoltaico en zonas con recursos solares modestos [1.4].
- » Segunda generación (algunas ya están en el mercado). Basadas en tecnología de película delgada, principalmente incluye tres pág. 4

familias: 1) silicio amorfo (a-Si) y silicio microcristalino (a-Si/µc-Si); 2) Cadmio-Teluro (CdTe); 3) Cobre-Indio-Teluro (CIS) y Cobre-Indio-Galio-Diselenio (CIGS). Esta tecnología es atractiva debido a los bajos costos del material y proceso de fabricación. Sin embargo, este aspecto debe ser balanceado con la baja eficiencia que es obtenida con estas celdas. La tecnología de película delgada es menos madura que la primera generación y, por tanto, tiene menos participación en el mercado fotovoltaico. Estas tecnologías aunque están compitiendo con los bajos precios de las celdas de c-Si,también enfrentan problemas de durabilidad, disponibilidad y toxicidad de los materiales (en el caso del Cadmio) [1.4].

» Tercera generación. Incluye tecnologías como las celdas orgánicas que todavía están bajo investigación con conceptos novedosos en desarrollo, o bien, todavía no tienen una comercialización amplia. La tecnología de celdas orgánicas o híbridas ofrecen baja eficiencia pero también bajo costo, son de menor peso y flexibles por lo que podrían posocionarse en el mercado en aplicaciones que requieren estas características, (aplicaciones móviles por ejemplo) [1.4].

### 1.5 Celdas solares de silicio.

Las celdas solares basadas en silicio pueden dividirse en dos grupos: a) celdas solares de silicio cristalino (c-Si) o multicristalino (mc-Si) y b) celdas solares de película delgada [1.5].

Las celdas solares de homo unión fabricadas por difusión de dopantes en sustratos de c-Si y mc-Si han dominado el mercado fotovoltaico a nivel mundial. Sin embargo, la principal desventaja de este proceso radica en la alta cantidad de silicio cristalino de grado solar usado,

así como en el uso de altas temperaturas (alto consumo de energía) para la formación de la unión p-n, lo que resulta en procesos de alto costo. Las celdas solares de película delgada basadas en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y silicio microcristalino hidrogenado (µc-Si:H) son candidatos prometedores para la tecnología fotovoltaica de bajo costo, debido a que no usan c-Si (o mc-Si) y están basadas en procesos de baja temperatura. Aunado a lo anterior, las celdas solares de película delgada pueden ser fabricadas en una variedad de sustratos, incluyendo plásticos y láminas de metal flexibles. Sin embargo, una eficiencia baja de alrededor del 6 al 9% es la principal limitación para esta tecnología. Así pues, mejorando la eficiencia de estas celdas de película delgada se puede mantener la competitividad con las otras tecnologías fotovoltaicas [1.5]. No obstante, la tecnología dominante es el silicio cristalino, con aproximadamente 90% del mercado global total y las tecnologías de película delgada toman el 10% restante [1.6] como puede observarse en la figura 1.3.



Figura 1.3. Participación en el mercado de las tecnologías fotovoltaicas, 2013.

Se espera que la tecnología fotovoltaica basada en silicio siga esa tendencia en un corto y mediano plazo debido a varios factores, entre los que se pueden destacar los siguientes [1.7]:

1. La madurez de la tecnología de fabricación de dispositivos semiconductores en silicio, en la que está basada la tecnología fotovoltaica.

2. La disponibilidad de silicio, el cual, es el segundo elemento más abundante en la tierra, además de ser un material seguro (no tóxico).

Las altas eficiencias de conversión de energía solar a eléctrica producida por esta tecnología, por arriba del 25 % [1.8].

4. La continua investigación dirigida al desarrollo de nuevos procesos para aumentar la eficiencia de conversión.

5. La garantía de funcionamiento de las celdas fabricadas en sustratos cristalinos que va hasta los 25 años.

### 1.5.1 Celdas solares de heterounión

Aunque la tecnología de la energía solar fotovoltaica no es la única respuesta a la desafíos planteados por el creciente consumo de energía en todo el mundo, esta opción de energía renovable pueden hacer una importante contribución a la economía de cada país [1.9] y sobre todo a la reducción del calentamiento global.

Después de que la primera celda solar fuera demostrada en silicio hace 55 años [1.10] el costo ha disminuido en un factor de casi 200. Sin embargo, para desarrollar tecnología fotovoltaica competitiva en costo frente a la fuente de energía basada en combustibles fósiles se requiere una fiabilidad mayor a 25 años en los sistemas solares y bajos costos de producción. Los puntos a considerarse son [1.9]: 1) Aumento de la eficiencia de conversión solar; 2) Disminución de la cantidad de materiales que se utilizan en la fabricación, y que además, sean duraderos, estables y abundantes en la tierra; 3) Reducción de costos de fabricación e instalación.

El auge de la tecnología de película delgada en los últimos años sugiere un mayor desarrollo en el mediano plazo, debido a la aplicación de conceptos innovadores como la utilización de nueva clases de materiales derivados de nanotecnologías, metamateriales ópticos, semiconductores orgánicos e inorgánicos, la mayoría de ellos reconocidos con un efoque de tercera generación. Por otro lado, el crecimiento de la industria fotovoltaica también requiere una tecnología madura con el fin de sostenerse en el mercado emergente; en este aspecto, el silicio cristalino tiene una larga historia [1.11].

Hoy en día, los esfuerzos está dirigidos a reducir el espesor de la oblea, aumentar la eficiencia del dispositivo y mejorar los procesos relacionados con la limpieza del sustrato, pasivación de la superficie, mejoramiento de los contactos, etc. Se observa pues, que la reducción de los costos es el resultado de los efectos combinados de mejorar paso a paso en una amplia variedad de áreas [1.11,1.12].

En contraste, los valores más altos de eficiencia en silicio cristalino (c-Si), se han alcanzado con celdas sofisticadas que implican numerosos y complejos pasos. Este enfoque implica inevitablemente, un aumento de costos, que no es compatible con los requisitos de producción industrial que demandan simpleza y alto rendimiento de procesos reproducibles.

Con el fin de realizar dispositivos fiables caracterizados por su alta eficiencia y bajo costo, otro enfoque ha sido desarrollado basado en la fabricación de celdas solares de heterounión de silicio pág. 8 amorfo/cristalino, que combina el uso de obleas y la tecnología de película delgada. En esta área, Panasonic (anteriormente Sanyo), ha logrado resultados impresionantes con la llamada celda solar de heterounión de a-Si/c-Si con capa intrínseca (HIT) [1.8]. Esta tecnología ha alcanzado valores de voltaje de circuito abierto (Voc) de alrededor de 740 mV, una excelente pasivación superficial y la más alta eficiencia de conversión de energía hasta la fecha (en c-Si) para un tamaño de celda de 143.7 cm<sup>2</sup>: 25.6% [1.8]. Los resultados alcanzados por Sanyo/Panasonic motivaron a una gran cantidad de grupos de investigación a interesarse por la tecnología de heterounión, en la tabla 1.1 se muestran los cuatro mejores resultados reportados a la fecha en celdas de heterounión en obleas tipo N y tipo P.

Tabla 1.1 Especificaciones técnicas de las mejores celdas solares deheterounión de silicio.

Corporación	Tipo de oblea	Eficiencia (%)	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA·cm⁻²	FF (%)	Area (cm²)	Año
Panasonic, Japón	n	25.6	740	41.8	82.7	143.7	2015
Kaneka, Japón	n	22.7	729	38.5	79.1	220	2011
EPFL, Suiza	р	21.4	722	38.4	77.1	4	2013
NREL, E.U.	р	19.3	678	36.2	78.6	0.9	2010

Cómo se mencionó anteriormente, el récord en oblea tipo N es de Panasonic, seguido de Kaneka con una eficiencia del 22.7% [1.13]. En obleas tipo P, los dos mejores resultados son del 21.4% obtenidos por el EPFL (École Polytechnique fédérale de Lausanne) en Suiza [1.14], seguido por el 19.3% del National Renewable Energy Laboratory (NREL) en Estados Unidos [1.15].

Los resultados mostrados en la Tabla 1.1 se refieren a celdas solares obtenidas en laboratorios de investigación, si hablamos de un nivel industrial, la producción en gran escala resulta en una reducción de la eficiencia de los módulos completos. No obstante, la mejor eficiencia reportada también corresponde a Panasonic con un 19.7% [1.16]. Otras de las motivaciones para el desarrollo de celdas solares de heterounión, es que su proceso de fabricación tiene varias ventajas comparado con el proceso de fabricación de una celda homounión, siendo el principal aspecto, los requierimientos térmicos. Como se observa en la figura 1.4, la temperatura de depósito de las películas de a-Si:H y el óxido conductivo transparente (TCO) de los contactos frontales, usualmente están por debajo de 250°C [1.5,1.17]. El tiempo necesario para depósitar las capas del material que forman la unión con el substrato, es más corto en las celdas solares de heterounión que en las celdas convencionales de c-Si. Por otro lado, el uso de obleas más delgadas, procesos a baja temperatura y buena pasivación superficial (tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios más alto), compesa y hace viable el uso de obleas de menor calidad lo que también contribuye a una mayor reducción de los costos.



Figura 1.4. Estimado de los procesos térmicos y tiempos en la fabricación de una celda solar convencional (curva de arriba) y para una celda solar de heterounión (curva de abajo) [1.17].

# 1.5.2 Celdas solares HIT ( heterojunction with intrinsic thin film )

El precursor del campo de investigación en celdas HIT fue SANYO (adquirida por Panasonic), y en la figura 1.5 se presenta la figura esquemática de la primera celda solar de heterounión reportada. Una película de a-Si:H tipo P se depositó directamente sobre una oblea de c-Si tipo N para formar la heterounión. Esta celda solar mostró un bajo voltaje de circuito abierto (V<sub>oc</sub>) y bajo factor de llenado (FF) debido a su alta densidad de defectos en la interface a-Si:H/c-Si, además, un incremento en el espesor de la película de a-Si:H resultó en una disminución en la corriente de corto circuito (J<sub>sc</sub>) debido a las pérdidas de absorción en el a-Si:H. [1.18].



Figura 1.5. a) Estructura esquemática de una celda solar de heterounión de a-Si:H/c-Si fabricada por SANYO b) Rendimiento de la celda solar como función del espesor de la película de a-Si:H.

Posteriormente fue incluida una película de a-Si:H intrínseco entre la película de a-Si:H dopado y la oblea de c-Si, como puede observarse en la figura 1.6. El objetivo de incluir esta capa intrínseca fue pasivar los enlaces abiertos de la superficie de c-Si, como resultado, la densidad de defectos en la interface a-Si:H/c-Si fue reducida y mejoró el V<sub>oc</sub> y el FF. Las investigaciones también arrojaron que el incremento en el espesor de la película de a-Si:H intrínseca resultaba en una baja  $J_{sc}$  debido también a la pérdidas de absorción en las películas de a-Si:H. Por otro lado, el FF también disminuía debido a la alta resistividad de la película de a-Si:H intrínseco que actúa como una barrera de transporte y por lo tanto se demostró que existe un espesor óptimo para ambas películas de a-Si:H [1.19].



Figura 1.6. a) Estructura esquemática de una celda solar HIT hecha por SANYO b) Rendimiento de la celda solar como función del espesor de la película de a-Si intrínseca.

Como se puede notar, Panasonic ha ido demostrando el potencial de esta tecnología con excelentes resultados y, actualmente, domina el estado del arte en celdas de heterounión.

En la figura 1.7 se muestra el esquema de la estructura de la celda solar HIT eficiencia del 25.6% fabricada por su grupo de investigación. La estructura de esta celda incorpora los contactos tanto de la base como del emisor en la cara posterior para evitar pérdidas por sombreado y esto contribuye a aumentar la corriente de cortocircuito y consecuentemente la eficiencia de conversión.



Figura 1.7. Esquema de la estructura HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia.

La tabla 1.2 contiene las los valores de desempeño, tales como el voltaje de circuito abierto, la corriente de corto circuito, la densidad de corriente, el factor de llenado, la eficiencia de conversión y el tamaño de la celda.

Voltaje de circuito abierto (Voc)	0.740 V
Corriente de corto circuito (Isc)	6.01 A
Densidad de corriente de corto circuito (Jsc)	41.8 mA/cm <sup>2</sup>
Factor de llenado (FF)	0.827
Eficiencia de conversión	25.6%
Área de la celda	143.7 cm <sup>2</sup>

Tabla 1.2. Valores de desempeño de la celda solar HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia.

Por último, en la figura 1.8 se presenta la caracterización eléctrica del dispositivo, donde podemos observar su curva I-V y la curva del factor de llenado, además de los valores de desempeño presentados en la tabla 2.2.



Figura 1.8. Curvas de corriente-voltaje de la celda HIT de Panasonic con 25.6% de eficiencia.

## 1.6 Desafios para mejorar una celda solar de heterounión

Sin duda el rendimiento de una celda solar de heterounión puede mejorarse al considerarse las principales pérdidas en el dispositivo. Estas mejoras son enfocadas esencialmente en los siguientes puntos [1.19]: a) pérdidas ópticas que limitan J<sub>sc</sub>, b) pérdidas por recombinación que influyen principalmente en el V<sub>oc</sub>y también en J<sub>sc</sub> c) pérdidas por resistencia que afectan el FF. Estos tres tipos de pérdidas son ilustradas en la siguiente figura 1.9.



Figura 1.9. Ilustración de las pérdidas que ocurren en una celda solar de heterounión de silicio.

Las investigaciones han considerado varias soluciones para reducir estas pérdidas. Para disminuir las pérdidas ópticas se ha texturizado la superficie de la oblea para aumentar el atrapamiento de luz, se ha optimizado el TCO y las películas de a-Si:H para reducir su absorción, y además se ha reducido el área sombreada por los electrodos. Para reducir las pérdidas por recombinación, la limpieza de las superficies de las obleas antes del depósito de a-Si:H es muy importante, así como remover los centros de recombinación de la superficie y la contaminación metálica y de otras partículas. La densidad de defectos en la interface puede ser reducida al completar los enlaces abiertos en la superficie de la oblea con terminación de hidrógenos, usando un depósito de a-Si:H de alta calidad. En cuanto a las pérdidas por resistencia, éstas pueden ser disminuidas reduciendo la resistencia en serie del dispositivo. Al respecto de esto, un TCO y buenos contactos óhmicos altamente conductores en la interface de contacto pueden contribuir a minimizar la resistencia.

### 1.7 Esta Tesis

Como se mencionó anteriormente, un punto clave en la fabricación de celdas solares de hetero unión, es la pasivación de la hetero interface siendo un requerimiento clave en su rendimiento. Por otro lado, con el objetivo de maximizar la absorción de los fotones incidentes y reducir las pérdidas ópticas, el texturizado superficial es una de las técnicas empleadas para lograr dicho objetivo.

Así pues, los objetivos de este trabajo de investigación son: 1) Encontrar un proceso de pasivación óptimo (empleando la técnica de PECVD), para la obtención de películas de a-Si:H a fin de pasivar la superficie de obleas de c-Si sin texturizado y texturizadas por plasma, con tiempos de vida efectivo en los portadores minoritarios mayor a 1 ms, con el fin de asegurar un Voc calculado (implícito) de alrededor 700mV. Y 2) Disminuir la reflexión de la radiación solar en la superficie de silicio cristalino por debajo de 8%, y obtener estructuras similares a las pirámides obtenidas con el texturizado húmedo, utilizando el texturizado por plasma (empleando un sistema RIE). Ambos objetivos son enfocados a la fabricación de celdas solares HIT y a aumentar la eficiencia del dispositivo.

### Referencias del capítulo 1

[1.1] Yuri Gurevich, Miguel Meléndez. Fenómeno de contacto y sus aplicaciones en celdas solares, 2010, pp 11-32.

[1.2] Apricum Newsletter, febrero 2014, pp 2-3

[1.3] http://www.asolmex.org/energia.html

[1.4] Renewable energy technologies: Cost analysis series. Power Sector V. 1, Issue 4/5, 2012, pp 4-7.

[1.5] Miro Zeman and Dong Zhang. Heterojunction Silicon Based Solar Cells, Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells, Engineering Materials V. 0, 2012, pp 13-43.

[1.6] <u>http://solarcellcentral.com/markets\_page.html</u>

[1.7] Yasuhiro Matsumoto. Celdas solares de silicio: fundamento y tendencia. Caos ConcienciaV. 5, 2011, pp 32-44.

[1.8] Panasonic, Panasonic HIT® Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level, Press Release; Abril 2015. <u>http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2014/</u>04/en140410-4/en140410-4.html

[1.9] Wilfried van Sark, Lars Korte, and Francesco Roca. Heterojunction Silicon Based Solar Cells, Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells. Engineering Materials V. 0, 2012, pp 1-12.

[1.10] Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power.J. Appl. Phys., V. 25, 1954, pp 676-677. [1.11] Swanson, R.M. A Vision for Crystalline Silicon Photovoltaics.Prog. Photovolt, Res. Appl., V. 14, 2006, pp 443-453.

[1.12] Van Sark, W.G.J.H.M., Alsema, E.A., Junginger, H.M., De Moor,H.H.C., Schaeffer, G. J. Accuracy of progress ratios determined from experience curves: the case of photovoltaic technology development.Prog. Photovolt: Res. Appl., V. 16, 2008, pp 441-453.

[1.13] Kaneka Developed Next - Generation Heterojunction Solar Cells,Kaneka Press, 2012. <u>http://www.kaneka-solar.com/a.php?id=19</u>

[1.14] A. Descoeudres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, and C. Ballif. >21% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cells on nand p-Type Wafers Compared. IEEE J. Photovoltaics, V. 3, n°1, 2013, pp. 83–89, Jan.

[1.15] Q. Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Y. Xu, L. Roybal, R. Bauer,
B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, H.
M. Branz, and T. H. Wang. Efficient heterojunction solar cells on ptype crystal silicon wafers. Appl. Phys. Lett., V. 96, n°. 1, 2010, p.
013507.

[1.16] http://panasonic.net/ecosolutions/solar/new/

[1.17] Roca, F., Cárabe, J., Jäger-Waldau, A. Silicon heterojunction cells R&D in Europe. Proceedings of the 19th EU-PVSEC, 2004.

[1.18] W. R. Fahrner. Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. Springer, Berlin, 2013.

[1.19] Miro Zeman and Dong Zhang. Heterojunction Silicon Based Solar Cells, Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells. Engineering Materials V. 0, 2011, pp 2.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1 Texturizado de superficies de c-Si

Uno de los principales factores de pérdida en las celdas solares es la reflexión de la luz en su superficie. Las pérdidas por reflexión en una superficie pulida de silicio es alrededor del 34% [2.1]. Con el objetivo de obtener celdas solares de alta eficiencia, esta reflexión debe ser minimizada (por debajo del 10%). Para celdas solares de silicio cristalino, existen dos opciones: 1) un recubrimiento anti reflejante en la superficie [2.2-2.5] y 2) texturizado superficial en combinación con una película anti reflejante [2.6, 2.7].

En principio, una reducción de la reflexión en la superficie por medio del texturizado colabora en un mayor atrapamiento de luz en la celda solar y por lo tanto más portadores de carga son generados. Además de reducir la reflexión superficial en la celda, el texturizado tiene dos objetivos más: 1) incrementar el camino medio de la luz incidente sobre la superficie y de esta manera generar más portadores de carga y 2) el atrapamiento óptico de la luz absorbida débilmente por medio de reflexiones internas y de igual manera incrementar el camino medio de la luz incidente. En la figura 2.1 podemos ver una ilustración de lo descrito anteriormente [2.6-2.8].

### Luz incidente



Figura 2.1. Reflexión múltiple en el atrapamiento de luz en una superficie texturizada.

La extensión del camino medio de la luz que llega a la superficie es particularmente importante para celdas solares delgadas ya que éstas no pueden absorber por completo la luz.

Hay varios métodos para texturizar la superficie, algunos de los más comunes son:

Texturizado mecánico [2.9, 2.10], en este proceso se graban como tipo trincheras en el sustrato y los bordes y la profundidad de las estructuras formadas pueden determinarse de forma muy precisa. Como el proceso de texturizado mecánico es independiente de la orientación cristalográfica del sustrato de silicio, puede aplicarse también al silicio policristalino. Con este método, también es posible excluir ciertas áreas del sustrato que no se desee texturizar, en la figura 2.2 se presenta un ejemplo de este tipo de texturizado superficial.



Figura 2.2. Superficie de silicio texturizada mecánicamente [2.9].

Otro método utilizado y el más común para texturizar es el grabado húmedo [2.7, 2.11, 2.12]. Con el proceso de texturizado húmedo, las superficies de los sustratos son grabadas con ácidos y bases. Comúnmente se utilizan soluciones en bajas concentraciones de hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), además se agrega alcohol isopropílico (IPA) para mejorar la formación de pirámides (algunos 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) [2.7, 2.13]. La principal característica de estas soluciones es que graba y disuelve el silicio a distinta velocidad según los distintos planos cristalinos y en función del nivel de dopado del silicio. En todos los casos, la velocidad de grabado de las superficies (111) es mucho menor que la de las superficies (100) y (110) [2.14]. Gracias a esta diferencia, partiendo de sustratos de silicio con una orientación cristalográfica determinada, y utilizando mascarillas con un diseño adecuado, pueden obtenerse distintas
estructuras 3D: pirámides invertidas, pirámides truncas, etc. Todas estas estructuras tienen una geometría perfectamente definida por los planos cristalinos (111) que son los que se graban más lentamente. En el caso de sustratos de silicio (100), el más usado para fabricar celdas solares, las caras de estas pirámides forman un ángulo de 54.7° con la horizontal.

El arreglo de las pirámides en la superficie puede ser controlado con ciertos límites. Pirámides invertidas como lo muestra la figura 2.3a) se pueden formar en la superficie aplicando fotolitrografía. Sin embargo, este método de utilizar pirámides invertidas implica un paso adicional en el proceso de fabricación de la celda y se asocia a un incremento en costos. Por consiguiente, la industria fotovoltaica prefiere el texturizado con pirámides de distribución aleatoria como se muestra en la figura 2.3b). La reflectancia obtenida con superficies texturizadas con KOH o NaOH es alrededor del 12-14% [2.7].



Figura 2.3. Texturizado húmedo con KOH a) pirámides invertidas utilizando mascarilla b) pirámides aleatorias [2.6].

Un tercer método desarrollado en los últimos años para texturizar la superficie es el texturizado seco o asistido por plasma. Este método atrae considerablemente el interés de la industria fotovoltaica para lograr superficies altamente texturizadas [2.15-2.18]. Por ejemplo, plasmas usando SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> se han usado para texturizar obleas de c-Si [2.17, 2.18]. Es sabido que radicales de flúor graban fácilmente el silicio, y por otra parte al agregar oxígeno al flúor se mejora el proceso de texturizado [2.19]. En plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> toman lugar dos efectos opuestos: el grabado de silicio debido a los radicales de flúor, y el proceso de redepósito debido a la película residual de SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> la cual produce un efecto de enmascaramiento al no ser removida completamente de la superficie [2.19]. Estas micromáscaras mejoran el texturizado de la superficie de c-Si.

Usualmente en la industria se utiliza el proceso de grabado iónico reactivo (reactive ion etching: RIE) [2.20-2.24]. Esta técnica combina efectos físicos y químicos realizando un grabado anisotrópico en la superficie por lo que no depende de la orientación cristalográfica del silicio. Una ventaja significativa de este método es que se realiza en vacío y, por tanto, es un proceso limpio. Otro tipo de plasmas basados en mezclas de SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub> o CF<sub>4</sub> también han sido investigados. [2.16, 2.25, 2.26]. Otras técnicas para texturizar la superficie están bajo investigación, como el texturizado láser [2.27], implantación iónica por inmersión en plasma [2.30], formación de nanocables verticales de silicio o arreglos de nanopasto [2.29-2.33] sobre la superficie de c-Si, todas estas técnicas con el objetivo de reducir la reflexión de la luz. Pero a pesar, de los esfuerzos hechos en el texturizado por plasma, ninguno ha reportado estructuras similares a las obtenidas con el texturizado húmedo, las cuales son más convenientes para realizar una buena pasivación superficial en el c-Si. En la figura 2.4 podemos observar un texturizado por plasma  $SF_6/O_2$  utilizando un sistema RIE [2.34].



Figura 2.4. Superficie de c-Si texturizado por plasma con gases  $SF_6/O_2$  utilizando un sistema RIE [2.34].

### 2.2 Grabado iónico reactivo (RIE)

El proceso de grabado asistido por plasma ocurre en varios pasos. Comienza por la entrada de los gases en la cámara, con los que se formará el plasma así como la generación de las especies que han de producir grabado de la superficie, esto viene acompañado por la difusión de los reactivos a través del volumen del plasma. Una vez que los reactivos se adsorben en la superficie, las reacciones químicas y/o el grabado físico producen compuestos volátiles, éstos últimos se desorben de la superficie, y se difunde a través del gas al mismo tiempo que ocurre el bombardeo de iones hacia la superficie. En el gas resultante ocurre una disociación y los productos volátiles son eliminados mediante el sistema de bombeo, pero algunas de las especies pueden ser redepositados en la superficie de material [2.35].

Así pues, el grabado iónico reactivo (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 electrónica.

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) comúnmente 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, la bomba evacua la cámara y entonces se introduce el gas. Al aplicarse la descarga eléctrica al gas éste 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 constante de gas reactivo en la cámara mantiene la actividad de grabado [2.36]. En la figura 2.5 se ilustra el proceso básico de grabado en un sistema RIE de placas paralelas.



Figura 2.5 Proceso de grabado por plasma en un sistema RIE.

### 2.3 Pasivación superficial

Hay un gran número de parámetros que caracterizan al semiconductor en el que se fabrica una celda solar, entre ellos: El tipo de crecimiento de los lingotes, orientación, dopado, tratamientos en la superficie, espesor, defectos, tiempo de vida y velocidad de recombinación superficial [2.37]. Los defectos, el tiempo de vida y la velocidad de recombinación superficial, son los aspectos más importantes que pueden limitar la eficiencia de una celda solar de heterounión.

Es así, que en el campo de investigación de las celdas solares de c-Si, la pasivación de la superficie ha sido reconocida como un paso crucial para lograr una alta conversión de eficiencia. La recombinación superficial y en volumen del substrato son conocidas por limitar el voltaje de circuito abierto y por reducir el factor de llenado de los fotovoltaicos La dispositivos [2.38, 2.39]. reducción de la recombinación superficial por medio de un esquema de pasivación superficial es por ende, uno de los requisitos básicos para obtener alta eficiencia en una celda solar. Esto resulta particularmente importante para una celda solar de heterounión que presenta una discontinuidad abrupta de la red cristalina en la superficie del silicio cristalino hacia el emisor de silicio amorfo y resulta en una gran densidad de defectos debido a la gran densidad de enlaces abiertos [2.38]. Estos defectos en la hetero-interface frecuentemente inducen efectos que contrarrestan el rendimiento de la celda solar [2.40].

Las opciones que comúnmente son usadas en aplicaciones fotovoltaicas para pasivar son: dióxido de silicio  $(SiO_2)$  [2.41] y nitruro de silicio  $(SiN_x)$  [2.42, 2.43] pero también silicio amorfo hidrogenado [2.44] y carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H), aunque éste último no posee buenas propiedades de pasivación por sí solo, si se

combinan con películas de a-Si:H o si se agrega fosfina a la mezcla de gases, pueden obtenerse muy buenos resultados en tiempos de vida y pasivación [2.45].

### 2.3.1 Pasivación superficial con silicio amorfo hidrogenado a-Si:H.

Películas intrínsecas (i) de a-Si:H son conocidas desde hace algunas décadas por demostrar una buena pasivación superficial del c-Si [2.46-2.48]. Experimentalmente, estas películas son en su mayoría depositadas por PECVD a partir del gas precursor silano (SiH<sub>4</sub>) y usualmente diluido en hidrógeno (H<sub>2</sub>). Para la frecuencia de excitación del plasma, normalmente se utiliza 13.56 MHz [2.49-2.52], aunque también se ha utilizado con éxito frecuencias muy altas (VHF), por ejemplo, 40 MHz [2.53] o 70 MHz [2.54, 2.55]. Usualmente la temperatura de depósito es de alrededor de 200°C, y el sistema es operado a una relativa baja presión (0.1-1 Torr). Para películas de a-Si, la incorporación de hidrógeno pasiva los enlaces abiertos en el sustrato, los cuales remueven la densidad de estados asociados a ellos [2.56-2.58] como consecuencia, se puede esperar que el hidrógeno juegue un papel importante en la pasivación de la interface a-Si:H(i)/c-Si. Además, es conocido que tratamientos térmicos a baja temperatura post depósito realizadas a las películas de a-Si:H puede reducir los defectos y mejorar el tiempo de vida efectivo [2.59, 2.60]. Tales tratamientos mejoran la pasivación de la hetero interface [2.49]. Dependiendo de las condiciones de los depósitos, los cambios pueden ser drásticos; de acuerdo a algunos experimentos reportados, el tiempo de vida de los portadores (evaluado para una densidad de portadores en exceso de 1.0x10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>) es de alrededor de 30 µs, y después del tratamiento térmico este valor a aumenta hasta más 1 ms [2.54].

### 2.4 Recombinación

El proceso de recombinación se da cuando un electrón libre se une a un hueco (enlace incompleto, con un electrón faltante). Consecuentemente, el par electrón-hueco es eliminado. Es decir, el proceso de recombinación es representado por el regreso de un electrón de la banda de conducción,  $E_c$ , (en la cual es libre) hacia un hueco en la banda de valencia,  $E_v$  (donde éste es enlazado) [2.61].

Existen tres tipos de recombinación en el volumen de un semiconductor, figura 2.6:

- Radiativa: Es el mecanismo de recombinación que domina en los semiconductores de banda directa. Está presente en lásers y leds. Las celdas solares espaciales están hechas típicamente de materiales de banda directa (GaAs por ejemplo). Sin embargo la mayoría de las celdas solares terrestres son de silicio, el cual es un semiconductor de banda de indirecta, por lo que este tipo de recombinación tiene poca importancia. La radiación radiativa se caracteriza porque el electrón de la banda de conducción se recombina directamente con un hueco de la banda de valencia emitiendo un fotón con energía similar a la del ancho de banda prohibida [2.62].
- Shockley Read –Hall (SRH): Recombinación a través de defectos. Tiene lugar en dos pasos: Primero, el electrón es atrapado en un estado de energía presente dentro del ancho de banda prohibida, que ha sido introducido por un defecto en la estructura cristalina o por una impureza. A continuación el electrón caerá a la banda de valencia, donde se recombina y emite su exceso de energía en forma de calor. La velocidad con la que tiene lugar esta recombinación depende de la posición

que tome el nivel de energía introducido. Si este se encuentra cerca de la banda de conducción o de valencia su efecto es menor que si se introduce justo en el centro de la banda prohibida. En el silicio este tipo de recombinación es el mecanismo predominante [2.62].

Auger: En este tipo de recombinación entran en juego tres portadores. Al recombinarse un electrón y un hueco, el exceso de energía lo adquiere un tercer electrón situado en la banda de conducción, a medida que el tercer portador vuelve a su estado energético anterior, se emiten fonones [2.61]. La recombinación Auger es más importante en alta concentración de portadores causada por un dopado alto o un alto nivel de inyección bajo la luz solar concentrada. En las celdas solares de silicio, esta recombinación limita el tiempo de vida y en consecuencia la eficiencia del dispositivo [2.62].





Además de la recombinación en el volumen del material semiconductor, la recombinación también se presenta en su superficie, dado que ésta representa una ruptura en la continuidad de la red cristalina, apareciendo numerosos enlaces insaturados y por pág. 29 otra parte también pueden existir residuos químicos, impurezas metálicas y/o dislocaciones en la red cristalina. Cualquier defecto o impureza dentro o en la superficie del semiconductor promueve la recombinación. Debido a que la superficie de la celda solar presenta una alteración de la red cristalina, las superficies de las celdas solares se caracterizan por tener una recombinación particularmente alta. Esto causa que en las proximidades a la superficie, haya más probabilidad de perder los portadores minoritarios, sin embargo, la recombinación en la superficie está limitada por la tasa a la cual los portadores minoritarios se mueven hacia ésta [2.62].

El parámetro que especifica la recombinación en la superficie es la velocidad de recombinación superficial (cm/s). En una superficie sin recombinación, la velocidad de recombinación superficial es cero. Pero en una superficie con una velocidad de recombinación infinitamente alta, el movimiento de los portadores hacia la superficie es limitada por la máxima velocidad que éstos pueden alcanzar, y para la mayoría de los semiconductores es del orden de 1x10<sup>7</sup>cm/s [2.62].

#### 2.5 Tiempo de vida

Si el número de portadores minoritarios es incrementado debido a alguna excitación externa (iluminación solar por ejemplo), el exceso de portadores minoritarios decaerá hasta igualar el valor de la concentración de portadores en equilibrio a través de los procesos de recombinación. Un parámetro crítico en las celdas solares es la tasa a la cual ocurre la recombinación y depende del número de portadores minoritarios en exceso. Por ejemplo, si no hay portadores minoritarios en exceso, entonces la tasa de recombinación debe ser cero. Dos parámetros que son parte integral de la tasa de recombinación son: el tiempo de vida de los portadores minoritarios y su longitud de difusión. El tiempo de vida de los portadores minoritarios de un material, denotado  $\tau_n$  o  $\tau_p$ , es el tiempo promedio que transcurre antes de que un portador se recombine. Suponiendo que una oblea de silicio tiene un tiempo de vida alto, significa que los portadores minoritarios generados en el volumen de la oblea ya sean por luz o por otro medio de excitación, persistirán durante mucho tiempo antes de recombinarse. Dependiendo de la estructura, las celdas solares hechas a partir de obleas de alta calidad con tiempos de vida altos, usualmente tendrán más eficiencia que las que son hechas a partir de obleas de baja calidad caracterizadas con menor tiempo de vida de los portadores minoritarios.

El tiempo de vida está relacionado con la tasa de recombinación de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (2.1)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de vida de los portadores minoritarios,  $\Delta n$  es el exceso de portadores minoritarios y R es la tasa de recombinación.

Como se mencionó anteriormente, hay varios mecanismos de recombinación. En el volumen de un material, los portadores pueden recombinarse por recombinación radiativa, Auger o Shockley-Read-Hall. Así entonces, el tiempo de vida de los portadores en el volumen de un material  $\tau_b$  es conformado del tiempo de vida radiativo  $\tau_{rad}$ , Auger  $\tau_A$ , y SRH  $\tau_{SRH}$ , como se expresa en la siguiente ecuación 2.2:

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{SRH}}$$
(2.2)

Para un semiconductor de banda indirecta, como el silicio,  $\tau_{rad}$  es muy grande y usualmente se desprecia. El tiempo de vida Auger puede ser calculado mediante modelos teóricos [2.63], sin embargo, el tiempo de pág. 31 vida SRH depende del nivel de defectos y trampas en la red cristalina introducidos durante el proceso de fabricación, y por tanto es un tanto dificil calcularlo teóricamente. El tiempo de vida del volumen para silicio extrínseco puede ser determinado usando modelos semiempíricos basados en mediciones de tiempos de vida medidos en obleas de silicio cristalino tipo FZ (float-zone) con un nivel de defectos muy bajo [2.62] y

### 2.6 Silicio amorfo

Los semiconductores no cristalinos han ganado gran importancia tecnológica en los últimos años [2.64]. En contraste con el silicio cristalino, la absorción es esencialmente mayor en la región visible, esto, junto con los métodos de preparación, ha motivado el uso del a-Si como material base en la fabricación de celdas solares de bajo costo [2.64].

De manera general podemos describir al silicio amorfo (a-Si) como un material con una alta densidad de defectos, tales como enlaces no saturados o impurezas que aumentan la densidad de estados. Estos enlaces incompletos o abiertos pueden ser descritos como enlaces covalentes rotos, los cuales también se encuentran en la superficie del silicio cristalino debido a la ausencia de una red de átomos conectados a ellos [2.37]. Como consecuencia de estos defectos en la red del a-Si, es un material de baja movilidad (0.5-1 cm<sup>2</sup>/Vs), esto implica una longitud de difusión pequeña. Su estructura carece de un orden en el rango largo, esto significa que no tiene periodicidad en los átomos que lo constituyen, pero tampoco se puede decir que son completamente desordenados en la escala atómica.

En el silicio amorfo existe un orden de corto alcance, es decir, los ángulos y la longitud del enlace entre átomos vecinos se mantiene con pequeñas variaciones (en comparación con una red cristalina, en donde no existen tales variaciones). Al igual que en los semiconductores cristalinos, los materiales amorfos tienen una banda prohibida, sin embargo, debido a la ausencia del orden de rango largo, los bordes de las bandas no están bien definidos, formándose en consecuencia las denominadas colas de las bandas de conducción y valencia, que depende de la cantidad de desorden y que se extienden hacia el interior de la banda prohibida (gap) como se ilustra en la figura 2.7.



Figura 2.7. Esquema demostrativo de la densidad de estados para el silicio amorfo hidrogenado. En líneas punteadas se representa esquemáticamente como serían las bandas para silicio cristalino.

De lo descrito anteriormente se puede decir que las tres características principales de los semiconductores amorfos son el orden de corto rango, el desorden de largo rango y los defectos de coordinación, es decir desviaciones de la red ideal (El número de coordinación se refiere a que cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus primeros vecinos, en la red ideal de silicio amorfo todos los silicios tienen coordinación cuatro). Es interesante notar que el coeficiente de absorción del c-Si es marcadamente menor en la pág. 33 región del visible (0.4-0.7  $\mu$ m), que el del a-Si. Por esta razón el espesor necesario de las películas delgadas de silicio amorfo, para absorber efectivamente la luz solar es del orden de 0.5 - 1  $\mu$ m, mientras que para el material cristalino se necesitan películas de espesores aproximadamente 200 veces mayores.

Por otro lado, si se desea reducir la densidad de defectos en el a-Si se puede introducir H<sub>2</sub>. La estructura del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) puede ser representada como en la figura 2.8. Incorporar enlaces de hidrógeno a la red del a-Si puede reducir la densidad de enlaces incompletos en varios órdenes de magnitud. De este modo, se generan grupos de SiH<sub>n</sub> (principalmente SiH y SiH<sub>2</sub>), formando a-Si:H. El silicio amorfo hidrogenado de alta calidad tiene un contenido de hidrógeno alrededor del 7-13% (2.39, 2.65).



Figura 2.8. a) Representación esquemática de átomos de Si y SiH<sub>n</sub>b) película de a-Si:H depositado sobre vidrio.

Pero la principal ventaja del a-Si comparado con el c-Si recae su técnica de producción: una película muy delgada de a-Si:H puede ser depositada en grandes áreas por la técnica de depósito químico en fase vapor asistida por plasma (PECVD), mientras que el dopado es

logrado durante el mismo depósito por descomposición de los gases dopantes.

## 2.7 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD).

En esta técnica, un plasma se forma por la descomposición de un gas precursor, por ejemplo: SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (metano), y gases dopantes tales como PH<sub>3</sub> (fosfina), y TMB (trimetil borato) dando origen a la formación de un material en película delgada [2.37].

El sistema PECVD consiste de una cámara o varias cámaras que se encuentran en vacío, en las que se introducen los gases reactivos y por medio de una descarga de radiofrecuencia se genera un plasma, en la figura 2.9 se muestra el esquema básico de un sistema PECVD. Este plasma está formado por electrones, moléculas neutras, iones y radicales libres, las diferentes especies químicamente activas reaccionan entre sí en la superficie del sustrato. La propiedad de los sistemas PECVD de generar especies químicamente reactivas a baja temperatura se debe a la naturaleza fuera de equilibrio del plasma generado. Un plasma fuera de equilibrio se refiere a un gas parcialmente ionizado sostenido а baja temperatura, con temperaturas de los electrones libres en el rango de  $1x10^4$ - $1x10^5$  K (1-10 eV), mientras que la temperatura de los iones, radicales y moléculas se encuentra en el rango de ~500 K (~0.04 eV) [2.66]. A diferencia de un sistema CVD térmico (APCVD, LPCVD) donde la descomposición de especies se lleva a temperaturas por encima de los 400 °C, en los sistemas de depósito por plasma la obtención de películas se puede realizar en el rango de 150-300 °C [2.66].



Figura 2.9. Diagrama básico de un reactor PECVD

Algunas de las ventajas de esta técnica son las bajas temperaturas para realizar los procesos, depósitos uniformes sobre áreas grandes, costos relativamente bajos, la posibilidad de elaborar estructuras semiconductoras completas sin romper el vacío, la versatilidad para combinarse con otras técnicas asistidas por plasma como el sputtering. Además, la técnica de PECVD permite modificar la microestructura de las películas depositadas, y en consecuencia sus propiedades optoelectrónicas, con la variación de los parámetros del proceso de depósito (la presión en la cámara, la potencia RF, la distancia entre electrodos, la temperatura del substrato, etc.). Eligiendo convenientemente ciertos parámetros, es posible preparar películas de este material con propiedades estructurales, ópticas y de transporte comprendidas dentro de un rango muy amplio [2.67]. Sin embargo, su limitación principal es que no existe una teoría completa que describa la formación de los materiales, implicando un control empírico de los parámetros.

#### 2.8 Heteroestructura a-Si:H/c-Si

Una heterounión es la unión de dos semiconductores con diferente ancho de banda prohibida  $E_g$ , diferente permitividad dieléctricas  $\mathcal{E}_s$ , diferente función de trabajo q $\phi_s$ , y diferente afinidad electrónica qx. La diferencia en energía de los bordes de la banda de conducción de los dos semiconductores es presentada por  $\Delta E_c$ , y la diferencia en energía en los bordes de la banda de valencia es representada por  $\Delta E_v$ [2.68].

La heterounión a-Si:H/c-Si resulta pues, de la unión de estos dos materiales, los cuales tienen una diferencia de energía en  $E_g$  de aproximadamente 0.6 eV ( $E_g$  <sub>c-Si</sub>=1.12eV y  $E_g$  <sub>a-Si:H</sub>=1.75eV). La diferencia en los anchos de banda prohibida y las afinidades electrónicas hace presente una discontinuidad en los bordes de las bandas de conducción y de valencia [2.69]. Este desplazamiento en el borde de la banda de conducción es igual a la diferencia de afinidades electrónicas ( $x_{c-Si}$ =4.05 eV y  $x_{a-Si:H}$ =3.9 eV), y la discontinuidad en el borde de la banda de valencia depende de la diferencia tanto de afinidades electrónicas como de los anchos de banda prohibida. Por lo tanto, el desplazamiento en la banda de valencia entre el a-Si:H y el c-Si, es más grande que en la banda de conducción [2.70].

En la figura 2.10 se muestra un esquema del diagrama de bandas para una celda de heterounión a-Si:H/c-Si. En este caso, el dispositivo está basado en c-Si tipo N, los huecos son colectados en la parte frontal de la celda. El desplazamiento en la banda de valencia en el lado frontal conduce a la formación de una barrera de transporte en la cual los huecos pueden ser atrapados limitando la eficiencia del transporte de los portadores. Sin embargo, los huecos pueden pasar a través del pico que se forma en la barrera por tuneleo, tuneleo asistido por trampas y/o por emisión termiónica hacia el emisor a-Si:H tipo P [2.71, 2.37].



Figura 2.10. Diagrama de bandas de una heterounión a-Si:H/c-Si [2.72].

En el lado posterior, el desplazamiento entre los bordes de la banda conducción aun siendo más pequeño, no previene la colección de electrones en el contacto metálico. Además, siendo  $\Delta E_v$  un tanto pronunciada se establece una barrera para los huecos que son bloqueados y de esta manera se previene la recombinación en la parte posterior.

### Referenciasdel capítulo 2

[2.1] Goetzberger A, Knobloch J, Voss B. Crystalline silicon solar cells.Wiley, New York, 1998.

[2.2] Zhao J, Green MA. Optimized antireflection coatings for highefficiency silicon solar cells. IEEE Trans Electron Devices V. 38, 1991, pp 1925–1934.

[2.3] Pla J, Tamasi M, Rizzoli R, Losurdo M, Centurioni E, Summonte C, Rubinelli F. Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells. Thin Solid Films V. 425, 2002, pp185–192.

[2.4] Scherff ML, Stiebig H, Schwertheim S, Fahrner WR. Double layer antireflexion coating of heterojunction solar cells. In: Proceedings of the 21st European photovoltaic solar energy conference, Dresden, Alemania, 2006, pp 1392–1395.

[2.5] Granqvist CG. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. Sol Energy Mater Sol Cells V. 91, 2007, pp1529–1598.

[2.6] Green MA. High efficiency silicon solar cells. Trans Tech Publications. Aedermannsdorf, 1987.

[2.7] Gangopadhya U, Dutta SK, Saha H. Texturization and light trapping in silicon solar cells. Nova Science Publisher Inc., Bangalore, 2009.

[2.8] Campbell P, Wenham SR, Green MA. Light trapping and reflection control with tilted pyramids and grooves. Proceedings of the 20th IEEE photovoltaic specialists' conference, Las Vegas, USA, 1988, pp 713–716.

[2.9] Sontag D, Hahn G, Fath P, Bucher E, Krühler W. Texturing techniques and resulting solar cell parameters on Tri-silicon material.

Proceedings of the 3rd world conference on photovoltaic energy conversion, Osaka, Japan, 2003, pp 1304–1307.

[2.10] Gerhards C, Fischer A, Fath P, Bucher E. Mechanical micro texturization for multicrystalline Si solar cells. Proceedings of the 16th European photovoltaic solar energy conference, Glasgow, UK, 2000, pp 1390–1393.

[2.11] Lee DB. Anisotropic etching of silicon. J Appl Phys V. 40, 1969, pp 4569–4574.

[2.12] Macdonald DH, Cuevas A, Kerr MJ, Samundsett C, Ruby D, Winderbaum S, Leo A. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells. Sol Energy V. 76, 2004, pp 277–283.

[2.13] You JS, Kim D, Huh JY, Park HJ, Pak JJ, Kang CS. Experiments on anisotropic etching of Si in TMAH. Sol Energy Mater Sol Cells V. 66, 2001, pp 37–44.

[2.14] María Cruz Acero Leal. Microtecnología: diario de un proceso.Fabricación de un microacelerómetro. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2010.

[2.15] L. Carnel, I. Gordon, H. Dekkers, F. Duekkers, F. Duerinckx.21st European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings,2006, pp. 830–833.

[2.16] H.F.W. Dekkers, G. Agostinelli, D. Dechertoghe, G. Beaucarne. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings, 2004, pp 412–415.

[2.17] D.S. Ruby, S.H. Zaidi, S. Narayanan, B. M. Damiani, A. Rohatgi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells V. 74, 2002, pp 133–137.

[2.18] J. Yoo, K. Kim, M. Thamilselvan, N. Lakshminarayan, Y.K.Kim, J. Lee, K.J. Yoo, J. Yi, J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, pp 1–7.pág. 40

[2.19] J. Henri, B. Meint de, L. Rob, E. Miko, J. Micromech. Microeng. V. 5, 1995, pp 115–120.

[2.20] Inomata Y, Fukui K, Shirasawa K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method. Sol Energy Mater Sol Cells V. 48, 1997, pp 237–242.

[2.21] Winderbaum S, Reinhold O, Yun F. Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells V. 46, 1997, pp 239–248.

[2.22] Dekkers HFW, Duerinckx F, Szlufcik J, Nijs J. Silicon surface texturing by reactive ion etching. Opto-Electron Rev V. 8, 2000, pp 311–316.

[2.23] Zaidi SH, Ruby DS, Gee JM, Inc G, Albuquerque NM. Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells. IEEE Trans Electron Devices V. 48, 2001, pp 1200–1206.

[2.24] Ruby DS, Zaidi S, Narayanan S, Yamanaka S, Balanga R. RIEtexturing of industrial multicrystalline silicon solar cells. J Sol Energy Eng., V. 127, 2005, pp 146–149.

[2.25] Y.F. Chang, Q.R. Chou, J.Y. Lin, C.H. Lee. Appl. Phys. A, V. 86, 2007, pp 193–196.

[2.26] R. Di Mundo, M. Ambrico, P.F. Ambrico, R. d'Agostino, F. Italiano, F. Palumbo. Plasma Process. Polym. V. 8, 2011, pp 239–245.

[2.27] A.Y. Vorobyev, G. Chunlei. Appl. Surf. Sci. V. 257, 2011, pp 7291–7294.

[2.28] Y. Xia, B. Liu, J. Liu, Z. Shen, C. Li. Solar Energy V. 85, 2011, pp 574–1578.

[2.29]D. Kumar, S.K. Srivastava, P.K. Singh, M. Husain, V. Kumar. Sol. Energy Mater. Sol. Cells V. 95, 2011, pp 215–218.

[2.30]Y.J. Hung, S.L. Lee, B.J. Thibeault, L.A. Coldren. IEEE J. Sel. Top. Quant. V. 17, 2011, pp 869–877.

[2.31] J.S. Li, H.Y. Yu, Y.L. Li. Nanoscale V. 3, 2011, pp 4888-4900.

[2.32] S.K. Srivastava, D. Kumar, P.K. Singh, M. Kar, V. Kumar, M. Husain. Sol. Energy Mater. Sol. Cells V. 94, 2010, pp 506–1511.

[2.33] J. Shieh, S. Ravipati, F.H. Ko, K. Ostrikov. J. Phys. D: Appl. Phys. V. 44, 2011, pp 174010.

[2.34] P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie,M. C. Schubert, and H. Savin. Effective Passivation of Black SiliconSurfaces by Atomic Layer Deposition. IEEE Journal of Photovoltaics,JPV January 2013, pp. 90-94.

[2.35] Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo and William D. westwood. Handbook of Plasma processing technology. Noyer Publications, New Jerseym 1990, pp 196-200.

[2.36] Dulce Murias. Texturizado de sustratos de silicio cristalino para aplicaciones en celdas solares, tesis de maestría, INAOE, 2011, pp 33-36.

[2.37] W. R. Fahrner. Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. Springer, Berlin, 2013, pp 25.

[2.38] Gudovskikh AS, Kleider JP, Damon-Lacoste J, Roca I Cabarrocas P, Veschetti V, Muller JC, Ribeyron PJ, Rolland E. Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy. Thin Solid Films V. 511–512, 2006, pp 385–389.

[2.39] Street RA. Hydrogenated amorphous silicon. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

[2.40] Roesch M. Experimente und numerische Modellierungzum Ladungstraeger transport in a-Si:H/c-Si Heterodioden. Ph. D. thesis, University of Oldenburg, 2003.

[2.41] Kerr MJ, Cuevas A. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers. Semicond Sci Technol V. 17, 2002, pp 35–38.

[2.42] Kerr MJ, Cuevas A. Recombination at the interface between silicon and stoichiometric plasma silicon nitride. Semicond Sci Technol V. 17, 2002, pp 166–172.

[2.43] Schmidt J. Untersuchungenzur Ladungstraege rrekombinationan den Oberflaechen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen. PhD thesis, Hannover University, 1998.

[2.44] Taguchi M, Kawamoto K, Tsuge S, Baba T, Sakata H, Morizane M, UchihashiK, Nakamura N, Kiyama S, Oota O. HIT cells—high efficiency crystalline Si cells with novel structure. Prog Photovoltaics V. 8, 2000, pp 503–513.

[2.45] Martin I, Vetter M, Qorpella J, Puigdollers J, Cuevas A, Alcubilla R. Surface passivation of p-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiCx:H films. Appl Phys Lett., V. 79, 2001, pp 2199–2201.

[2.46] Yablonovitch, E., Gmitter, T., Swanson, R.M., Kwark, Y.H. A 720 mV open circuit voltage SiOx: c-Si: SiOx double heterostructure solar cell. Appl. Phys. Lett., V. 47, 1986, p 1211.

[2.47] Tarng, M.L., Pankove, J.I. Passivation of p-n junction in crystalline silicon by amorphous silicon. IEEE Trans. Electron. Dev., V. 26, 1979, p1728. [2.48] Weitzel, I., Primig, R., Kempter, K. Preparation of glow discharge amorphous silicon for passivation layers. Thin Solid Films V. 75, 1982, p 143.

[2.49] De Wolf, S., Kondo, M. Abruptness of a-Si:H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements. Appl. Phys. Lett., V. 90, 2007.

[2.50] Fujiwara, H., Kondo, M. Impact of epitaxial growth at the heterointerface of aSi:H/c-Si solar cells. Appl. Phys. Lett., V. 86, 2005.

[2.51]Schulze, T.F., Beushausen, H.N., Hansmann, T., Korte, L., Rech, B. Accelerated interface defect removal in amorphous/crystalline silicon heterostructures using pulsed annealing and microwave heating. Appl. Phys. Lett., V. 95, 2009.

[2.52] Strahm, B., Andrault, Y., Bätzner, D., Lachenal, D., Guérin, C., Kobas, M., Mai, J., Mendes, B., Schulze, T., Wahli, G., Buechel, A. Uniformity and quality of monocrystalline silicon passivation by thin intrinsic amorphous silicon in a new generation plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1245, A01–A04, 2010.

[2.53]Descoeudres, A., Barraud, L., Bartlome, R., Choong, G., De Wolf, S., Zicarelli, F., Ballif, C. The silane depletion fraction as an indicator for the amorphous/crystalline silicon interface passivation quality. Appl. PhysLett., V. 97, 2010.

[2.54] De Wolf, S., Olibet, S., Ballif, C. Stretched-exponential a-Si:H/c-Si interface recombination decay. Appl. Phys. Lett., V. 93, 2008. [2.55] Olibet, S., Vallat-Sauvain, E., Ballif, C. Model for a-Si:H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds. Phys. Rev. B V. 76, 2007.

[2.56] Connell, G.A.N., Pawlik, J.R. Use of hydrogenation in structural and electronic studies of gap states in amorphous germanium. Phys. Rev. B, V. 13, 1976.

[2.57] Pankove, J.I., Lampert, M.A., Tarng, M.L. Hydrogenation and dehydrogenation of amorphous and crystalline silicon. Appl. Phys. Lett., V. 32, 1978.

[2.58] Knights, J.C., Lucovsky, G., Nemanich, R.J. Defects in plasmadeposited a-Si:H. J. Non-Cryst. Solids V. 32, 1979, p 393.

[2.59] Street, R.A., Knights, J.C., Biegelsen, D.K. Luminescence studies of plasmadeposited hydrogenated silicon. Phys. Rev. B V. 18, 1978, p 1880.

[2.60] Biegelsen, D.K., Street, R.A., Tsai, C.C., Knights, J.C. Hydrogen evolution and defect creation in amorphous Si:H alloys. Phys. Rev. B V. 20, 1979, p 4839.

[2.61] S.O. Kasap. Principles of Electronic Materials and Devices, tercera edición, McGraw-Hill, 2006, pp 407.

[2.62] http://www.pveducation.org/pvcdrom

[2.63] Schmidt J, Kerr M., Altermatt PP. Coulomb-enhanced Auger recombination in crystalline silicon at intermediate and high injection densities. Journal of Applied Physics 2000, 88, pp 1494-1497.

[2.64]N. Budini, J.A. Schmidt, R. Arce, R.H. Buitrago. Silicio amorfo hidrogenado como material de base para la obtención de láminas delgadas de silicio Policristalino. Anales AFA V.19, 2007, pp 186. [2.65] Janssen R, Janotta A, Dimova-Malinovska D, Stutzmann M. Optical and electrical properties of doped amorphous silicon suboxides. Phys Rev B V. 60, 1999, pp 3561–13572.

[2.66] G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan. Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials. 1995, pp. 4-5.

[2.67] C. Á lvarez-Macías et al. Estructura y morfología de películas de pm-Si:H crecidas por PECVD variando la dilución de diclorosilano con hidrógeno y la presión de trabajo. Revista Mexicana de Física V. 57, 2011, pp 224-231.

[2.68] S.M. Sze. Physics of Semiconductor devices, John Wiley & Sons. 1981, p 124.

[2.69] Sílvia Marín de Nicolás. a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: back side assessment and improvement, Tésis doctoral. Universite Paris-SUD, 2012, pp 46-47.

[2.70] R. Stangl, A. Froitzheim, L. Elstner, and W. Fuhs. Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells, a simulation study in 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001, p. 1387.

[2.71] D. Muñoz. Silicon heterojunction solar cells obtained by Hot-Wire CVD, tesis doctoral, Departament d' Enginyeria Electrònica, SpUniversitat Politècnica de Catalunya, Barcelona España, 2008.

[2.72] Igor Paul Sobkowicz. Study and optimization of the growth of a-Si:H on wet chemically-textured c-Si substrates for the enhancement of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. Tesis doctoral, Ecole Polytechnique, 2014.

# **3.** Parte experimental del texturizado superficial en sustratos de c-Si

En el capítulo anterior se ha referido que uno de los diferentes procesos bajo investigación para incrementar la eficiencia en una celda solar HIT, es el texturizado de la superficie de c-Si para minimizar la reflexión de la luz. En este campo es de considerable interés en la industria fotovoltaica, y para nuestra investigación, los procesos de texturizado seco debido al potencial esperado en la reducción de costos [3.1, 3.2], y en la formación de estructuras similares a las obtenidas con los texturizados húmedos.

El desarrollo experimental que se llevó a cabo, está basado en el trabajo de tesis realizado en maestría (Texturizado de sustratos de silicio cristalino para aplicaciones en celdas solares). Los resultados obtenidos en dicha investigación fueron utilizados para proponer una serie de experimentos con los que se complementa y optimiza dicho estudio.

Para este objetivo, se usaron muestras piloto de  $10 \text{ cm}^2$  de obleas CZ tipo P, orientación (100) y resistividad de 5-10 $\Omega$ cm. Los gases empleados para generar el plasma fueron hexafloruro de azufre (SF<sub>6</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>). Tales 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 estándar (13.56MHz).

### 3.1 Limpieza de sustratos de c-Si para texturizado superficial

La limpieza que se llevó a cabo en todos los sustratos, fue un tratamiento de plasma de  $O_2$  para remover cualquier impureza o contaminante de la superficie del silicio cristalino. Las condiciones para generar este plasma de limpieza son las siguientes:

- Flujo de O<sub>2</sub>: 10 sccm
- Potencia RF: 100 W
- Presión: 50 mTorrs
- Tiempo: 5 minutos

Inmediatamente después del tratamiento de limpieza se procede a ajustar las condiciones para generar el plasma que texturizará la superficie, cabe mencionar que es muy conveniente que tanto la limpieza como el proceso de texturizado sean realizados en el mismo equipo y lo más importante, no se interrumpa el vacío.

#### 3.2 Procesos de texturizado

La serie de experimentos propuestos consta de diferentes etapas en las que se estudia la variación de los parámetros que intervienen en la generación del plasma que texturiza la superficie de los sustratos. Inicialmente se fijaron las condiciones que previamente fueron estudiadas, y de las cuales, se partió para proponer los siguientes experimentos.

La tabla 3.1 muestra el cambio en presión en un rango de 75mTorr hasta 10mTorr. El tiempo de exposición al plasma fue fijado en 20 minutos, se utilizó una potencia RF de 100 watts, y una razón de  $SF_6/O_2 = 3$  [3.3].

Número de proceso	Flujo SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (sccm)	Potencia RF (Watts)	Presión (mTorrs)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)
1.	30/10	100	75	20	3°C
2.	30/10	100	60	20	3°C
3.	30/10	100	40	20	3°C
4.	30/10	100	30	20	3°C
5.	30/10	100	20	20	3°C
6.	30/10	100	10	20	3°C

Tabla 3.1. Variación de presión en texturizado de c-Si utilizando plasma de  $SF_6/O_2$ .

En la siguiente etapa, se realizó un cambio de potencia que puede apreciarse en las condiciones de la tabla 3.2 y en las que se maneja el mismo tiempo de exposición al plasma, y la misma razón de flujo  $SF_6/O_2$ . Por otro lado, el mantenimiento realizado a las bombas de vacío, hizo posible trabajar a una presión un poco menor a los 10 mTorr, que como se verá en los resultados un presión baja contribuye a un mejor texturizado.

Tabla 3.2. Variación de potencia en texturizado de c-Si utilizando plasma de  $SF_6/O_2$ .

Número de proceso	Flujo SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)
7.	30/10	125	5	20	3°C
8.	30/10	100	5	20	3°C
9.	30/10	75	5	20	3°C
10.	30/10	50	5	20	3°C

El siguiente parámetro variado fue la razón de flujo  $SF_6/O_2$  la cual se venía manejando en 3:1 y ya era un parámetro optimizado. Sin embargo, cuando el sistema RIE sufre algún cambio en alguno de sus componentes, las condiciones de trabajo también cambian y, por tanto, para obtener los mismos resultados obtenidos o esperados, es necesario realizar algunos ajustes, cómo los que se realizaron en presión y potencia. En la tabla 3.3 se muestra una variación en la razón de flujo de  $SF_6/O_2$ .

Tabla 3.3. Variación de razón de flujo en texturizado de c-Si utilizando plasma de  $SF_6/O_2$ .

Número de proceso	Flujo SF6/O2 (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)
11.	35/10	75	5	20	3 °C
12.	32.5/10	75	5	20	3 °C
13.	30/10	75	5	20	3 °C
14.	27.5/10	75	5	20	3 °C

La última etapa experimental tiene como objetivo estudiar el efecto de la temperatura del substrato en el proceso de texturizado, tal estudio no está reportado en la literatura. En la tabla 3.4 se muestran las condiciones óptimas establecidas para un texturizado de baja reflectancia pero realizado a diferentes temperaturas en el agua del chiller que enfría el electrodo sobre el que se coloca el sustrato.

Tabla 3.4. Variación de temperatura en texturizado de c-Si utilizando plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Número de proceso	Flujo SF6/O2 (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)
T1	35/10	75	5	20	19
T2	35/10	75	5	20	17
ТЗ	35/10	75	5	20	15
T4	35/10	75	5	20	13
T5	35/10	75	5	20	11
Тб	35/10	75	5	20	9
Τ7	35/10	75	5	20	7
T8	35/10	75	5	20	5
Т9	35/10	75	5	20	2.5

### 3.3 Caracterización de sustratos texturizados por plasma de $SF_6/O_2$

Para obtener la mayor información posible acerca de la morfología de las superficies texturizas, se realizaron observaciones con un microscopio electrónico de barrido, mediciones de rugosidad y mediciones de reflectancia. Para dichas mediciones se utilizaron las siguientes técnicas.

### 3.3.1 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, FESEM

Para observar los detalles de la morfología de la superficie en los sustratos texturizados, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7000F field emission analytical SEM y otro doble columna FESEM FEI SCIOS, como el que se muestra en la figura 3.1.El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra y los electrones secundarios y retro-dispersados son recolectados para generar la imagen de la muestra bajo estudio.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 -5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico [3.4, 3.5].



Figura 3.1. FEI SCIOS.

#### 3.3.2 Microscopio de fuerza atómica, AFM

Para obtener información sobre la rugosidad en las superficies texturizadas, se empleó un microscopio de fuerza atómica AFM Nanosurf Easy Scan 2.3 como el de la figura 3.2. El AFM es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta muy delgada montada en un brazo flexible, con la superficie de la muestra y mediante un sistema de retroalimentación se crea un mapa topográfico de la superficie [3.6]. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir, y su funcionamiento no requiere condiciones de vacío [3.6, 3.7]. De estas mediciones se obtiene información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de

grano, distribución (homogeneidad) de partículas, películas delgadas, entre otras. También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, tales como fuerzas de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza [3.7].



Figura 3.2. AFM Nanosurf Easy Scan.

#### 3.3.3 Espectrofotómetro

Para la caracterización de la reflectancia difusa en el rango de 400nm a 700 nm del espectro electromagnético, fue empleado un espectrofotómetro con integración de esfera X-Rite, Color-Eye 7000A como el que se muestra en la figura 3.3. Un espectrofotómetro es un instrumento en el que se mide fundamentalmente la distribución espectral de energía radiante en las regiones espectrales: ultravioleta (UV), visible (VIS) y desde regiones de infrarrojo (IR). Cuando se mide la reflectancia, se miden cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100.

Las medidas de reflectancia R en el caso de semiconductores generalmente es en longitudes de onda visibles, y proporcionan

información acerca del estado de la superficie del material. Pueden realizarse dos tipos diferentes de medidas de reflectancia: directa y difusa.

La reflectancia directa se realiza directamente midiendo el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente, generalmente se realizan estas medidas en incidencia normal (haz de luz perpendicular a la superficie). La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones. Para medir la reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora, el papel de este componente es recoger y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida [3.8].



Figura 3.3. Espectrofotómetro X-Rite, Color-Eye 7000A.

### Referencias del capítulo 3

[3.1] Ruby, D. S., Zaidi, S., Narayanan, S., Yamanaka, S., and Balanga, R. RIE-Texturing of Industrial MulticrystallineSilicon Solar Cells. ASME J.Sol. Energy Eng., 127, V. 1, 2005, pp. 146–149.

[3.2] Yoo, J., Kim, K., Thamilselvan, M., Lakshminarayan, N., Kim, Y. K., Lee, J., Yoo, K. J., and Yi, J. RIE Texturing Optimization for Thin c-Si Solar Cells in SF6/O2Plasma. J. Phys. D: Appl. Phys. 41, V. 12, 2008, pp. 1–7

[3.3] Dulce Murias. Texturizado de sustratos de silicio cristalino para aplicaciones en celdas solares, tesis de maestría, INAOE, 2011.

[3.4] http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html

[3.5] <u>http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-</u> <u>Microscopes-SEM/FE-SEM</u>

[3.6] Gerardo Váquez Nin, Olga Echeverría. Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. Primera edición, Fondo de Cultura Económica, México, 2000.

[3.7] <u>http://www.cciqs.unam.mx/index.php</u>

[3.8] J.M. Abella, A. M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratosa. Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización. CSIC, Madrid 1993.

### 4. Parte experimental de la pasivación de sustratos de silicio cristalino

Como se ha comentado anteriormente, la eficiencia de una celda solar puede verse reducida por múltiples factores. Entre ellos, las pérdidas por recombinación es un aspecto crítico que puede limitar la eficiencia del dispositivo [4.1].

Uno de los enfoques de esta investigación tiene que ver precisamente con la recombinación superficial, que está directamente relacionada con la pasivación de las superficies puesto que es un punto clave el proceso de fabricación de una celda solar HIT. Así pues, varios métodos de pasivación superficial han sido desarrollados, sin embargo, para aplicaciones en celdas solares de heterounión, la técnica PECVD es de particular interés por las ventajas que tiene, principalmente por la baja temperatura de operación [4.2].

Las películas de a-Si:H pueden obtenerse bajo una gran variedad de condiciones experimentales (presión, dilución del gas, flujo de los gases, temperatura del sustrato, potencia RF, etc). La interpretación de la influencia de los parámetros que generan el plasma sobre las propiedades del a-Si:H es compleja y la optimización de los procesos tiende a ser un tanto empírica.

De acuerdo a investigaciones reportadas, la capa pasivadora intrínseca de a-Si:H sobre c-Si utilizada en celdas solares de heterounión, es de alrededor de 5 nm [4.3]. Sin embargo, esta película de (i) a-Si:H nunca se utiliza sola, es decir, va acompañada de otras películas dopadas de a-Si:H. Entonces, para evaluar la calidad de pasivación de las películas de (i) a-Si:H realizadas en este estudio, se depositaron películas más gruesas (40 nm). Este espesor es aproximadamente dos veces el espesor total de las películas de a-Si:H (intrínseca y dopadas) utilizadas en la fabricación de celdas solares HIT [4.4].

A continuación se describe el desarrollo experimental del estudio de pasivación en superficies de c-Si divido en tres procesos: 4.1) Depósitos realizados en el PECVD AMP300 que trabaja a baja frecuencia (LF=110 KHz); 4.2) Depósitos realizados en el PECVD MVS Systems Inc que trabaja a frecuencia estándar (RF=13.56 MHz) ambos equipos son parte del laboratorio de microelectrónica de INAOE; y 4.3) Depósitos realizados en el PECVD MVS Systems Inc de LPICM (Laboratorio de Física de Interfaces y Películas Delgadas) que también trabaja a una frecuencia estándar (RF=13.56 MHz) y que se encuentra en el Ecole Polytechnique, en Palaiseau Francia. Después de los procesos realizados en Ecole Polytechnique, se realizaron otros experimentos que incluyen las condiciones de pasivación utilizadas en LPICM pero realizadas en el sistema PECVD MVS de INAOE. Estos procesos son descritos en la sección 4.4).

La meta propuesta para este desarrollo experimental es optimizar el depósito de películas de a-Si:H por medio de la técnica PECVD y pasivar obleas no texturizadas con tiempos mayores a 1ms, lo cual asegura buena calidad en celdas HIT, con un voltaje implícito (voltaje calculado) mayor a 700 mV.

### 4.1 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD AMP de 3300 INAOE

El sistema PECVD modelo AMP 3300 de la compañía Applied Materials se trata de un reactor monocámara, de placas paralelas con frecuencia RF de operación de 110 KHz y potencia de 0-3000 Watts. La placa inferior, con diámetro de 65 cm, se conecta a tierra y sirve
como soporte de las muestras. La placa superior está conectada a la fuente de radio frecuencia y separada 7 cm de la placa inferior. La placa inferior se puede calentar desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rotación variable de 0-6 rpm [4.2]. El control de gases se hace por medio de controladores de flujo de masa y el sistema de vacío está compuesto por una bomba Roots en serie con una bomba mecánica rotativa.

Las películas de a-Si:H se depositaron en sustratos de c-Si tipo P (Cz), pulidas por ambos lados, orientación (100), resistividad 2-8  $\Omega$  cm, y espesor de 500 $\mu$ m y un tiempo efectivo de vida <10 $\mu$ s.

#### 4.1.1 Procedimiento de limpieza

Los procesos de limpieza juegan un rol importante en la fabricación de la celda solar, puesto que las propiedades electrónicas de la interface del silicio son fuertemente influenciadas por el tratamiento químico y la estructura morfológica en la superficie antes de la formación de la hetero-estructura [4.5]. Es por eso que en base a lo reportado en la literatura, se propusieron algunos procedimientos alternativos de limpieza que son descritos a continuación.

✓ Procedimiento 1

- Limpiezas RCA I y II.
- Grabado de óxido químico con solución de 1% HF en agua DI.
- Enjuague con agua desionizada y secado.
- ✓ Procedimiento 2
  - Limpiezas RCA I y II.
  - Grabado de óxido químico con solución de 0.5% HF en agua DI.
  - Enjuague con agua desionizada y secado.

- ✓ Procedimiento 3
  - Oxidación en agua DI, 80°C durante 120 min [4.6].
  - Grabado de óxido químico con solución de 1% HF en agua DI.
  - Enjuague con agua desionizada y secado.
- ✓ Procedimiento 4
  - Oxidación en agua DI, 80°C durante 120 min [4.6].
  - Grabado de óxido químico con solución de 0.5% HF en agua DI.
  - Enjuague con agua desionizada y secado.

Las obleas fueron limpiadas en soluciones oxidantes RCA ó mediante una oxidación con agua desionizada caliente. Posteriormente, el óxido químico fue removido con solución HF con dos concentraciones diferentes (0.5% o 1%). Después del procedimiento de limpieza, los sustratos fueron secados por centrifugado e inmediatamente introducidos en la cámara en vacío del equipo PECVD.

#### 4.1.2 Condiciones de depósito de a-Si:H

Las películas fueron depositadas por PECVD a partir del gas precursor silano (SiH<sub>4</sub>) diluido al 10% en Hidrógeno. Previo a la realización de los depósitos, se llevó a cabo la pasivación de la cámara con plasma de SiH<sub>4</sub> durante 30 minutos con el objetivo de cubrir restos de otros depósitos que pudieran haber quedado adsorbidos en las paredes de la cámara y su posterior desorción durante el crecimiento de las películas intrínsecas de a-Si:H.

En la tabla 4.1 se muestran las condiciones con las que principalmente trabajaron para realizar los depósitos de a-Si:H. Se variaron condiciones de presión y potencia manteniendo un flujo de  $H_2$ :SiH<sub>4</sub> (20:1) y un tiempo de 20 minutos para depositar alrededor de 40nm de a-Si:H.

PROCESOS	Presión (mTorr)	Potencia (W)	H <sub>2</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	600	300	-	1000	200	20
2	1000	300	1100	1000	200	20
3	1500	300	1100	1000	200	20
4	1000	300	1100	1000	300	20
6	1200	300	1100	1000	200	20
7	1000	200	1100	1000	200	20
8	1000	350	1100	1000	200	20

Tabla 4.1. Condiciones para pasivar con a-Si:H sustratos de c-Si Cz en PECVD AMP 3300.

Como requerimiento para realizar la medición de tiempo de vida y evaluar la calidad de la pasivación, el mismo procedimiento de pasivación fue aplicado a ambos lados de la superficie de la oblea de silicio cristalino.

Después de realizar los depósitos, se realizaron tratamientos térmicos a las muestras. Se ha encontrado que para temperaturas mayores a 300°C, el H<sub>2</sub> es eventualmente removido del a-Si:H, dejando cambios irreversibles en la película amorfa, mientras que su movilidad es de alrededor de los 100°C y promueve la meta estabilidad del material. El movimiento del H<sub>2</sub> ocurre por difusión, es activada térmicamente y ocurre por medio de trampas [4.7]. Así pues, la energía térmica proporcionada por la etapa de recocido conduce a una disminución de la densidad de defectos, presumiblemente por la difusión del hidrógeno, mejorando la pasivación. Para poder observar el efecto de estos tratamientos térmicos, fueron realizaron a tres temperaturas diferentes: 150, 175 y 200 °C bajo ambiente de nitrógeno.

## 4.2 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems Inc de INAOE

El PECVD MVS es un reactor multicámara de acoplo capacitivo de control computarizado, con un rango de operación del generador de potencia de 0 a 100 Watts y con un control automático de temperatura <300°C. Está equipado con un brazo robótico que transporta un porta sustrato de 15.6 cm por lado, que a su vez tiene la función de electrodo superior y está conectado a tierra, mientras que el otro electrodo (separado a 1.7 cm del electrodo superior) es alimentado por una fuente RF que trabaja a una frecuencia de excitación de 13.56 MHz. El reactor cuenta con tecnología de ultra-alto vacío y cada cámara cuenta con un sistema de bombeo que mantiene el vacío a través de una bomba turbo molecular. El sistema MVS fue diseñado principalmente para depositar películas delgadas de materiales amorfos, nanocristalinos, dieléctricos y óxidos conductivos transparentes [4.8].

Los sustratos utilizados fueron tipo N (Cz), pulidos por ambas lados, orientación (100), resistividad 8-12 $\Omega$  cm, espesor 304 µm y un tiempo efectivo de vida <10µs.

#### 4.2.1 Procedimiento de limpieza

- Limpiezas RCA I y II.
- Grabado de óxido químico con solución HF al 1% en agua DI.
- Enjuague con agua des ionizada y secado.

Posteriormente las obleas fueron introducidas en el equipo PECVD para pasivar la superficie mediante el depósito de la película de a-Si:H.

#### 4.2.2 Condiciones de depósito de a-Si:H

Para realizar la pasivación superficial en los sustratos, se depositaron películas de a-Si:H intrínseco a ambos lados de la oblea, con una temperatura de depósito de 220°C. En la tabla 4.2, se presentan los parámetros de depósito para las películas de a-Si:H.

Tabla 4.2. Condiciones para los procesos de pasivación de c-Si Cz, con a-Si:H en PECVD MVS de INAOE.

Número de proceso	Presión (mTorrs)	Potencia RF (W)	Flujo de SiH₄ (sccm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)					
Variación de potencia RF										
1.	550	3	10	220	13					
2.	550	9.5	10	220	13					
3.	550	15.5	10	220	13					
	Va	riación de p	resión de d	epósito						
4.	300	3	10	220	13					
5.	800	3	10	220	13					
		Variación o	le flujo de S	SiH <sub>4</sub>						
6.	550	3	15	220	13					
7.	550	3	20	220	13					
8.	550	3	25	220	13					
9.	550	3	30	220	13					
	Va	riación de t	iempo de d	epósito						
10.	550	3	15	220	5					
11.	550	3	15	220	10					
12.	550	3	15	220	15					
13.	550	3	15	220	20					
14.	550	3	15	220	25					

De la tabla 4.2 se observa que primero se varió condiciones de potencia RF, después se realizaron cambios en presión (300, 550 y 800 mTorrs) manteniendo la potencia RF en 3W. Posteriormente se propuso variar el flujo de SiH<sub>4</sub> (de 10 a 30 sccm), y finalmente, el último parámetro variado fue el tiempo de depósito (de 5 a 25

minutos) manteniendo la presión de la cámara en 550 mTorrs, la potencia RF en 3W y el flujo de  $SiH_4$  en 15 sccm.

## 4.3 Pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems de LPICM, Ecole Polytechnique

Con el objetivo de complementar este trabajo doctoral desarrollado en el laboratorio de microelectrónica de INAOE, se realizó una estancia corta de investigación en Ecole Polytechnique, en Palaiseau Francia. En la que se tuvo oportunidad de llevar a cabo experimentos de pasivación el Laboratorio de Física de Interfaces y Películas Delgadas (LPICM) bajo la supervisión del Dr. Pere Roca i Cabarrocas.

El PECVD MVS de LPICM, es un reactor multicámara de acoplo capacitivo que trabaja a una frecuencia RF estándar de 13.56 MHz. Las películas de a-Si:H fueron crecidas a partir de una mezcla del gas precursor SiH<sub>4</sub> puro y H<sub>2</sub>.

El trabajo realizado incluye pasivaciones en sustratos de c-Si Fz y Cz, tanto en obleas pulidas por ambos lados, así como obleas texturizadas con soluciones de KOH, NaOH y por plasma de  $SF_6/O_2$ . En seguida se describen las características de los sustratos utilizados.

Obleas pulidas a ambos lados:

- ⇒ Obleas tipo N, (Cz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 450-500 µm de espesor. Marca Addison prime (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo P (Cz), orientación (100), resistividad de 5-15 ohmcm y 300 µm de espesor. Marca Addison prime (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (LPICM).

Obleas texturizadas con KOH:

- ⇒ Obleas tipo N, (Cz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 450-500 µm de espesor. Marca Addison prime (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (INAOE).

Obleas texturizadas con NaOH:

- ⇒ Obleas tipo N, (Cz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 450-500 µm de espesor. Marca Addison prime (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (INAOE).

Obleas texturizadas por plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>:

⇒ Obleas tipo P (Cz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 450-500 µm de espesor. Marca Addison prime (INAOE).

Los sustratos texturizados por plasma fueron tipo P, debido a que se tuvo contratiempos que impidieron realizar los texturizados en obleas tipo N (Fz). En la tabla 4.3 se muestran las condiciones que se utilizaron para texturizar las obleas de c-Si, con solución de KOH/IPA, NaOH/IPA y plasma de  $SF_6/O_2$ .

Tabla 4.3. Condiciones de texturizado húmedo son soluciones de KOH, NaOH, y condiciones de texturizado por plasma de  $SF_6/O_2$ .

Texturizado	KOH (wt%)	NaOH (wt%)	IPA (vol%)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
húmedo	1.5		3.8	70	50
		2	3	80	30
Texturizado	Flujo	Presión	Potencia	Temperatura	Tiempo
Por plasma	$SF_6/O_2$	(mTorr)	(W)	(°C)	(minutos)
	35/10	5	75	2.5	20

#### 4.3.1 Procedimiento de limpieza

- Procedimiento de limpieza para obleas sin texturizar.
  - Grabado de óxido nativo con HF al 5% durante un tiempo de 30-35 segundos.
  - Secado de la muestra con flujo de  $N_2$ , la muestra no se enjuaga con agua DI.
- Limpieza para obleas texturizadas por vía húmeda o por plasma.
  - Se remueve la posible contaminación orgánica con solución piraña 3:1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), durante 10 minutos.
  - Enjuague en agua desionizada.
  - Grabado del óxido nativo con HF al 5% durante 30-35 segundos.
  - Secado de la muestra con flujo de  $N_2$ , la muestra no se enjuaga con agua DI.

#### 4.3.2 Condiciones de depósito de a-Si:H

Inmediatamente después de la limpieza, las muestras son colocadas en un porta sustratos listas para ser introducidas en la cámara de pre-vacío del PECVD MVS Systems Inc de LPICM.

En la siguiente figura 4.1 se ilustra la estructura simétrica que es formada con la oblea de c-Si y las películas pasivadoras depositadas sobre su superficie. Esta estructura es formada tanto en sustratos sin texturizar así como en sustratos texturizados. La película de a-SiC:H se antepone a la de (i) a-Si:H para evitar la epitaxia en la interface a-Si:H/c-Si y la película n+ se incluye para crear un efecto de campo eléctrico.



Figura 4.1. Estructura simétrica formada con la oblea de c-Si y las películas de a-Si:H a) pulida por ambos lados y b) texturizada por ambos lados con KOH o NaOH.

Las condiciones utilizadas para depositar cada película en las obleas sin texturizar se muestran en la tabla 4.4, todos los depósitos fueron realizados a una temperatura en el substrato de 180°C.

Tabla 4.4. Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos no texturizados en PECVD MVS de LPICM.

Películas pasivadoras	SiH4 (puro)	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> (1%)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (seg.)	Espesor (nm)
		sccm	1					
(i) a-SiC:H	60	5	15	-	0.75	5	30	3
(i) a-Si:H	60	-	15	-	0.75	5	90	6
(n+) a-Si:H	5	-	-	15	0.75	3	450	10

La pasivación de superficies texturizadas presenta más reto que pasivar superficies sin textura. Puesto que existe un incremento geométrico en el área de la superficie debido a las estructuras formadas, el tiempo de depósito usado para obleas sin textura debe ser ajustado para compensar las diferencias geométricas, esto es ilustrado en la figura4.2 donde "d" equivale al espesor depositado en una oblea sin textura. Con este factor, el nivel de pasivación es mantenido.





Consecuentemente, los tiempos de depósito utilizados en obleas pulidas fueron multiplicados por 1.73 para obtener los tiempos requeridos para pasivar obleas texturizadas con KOH y NaOH. La temperatura del substrato (180°C) y el resto de las condiciones de depósito fueron las mismas, ver tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos texturizados por vía húmeda en PECVD MVS de LPICM.

Películas pasivadoras	SiH₄ (puro)	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	РН <sub>3</sub> (1%)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (seg.)	Espesor (nm)
		sccn	n					
(i) a-SiC:H	60	5	15	-	0.75	5	52	5
(i) a-Si:H	60	-	15	-	0.75	5	156	10
(n+) a-Si:H	5	-	-	15	0.75	3	779	17

Después de la pasivación con a-SiC:H/a-Si:H, se realizó un tratamiento térmico a todas las muestras, bajo flujo de N2 y H2 a 180°C, durante 30 minutos.

En la pasivación de los sustratos con texturizado con  $SF_6/O_2$ , se utilizó la estructura mostrada en la figura 4.3.



Figura 4.3. Estructura simétrica formada con la oblea de c-Si tipo P y las películas de a-Si:H a) pulida por ambos lados y b) texturizada por plasma.

En la tabla 4.6, se proporcionan las condiciones utilizadas para pasivar los sustratos tipo P. Dado que el tamaño de las estructuras formadas por el texturizado por plasma son pequeñas (<1µm), tanto los sustratos pulidos como los texturizados fueron pasivados conjuntamente y empleando los mismos tiempos de depósito y a una temperatura en el substrato de 180°C. De la misma forma que en los sustratos texturizados por vía húmeda, en este caso también se incluye una película de (i) a-SiC:H para evitar epitaxia en la interface con el c-Si.

Tabla 4.6 Condiciones de depósito para pasivar con a-Si:H sustratos sin texturizado y texturizados por plasma en PECVD MVS de LPICM.

Películas pasivadoras	SiH4 (puro)	<b>CH</b> 4	H <sub>2</sub>	PH3 (1%)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (seg.)	Espesor (nm)
		SCC1	n					
(i) a-SiC:H	60	5	15	-	0.75	5	30	2-3
(i) a-Si:H	60	-	15	-	0.75	5	90	6-7
(n+) a-Si:H	5	-	-	15	0.75	3	450	12
(p+) a-Si:H	-	-	-	-	-	-	-	12

## 4.4 Pasivación de c-Si utilizando condiciones de LPICM y realizados en PECVD MVS INAOE

Los siguientes depósitos se realizaron en el laboratorio de microelectrónica de INAOE utilizando el reactor PECVD MVS, y siguiendo las condiciones de LPICM para pasivar. Se emplearon obleas pulidas por ambos lados con las siguientes características:

- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (INAOE).
- ⇒ Obleas tipo N (Fz), orientación (100), resistividad de 1-5 ohmcm y 260-300 µm de espesor. Marca top-sil (LPICM).

Si bien, ambas obleas tienen la mismas características; la oblea INAOE es proporcionada por este instituto y la oblea LPICM, fue proporcionada por el Dr. Pere Roca i Cabarrocas de Ecole Polytecnique.

#### 4.4.1 Procedimiento de limpieza

El procedimiento de limpieza aplicado a las obleas fue siguiendo el procedimiento utilizado en LPICM.

- Grabado de óxido nativo con HF al 5% durante un tiempo de 30-35 segundos.
- Secado de la muestra con flujo de  $N_2$ , la muestra no se enjuaga con agua DI.

#### 4.4.2 Condiciones de depósito de a-Si:H

El porcentaje de dilución de silano utilizado en cada laboratorio es diferente, en el PECVD MVS-Ecole se ocupa SiH<sub>4</sub> al 100%, y en el PECVD MVS-INAOE se ocupa SiH<sub>4</sub> al 10%. Ambos equipos PEVCD MVS (de Ecole e INAOE), tienen las mismas dimensiones de cámara y porta sustrato.

En la tabla 4.7, se muestran las condiciones de depósito siguiendo las condiciones de pasivación de Ecole Polytechnique. Los parámetros como presión, potencia y tiempo, se mantuvieron igual a los valores empleados en los procesos de pasivación de LPICM.

Tabla 4.7. Condiciones de depósito para una oblea tipo N, en base a las condiciones de depósito del Ecole Polytechnique.

Peliculas pasivadoras	SiH₄ (10%)	CH <sub>4</sub>	РН <sub>3</sub> (1%)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (seg.)
		sccm				
(i) a-SiC:H	60	5	-	0.75	5	30
(i) a-Si:H	60	-	-	0.75	5	90
(n+) a-Si:H	50	-	15	0.75	3	450

Finalmente, en la tabla 4.8, muestran las condiciones para pasivar con a-Si:H combinando las condiciones de a-SiC:H de la tabla 4.6y las condiciones del mejor proceso de pasivación con a-Si:H en MVS-INAOE.

Tabla 4.8 Condiciones de pasivación para una oblea tipo n, con (i) a-SiC:H/(i) a-Si:H.

Películas pasivadoras	SiH₄ (10%)	CH <sub>4</sub>	$H_2$	PH3 (1%)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (seg.)
		sccr	n				
(i) a-SiC:H	60	5	-	-	0.75	5	30
(i) a-Si:H	15		-	-	0.55	3	900

# 4.5Caracterización de sustratos de c-Si pasivados con a-Si:H

#### 4.5.1 Medición de tiempo de vida efectivo

La calidad de las celdas solares basadas en silicio cristalino está determinada en buena medida por el tiempo de vida efectivo ( $\tau_{eff}$ ) de

los portadores fotogenerados, este tiempo de vida efectivo está conformado por la recombinación en volumen y, también, en las superficies de la oblea.

Por otro lado, el tiempo de vida puede variar en varios órdenes de magnitud desde aproximadamente 1 $\mu$ s a 1ms en materiales de celdas solares comunes y además puede variar cuando las obleas son procesadas a altas temperaturas o sujetas a ciertos tratamientos [4.9]. El valor más alto medido es de 32 ms para silicio sin dopar, y el más bajo es de 1 ns para silicio altamente dopado. Este parámetro es un indicador de la calidad del material; esta calidad depende, primeramente, de los métodos usados para purificar y crecer el silicio cristalino. La técnica de zona flotante (Fz) produce silicio de mejor calidad, mientras que el crecimiento Czochralski (Cz) y silicio multicristalino usualmente tienen tiempos de vida más cortos.

Existen aproximaciones para medir el tiempo de vida, dependiendo de la forma en que el exceso de portadores (electrones y huecos) es generado en el semiconductor. La técnica más extendida se basa en el estudio de transitorios de fotoconductancia, método propuesto originalmente por R. A. Sinton y A. Cuevas [4.10].

Esta técnica es un método de medición sin contactos, y se realiza en el equipo comercial WCT-120 de Sinton Instruments. En la medición, una densidad de portadores se genera a través de la oblea iluminándola con un pulso de luz, el cambio resultante de conductividad se mide sin contactos con una bobina inductiva y un puente RF contenida en la base del equipo. En la figura 4.4 se muestra una imagen del equipo, la oblea se coloca sobre el centro de la base para ser medida [4.11].



Figura 4.4. Equipo de medición de tiempos de vida utilizado para determinar la calidad de la pasivación de películas de a-Si:H sobre obleas c-Si.

El equipo realiza la medición utilizando dos modos de análisis:

- Medición en estado cuasi-estacionario QSSPC (Quasi-Steady State Photo-Conductance), en el que el flash de luz decae lo suficientemente lento como para que se equilibren la fotogeneración y recombinación de portadores a la vez que varía el nivel de iluminación [4.11].
- Medición entransiente PCD (Photo-Conductance Decay), en este caso el flash de luz es muy corto, de manera que los portadores fotogenerados se recombinan ya sin iluminación de la muestra [4.11].

Para medir tiempos de vida menores a  $200\mu$ s se recomienda usar el modo o QSSPC. Para muestras con tiempos de vida altos se usa el modo transiente.

Recordemos que el tiempo de vida efectivo refleja los procesos de recombinación tanto en el volumen de la oblea ( $\tau_b$ ) como en las superficies ( $\tau_s$ ), y puede definirse con la siguiente expresión [4.12, 4.13]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \tag{4.1}$$

Así pues, mediante el análisis de estructuras simétricas con pasivación idéntica en ambos lados de la oblea, se puede calcular a partir de  $\tau_{eff}$ , la velocidad de recombinación superficial (S<sub>eff</sub>). No obstante, para la determinación de S<sub>eff</sub>, necesitamos conocer el tiempo de vida en el volumen de la oblea de c-Si, pero en obleas de buena calidad la recombinación en el volumen suele ser despreciable, por lo que se supone que toda la recombinación ocurre en las superficies y que S<sub>eff</sub> es la misma en ambas superficies de la oblea. De esta manera, suponiendo un alto valor de tiempo de vida en el volumen de la oblea y usando la ecuación (4.2) para  $\tau_{eff}$ , donde W es el espesor de la oblea, y el factor 2 corresponde a las dos lados de la oblea. El valor de  $\tau_{eff}$  da una buena estimación de la velocidad de recombinación superficial.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{W} \tag{4.2}$$

Finalmente, despreciando el primer término que representa el tiempo de vida en el volumen, el tiempo de vida efectiva resulta limitado por la recombinación superficial. En esta situación, puede estimarse un límite superior para la velocidad de recombinación superficial con la expresión 4.3 [4.11]:

$$S_{eff} \le \frac{W}{2\tau_{eff}} \tag{4.3}$$

#### 4.5.2Método de medición QSSPC

Al utilizar esta aproximación, la oblea de silicio es expuesta a un pulso de luz que decae exponencialmente con una constante de tiempo considerablemente más grande que el proceso de decaimiento de los portadores en exceso. Puesto que el pulso de luz varía lentamente en el tiempo, podemos suponer que el exceso de portadores está siempre en estado estacionario o muy cerca de él, lo que indica que la generación y recombinación están balanceadas. La densidad de portadores en exceso,  $\Delta n$ , se puede obtener a partir de la medición de la conductividad de hoja como función del tiempo, mediante un acoplo inductivo a la muestra por una bobina RF como se muestra en la figura 4.5.



Figura 4.5. Esquema de un sistema de fotoconductancia de acoplo inductivo para medir tiempos de vida.

Entonces, a cada momento en el tiempo corresponde un nivel de inyección ligeramente diferente. La medida de la conductividad de hoja puede ser usada para calcular  $\Delta n$  utilizando modelos existentes

para movilidades de portadores como función del dopaje y del nivel de inyección. La fotoconductancia que mide el instrumento Sinton es el inverso del cambio en la resistencia por cuadro de la muestra iluminada [4.11].

La intensidad del flash de luz es medido simultáneamente con un fotodiodo calibrado en función del tiempo y es convertido en una tasa de generación, G, de pares electrón-hueco en la muestra. Esto requiere el conocimiento de una "constante óptica" que representa la estimación de la cantidad de luz incidente que absorbe la muestra. El valor de la constante óptica se puede estimar usando modelos ópticos basados en valores conocidos de los coeficientes de absorción y los índices de refracción de la oblea de silicio y películas superficiales.

Con la tasa de generación conocida y la densidad de portadores en exceso determinada, el tiempo de vida efectivo puede ser calculado a partir de la condición en estado estable:

$$\Delta n = G \tau_{eff} \qquad (4.4)$$

#### 4.5.3Método de medición transiente PCD

El método transiente PCD no requiere de un valor de constante óptica como el QSSPC, sin embargo, este análisis solo es apropiado para la evaluación de tiempos de vida de portadores fotogenerados apreciablemente más grandes que la duración del flash de luz. En este modo, la muestra es expuesta a un pulso de luz más corto que el que se utiliza en QSSPC, típicamente de alrededor de 10-20 µs. Después de que la muestra ha sido iluminada y suponiendo que los portadores tienen una redistribución uniforme a través de la oblea, el decaimiento de la conductividad de hoja puede ser observada como función del tiempo y la conversión de ésta en una densidad de pág. 75 portadores en exceso  $\Delta n$  es de la misma manera que en el análisis QSSPC. Finalmente, el tiempo de vida efectivo de los portadores para diferentes densidades de portadores se determina tomando la derivada de la conductividad con respecto al tiempo y es calculada por medio de la expresión 4.5:

$$\tau_{eff} = \frac{-\Delta n}{d\Delta n/dt} \quad (4.5)$$

De hecho, estos dos casos representan extremos del caso generalizado, en los que puede haber dos condiciones de generación y no en estado estacionario. Como ha señalado Nagel et al. [4.14], la vida útil puede entonces escribirse como en la expresión 4.6:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d\Delta n}{dt}} \quad (4.6)$$

La expresión 4.6 se reduce a la expresión transitoria (4.5) cuando G = 0, y para el caso QSSPC cuando  $d\Delta n/dt = 0$ .

### Referencias del capítulo 4

[4.1] W. R. Fahrner. Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. Springer, Berlin, 2013, pp 25.

[4.2] Applied Materials. AMP-3300 LF-PECVD. Manual de referencia para el operador.

[4.3] H. Fujiwara and M. Kondo. Real-time monitoring and process control in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells by spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy. Applied Physics Letters, V. 86, 2005, p 032112.

[4.4] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, L. Fesquet, C. Monachon, A. Hessler-Wyser and C. Ballif. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions. Physica Status Solidi (A), V. 207, 2010, pp 651-656.

[4.5] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, A. R. oseler. Wetchemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces. Applied Surface Science V. 235, 2004, pp 322 – 339.

[4.6] H. Angermann, W. Henrion, M.Rebien, Solid State Phenomena. Electronic Properties of Wet-Chemically Prepared Oxide Layers. Vol. 76, 77, 2001, pp 181-184.

[4.7] G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan. Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials. 1995, pp. 4-5.

[4.8] PECVD MVS System, Protocolo de especificaciones.

[4.9] Andrés Cuevas, Daniel Macdonald. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. Solar Energy, V. 76, 2004, pp 255–262.

[4.10] R. a. Sinton and A. Cuevas. Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. Appl. Phys. Lett. 17, V. 69, 1996, p. 2510.

[4.11] Sinton Life Tester WCT-120, Manual de Usuario.

[4.12] J. Brody, A. Rohatgi, A. Ristow. Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination. Solar Energy Mater. Solar Cells V. 77, 2003, pp 293-301

[4.13] A.G. Aberle. Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced SurfacePassivation and Analysis Centre for Photovoltaic. Engineering,University of New South Wales, Sydney, Australia, 1999.

[4.14] Sinton, R A, Cuevas, A and Stuckings, M. Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. Washington, D.C., Proc. 25th, Photovoltaic Specialists Conference, 1996, pp. 457-460.

## 5.1 Resultados de texturizado por plasma de sustratos de c-Si

Como se describió en la sección 3, para texturizar los sustratos de c-Si, se utilizó plasma basado en la mezcla  $SF_6/O_2$  empleando un sistema RIE. En los plasmas  $SF_6/O_2$  el  $SF_6$  produce radicales de flúor,  $F^*$ , que graba químicamente el silicio, formando el producto volátil  $SiF_4$ . Y la adición de  $O_2$  en la mezcla de gases, crea el compuesto  $SiO_xF_y$  que actúa como una película pasivadora que a su vez es removida por los iones de  $SF_x^+$  producidos por el  $SF_6$  formándose el producto volátil  $SO_xF_y$  [5.1]. Así, por medio de la optimización de las condiciones del plasma para texturizar el c-Si se busca producir estructuras tipo piramidales. La tabla 5.1, muestra resultados de reflectancia medidos en muestras texturizadas a diferentes presiones de trabajo. El tiempo de exposición al plasma fue fijado en 20 minutos, la potencia en 100W, el flujo de  $SF_6$  en 30 sccm y de  $O_2$  en 10 sccm. La temperatura del agua que utiliza el chiller para enfriar el electrodo inferior, se mantuvo constante en 3°C.

Tabla 5.1 Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de  $SF_6/O_2$  variando la presión en la cámara.

Número de proceso	Flujo SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Temperatura (°C)	Reflectancia promedio (%)
1.	30/10	100	75	3°C	16.7
2.	30/10	100	60	3°C	13.92
3.	30/10	100	40	3°C	8.08
4.	30/10	100	30	3°C	5.27
5.	30/10	100	20	3°C	4.72
6.	30/10	100	10	3°C	3.61

La figura 5.1 muestra los resultados de reflectancia difusa (R), en un rango de 400 a 700nm, medidos en las muestras texturizadas. La presión de la cámara fue variada de 75 mTorr a 10 mTorr. Como se observa, la reflectancia promedio, R, del proceso 1 (75m Torr) es del 16.7%, la cual de hecho es de las muestras menos texturizadas. El proceso número 3 (40 mTorr) tiene una R promedio de 8%, y el proceso 6 (10 mTorr) tiene una R promedio de 3.6%. Conforme la presión de la cámara disminuye de 75 mTorr a 10 m Torr, el texturizado es optimizado, y la R promedio es más baja.



Figura 5.1. Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para diferentes superficies de c-Si texturizadas por plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, variando la presión en la cámara.

A una presión de 10 mTorr, el texturizado de la superficie de c-Si es significativamente mejor, lo cual podríamos relacionar a un proceso de bombardeo iónico mayor [5.2]. A baja presión, el camino libre medio de los electrones es más largo y consecuentemente las pág. 80 colisiones entre electrones y moléculas se reduce [5.2]. Así mismo, la energía del electrón incrementa, con el fin de aumentar la probabilidad de ionización y sostener el plasma a pesar de la baja tasa de colisiones. Por lo tanto, a bajas presiones, el aumento de la energía en iones y electrones impulsa el mecanismo de daño físico, dominando así, el bombardeo iónico [5.2].

En la figura 5.2, presentamos imágenes SEM en donde se muestran los procesos más efectivos, en los cuales podemos observar que las superficies tienen un texturizado uniforme. Por otra parte, al amplificar las imágenes, se puede observar la formación de estructuras parecidas a las pirámides obtenidas con el texturizado húmedo, además de obtenerse con ellas, bajos valores de reflectancia.



Figura 5.2. Imágenes SEM de procesos de texturizado por plasma de  $SF_6/O_2$  a diferentes presiones en la cámara.

La figura 5.3, muestran imágenes tridimensionales de los procesos de texturizado 1, 3, 4 y 5, en un área de  $10x10 \ \mu m^2$  que fueron tomadas con AFM. Del análisis, se extrajo la rugosidad promedio de las estructuras formadas. El proceso 1 tuvo una rugosidad promedio de 41nm, el proceso 3 tuvo 61nm, el proceso 4 tuvo 95nm y el proceso 6

tuvo 146 nm. Se observa que hay una relación entre la rugosidad y R, y que a mayor rugosidad la reflectancia difusa es menor.



Figura 5.3. Imágenes tridimensionales obtenidas con AFM de las superficies de c-Si texturizadas con plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> a diferentes presiones en la cámara.

Los resultados de variar la potencia, se muestran en la tabla 5.2, en donde se muestra en la última columna de la tabla, la reflectancia promedio medida en cada muestra. El tiempo de exposición al plasma fue fijado en 20 minutos, una razón de flujo de  $SF_6/O_2 = 3$  y una temperatura constante en el chiller de 3°C. Y cómo se comentó en el apartado 3.2, una presión de trabajo más baja (5 mTorr), debido a algunos ajustes en el sistema RIE.

Número de proceso	Flujo SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Temperatura (°C)	Reflectancia promedio (%)
7.	30/10	125	5	3°C	21.8
8.	30/10	100	5	3°C	13.8
9.	30/10	75	5	3°C	6.4
10.	30/10	50	5	3°C	5.6

Tabla 5.2 Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de  $SF_6/O_2$  variando la potencia RF.

Observamos en la tabla 5.2 que la potencia se varió de 125 watts a 50 watts y puede verse que la reflectancia promedio, R tiende a disminuir conforme la potencia decrece, dando mejor resultado de reflectancia entre 50 y 75 Watts. La figura 5.4 muestra las curvas de reflectancia difusa en el rango de 400 a 700 nm para estos valores de potencia.



Figura 5.4. Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para las diferentes superficies de c-Si textuizadas por plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, variando la potencia RF.

La potencia controla la cantidad de ionización que ocurre para una presión y una razón de flujo determinada. Típicamente, conforme incrementa la potencia, incrementa la cantidad de iones creados debido a un mayor número de colisiones [5.3, 5.4]. Esto aumenta la naturaleza química del grabado y su velocidad, además reduce el efecto de pasivación [5.3]. El hecho que tengamos mejores resultados a menor potencia podemos asociarlo a la baja presión (5mTorr) con la que se realizaron los texturizados, lo que implica mecanismo físico dominante, es decir un mayor bombardeo iónico. Una mayor potencia probablemente resultaría en un sobre grabado de las estructuras.

Otro parámetro variado fue la razón de flujo  $SF_6/O_2$ , en la tabla 5.3 se muestran los cambios que realizaron en cuanto a la razón de flujo y los resultados de la reflectancia promedio para cada proceso. Los demás parámetros como potencia, presión y temperatura se mantuvieron constantes como lo muestra la tabla 5.3. Y en la figura 5.5 se muestran las curvas correspondientes a la reflectancia difusa medida en cada uno de estos texturizados.

Número de proceso	Flujo SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Temperatura (°C)	Reflectancia pormedio (%)
11.	35/10	75	5	3 °C	2.9
12.	32.5/10	75	5	3 °C	7.2
13.	30/10	75	5	3 °C	6.4
14.	27.5/10	75	5	3 °C	9.7

Tabla 5.3 Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de  $SF_6/O_2$  variando la razón de flujo.





El flujo de SF<sub>6</sub> influye principalmente en la velocidad de grabado, y el flujo de  $O_2$  controla la película pasivadora en la superficie [5.5], por lo que existe un óptimo de flujo de SF<sub>6</sub> para determinadas condiciones de grabado. De los resultados, determinamos que una razón 3.5/1 de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> es la mejor opción porque nos da como resultado el valor de reflectancia promedio más bajo (2.9%), comparado con las otras tres razones de flujo propuestas.

Finalmente, en la tabla 5,4 se muestran las condiciones óptimas establecidas para un texturizado de baja reflectancia pero a diferentes temperaturas en el electrodo, desde 19°C hasta 2.5°C.

Tabla 5.4. Resultados de reflectancia difusa promedio en texturizados por plasma de  $SF_6/O_2$  variando la temperatura del sistema de enfriamiento.

Número de	Flujo $SF_6/O_2$	Potencia (Watts)	Presión (mTorrs)	Temperatura (°C)	Reflectancia promedio	Sq (nm)
proceso	(seem)				(70)	
T1	35/10	75	5	19	28.2	59
T2	35/10	75	5	17	27.2	43
T3	35/10	75	5	15	27	39
T4	35/10	75	5	13	25.8	29
Т5	35/10	75	5	11	11.4	46
T6	35/10	75	5	9	10	49
T7	35/10	75	5	7	9.5	73
T8	35/10	75	5	5	3.3	45
Т9	35/10	75	5	2.5	2.9	43

En la tabla 5.4 observamos que la reflectancia promedio tiende a disminuir conforme la temperatura en el electrodo es menor, lo cual es mostrado en figura 5.7 donde se muestran las curvas de reflectancia difusa medida para cada muestra en un rango de 400nm a 700nm.

Se sabe que en un proceso de grabado por RIE, la temperatura de las obleas de c-Si depende de la densidad y energía de los iones, y también de la temperatura del electrodo inferior donde es colocada [5.6]. Además, el bombardeo iónico y las reacciones químicas en la superficie de la oblea (reacciones exotérmicas) presentes durante el texturizado, incrementa su temperatura [5.7]. De los resultados obtenidos en este trabajo, se ha encontrado que una baja temperatura, mejoramos significativamente el texturizado por plasma.



Figura 5.7. Reflectancia difusa en función de la longitud de onda para las diferentes superficies de c-Si texturizadas por plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, variando la temperatura del sistema de enfriamiento.

De las imágenes tridimensionales de la superficie de cada muestra que se obtuvo por AFM, figura 5.8, observamos que la temperatura del sustrato tiene un efecto marcado sobre el texturizado, que afecta no solo el perfil y la morfología de la superficie sino también su uniformidad, influyendo por tanto en la reflectancia de la luz. Las estructuras están mejor definidas y con tipo piramidal a menor temperatura. Aunque los valores de rugosidad rms medidos en las muestran incluidos en la tabla 5.4, no muestran una relación clara entre la reflectancia promedio medida y la rugosidad rms.





En la figura 5.9 se muestran imágenes SEM de los nueve procesos en los que podemos ver con mayor detalle el texturizado superficial a diferentes temperaturas. Corroboramos que los procesos realizados a menor temperatura muestran una superficie altamente texturizada y más uniforme.



Figura 5.9. Imágenes SEM de las superficies de c-Si texturizadas con plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> variando la temperatura del sistema de enfriamiento.

Las micromáscaras que originan el texturizado son creadas por la capa pasivadora de  $SiO_xF_y$ , al no ser completamente removida de la superficie [5.4], y cuando la oblea de c-Si es calentada a temperatura ambiente, estas micromáscaras de  $SiO_xF_y$  se vuelven volátiles y abandonan la muestra [5.4, 5.8] reduciendo el texturizado. Es por eso

que a temperaturas más frías en el substrato, el proceso de pasivación de la superficie de c-Si es mejorado y proveen un incremento en el texturizado y una baja reflectancia.

Como se observa, la temperatura de la oblea de c-Si es una variable importante en el proceso de texturizado, y consecuentemente su control es importante para efectos de producir texturizados uniformes y eficientes en la superficie de la oblea de c-Si.

En la figura 5.10 se muestra una imagen SEM amplificada, donde observamos que las estructuras tienen forma piramidal, similar a las obtenidas por medio del texturizado húmedo.



Figura 5.10. Imagen SEM de obleas de c-Si texturizadas por plasma de  $SF_6/O_2$  a temperatura de 2.5°C.

El tamaño de la base de la pirámide es de alrededor de 600 nm con 260nm de altura. El ángulo medido entre una de las paredes de estas pirámides y el plano (100) está en el rango de 46 a 50°. En comparación, el tamaño de las pirámides obtenidas con soluciones de KOH están en el rango de 10µm de altura y el ángulo de una de las paredes de las pirámides y el plano (100) es de 54.7°. El tamaño reducido de las pirámides obtenidas por el texturizado por plasma, pág. 90 contribuyen a la reducción de la reflectancia difusa promedio (2.9%) cuando es comparado con las obleas texturizadas por soluciones de KOH (o NaOH), con una reflectancia difusa en el rango de 12-14% [5.9].La figura 5.11 muestra fotografías de las obleas de c-Si texturizadas a diferentes temperaturas, de 19°C a 2.5°C. Las muestras texturizadas en el rango de 19°C-13°C tiene un color gris claro, mientras que las muestras texturizadas por debajo de los 11°C tienen un color más oscuro. La oblea texturizada a 2.5°C es de hecho, la que tiene un color completamente negro, lo cual es resultado de una reflectancia difusa muy baja y un alto texturizado superficial.





En la figura 5.12 observamos imágenes SEM de diferentes trabajos reportados sobre texturizado por plasma, pero como se observa, las estructuras obtenidas son como pasto, como agujas o tipo esponjas y la reflectancia promedio no disminuye de 8%. Además, también

podemos observar las estructuras piramidales resultado del texturizado húmedo con soluciones alcalinas en las que se reportan reflectancias promedio del 12%. Así pues, dentro de las contribuciones más importantes de nuestro estudio de texturizado comparado con otros trabajos es la baja reflectancia (<3%) y la forma tipo piramidal de las estructuras. Así como el estudio del efecto de la temperatura en la forma del texturizado, puesto que los trabajos sobre texturizado por plasma que se han reportado, son realizados a temperatura ambiente y no toman en cuenta este parámetro para la optimización de sus procesos.



Figura 5.12. Comparación del texturizado por plasma realizado en INAOE con texturizados por plasma reportados en otras investigaciones.

### 5.2 Resultados de pasivación de sustratos de c-Si con a-Si:H

En la sección 4 se explicó que las películas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), se depositaron usando la técnica PECVD a partir del gas de silano (SiH<sub>4</sub>) diluido en hidrógeno (H<sub>2</sub>).

Esta mezcla gaseosa es disociada por acción del plasma de radiofrecuencia (RF). Este plasma es establecido entre los dos electrodos metálicos paralelos y confiere a las moléculas de SiH<sub>4</sub> la energía suficiente para que se disocien dando lugar a radicales SiH<sub>x</sub> e iones libres. Las especies químicas reaccionan sobre la superficie del sustrato dando lugar al depósito de una película delgada de a-Si:H. El hidrógeno presente en la reacción se incorpora también en parte a la película depositada y su efecto es beneficioso para las propiedades eléctricas del material ya que satura enlaces incompletos de silicio amorfo [5.10].

A continuación se presentan los resultados de las pasivaciones realizadas a sustratos de c-Si con películas de a-Si:H, empleando tres reactores diferentes de PECVD: AMP 3300, MVS Systems de INAOE y MVS Systems de LPICM.

La tabla 5.5 muestra los tiempos de vida medidos en obleas de c-Si Cz, y pasivadas con a-Si:H en el PECVD AMP 3300. A estos experimentos no se les realizó tratamiento térmico post depósito, porque aún no se había considerado esa alternativa.
Parámetros		N° de Proceso			
	1	2	3	4	
Presión (mTorr)	600	1000	1500	1000	
Potencia (W)	300	300	300	300	
H <sub>2</sub> (sccm)	-	1100	1100	1100	
SiH <sub>4</sub> (sccm)	1000	1000	1000	1000	
Temperatura (°C)	200	200	200	300	
Tiempo (minutos)	20	20	20	20	
$\tau_{\rm eff}$ (µs)	5	84	61	53	

Tabla 5.5. Resultados de pasivación de obleas de c-Si con a-Si:H en PECVD AMP 3300.

De la tabla anterior, se observa que el proceso número 2 fue con el que mejor resultados se obtuvo con  $\tau_{eff}$  de 84 µs. Por lo cual se decidió tomar como punto de partida para mejorarlo. A los siguientes depósitos se les realizó tres tratamientos térmicos de 30 minutos a temperaturas de 150°C, 175°C y 200°C. Las condiciones de depósitos son mostradas en la tabla 5.6.

Tabla 5.6Resultados de pasivación de obleas de c-Si con a-Si:H partiendo de las condiciones del proceso 2.

Parámetros		N° de Proceso				
		2A	2B	2C	2D	
Presión (n	1000	1200	1000	1000		
Potencia (	W)	300	300	200	350	
H <sub>2</sub> (sccm)		1100	1100	1100	1100	
SiH <sub>4</sub> (sccm)		1000	1000	1000	1000	
Temperatura (°C)		200	200	200	200	
Tiempo (minutos)		20	20	20	20	
Sin tratamiento térmico		40	55	34	72	
$ au_{ m eff}$ ( $\mu$ s)	Tratamiento a 150°C	62	81	61	109	
	Tratamiento a 175°C	67	85	86	102	
	Tratamiento a 200°C	65	93	90	96	

Las variaciones al proceso 2 fueron en potencia y presión, y el mejor tiempo de vida se obtuvo con el proceso 2D,  $\tau_{eff}$  de 72 µs sin tratamiento térmico y  $\tau_{eff}$  de 109 µs después del tratamiento a 150°C. A pesar de que los tratamientos térmicos mejoraron un poco la pasivación, los tiempos de vida obtenidos aún están por debajo del objetivo.

## Selección del proceso de limpieza.

Como se describió en la sección 4.2, se propuso realizar algunos procedimientos de limpieza alternativos al estándar RCA, con el objetivo de evitar daños no deseados en las superficies de c-Si durante los procesos de limpieza.

El estudio se realizó mediante la medición del tiempo de vida de los portadores minoritarios en obleas pasivadas con idénticas películas de a-Si:H en ambos lados de la muestra, pero limpiadas con diferentes procedimientos.

Las oblea en las que se removió el óxido con solución HF al 1%, tuvieron mayor tiempo de vida que las obleas en las que se ocupó HF al 0.5%. Sin embargo, el mejor resultado se obtuvo usando el procedimiento 3, con un  $\tau_{\rm eff}$  de 547 µs, como puede observarse en los valores de  $\tau_{\rm eff}$  de la tabla 5.7.

Gracias al efecto de los tratamientos térmicos, la pasivación tuvo una mejoría importante, lo que logra verse con la disminución de la velocidad de recombinación superficial. El efecto del tratamiento térmico es principalmente la difusión del hidrógeno desde la superficie de la película de a-Si:H hacia el volumen, lo que probablemente modifica parcialmente la red de la película y contribuye a mejorar la pasivación de la interface a-Si:H/c-Si [5.11].

Parámetros		Proc.1 RCA/1% HF	Proc. 2 RCA/0.5% HF	Proc. 3 oxi. DI/ 1% HF	Proc. 4 oxi. DI/ 0.5% HF
Presión (1	mTorr)	1000	1000	1000	1000
Potencia	(W)	350	350	350	350
H <sub>2</sub> (sccm)		1100	1100	1100	1100
SiH <sub>4</sub> (scci	m)	1000	1000	1000	1000
Temperat	tura (°C)	200	200	200	200
Tiempo (1	ninutos)	20	20	20	20
	Sin tratamiento térmico	81	69	99	62
$ au_{ m eff}(\mu s)$	Tratamiento a 150°C	132	118	161	142
	Tratamiento a 175°C	281	245	329	251
	Tratamiento a 200°C	448	383	547	342
S <sub>eff</sub> (ms <sup>-1</sup> )	Tratamiento a 150°C	189	211	155	176
	Tratamiento a 175°C	88	102	75	99
	Tratamiento a 200°C	55	65	45	73

Tabla 5.7. Resultados de pasivación utilizando las condiciones del

proceso 2 pero con limpiezas diferentes para cada muestra.

Este resultado representa el mejor proceso de pasivación, utilizando el sistema PECVD AMP 3300, pese a que la misma cámara es utilizada tanto para depositar películas intrínsecas como dopadas, debido a que es un reactor monocámara. Cabe aclarar que en ese momento no se pudo continuar con la optimización del proceso, debido a la llegada del nuevo reactor PECVD de MVS Systems y la transferencia de los cilindros a dicho sistema.

La tabla 5.8 muestra los resultados de los tiempos de vida y de la recombinación superficial medidos en las obleas pasivadas con a-Si:H en el reactor MVS Systems de INAOE. Los parámetros variados fueron la potencia RF, presión, flujo de SiH<sub>4</sub> y tiempo de depósito.

N° de proces o	Presión (mTorrs)	Densidad de Potencia mW/cm <sup>2</sup>	Flujo de SiH₄ (sccm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	τ <sub>eff</sub> (ms)	
		Variació	n de poter	ncia RF			
1.	550	10	10	220	13	0.088	
2.	550	30	10	220	13	0.014	
3.	550	50	10	220	13	0.002	
		Variación d	e presión d	le depósito			
4.	300	10	10	220	13	0.024	
5.	800	10	10	220	13	0.080	
Variación de flujo de SiH4							
6.	550	10	15	220	13	0.438	
7.	550	10	20	220	13	0.427	
8.	550	10	25	220	13	0.066	
9.	550	10	30	220	13	0.211	
	Variación de tiempo de depósito						
10.	550	10	15	220	5	0.137	
11.	550	10	15	220	10	1.156	
12.	550	10	15	220	15	1.725	
13.	550	10	15	220	20	0.209	
14.	550	10	15	220	25	0.238	

Tabla 5.8 Condiciones y resultados de pasivación de c-Si con a-Si:H en PECVD MVS Systems de INAOE.

Primero, se exploró la dependencia del  $\tau_{eff}$  de la potencia RF utilizada para el depósito de las películas de a-Si:H. Un incremento en la potencia de excitación del plasma influye en la velocidad de depósito, así como también promueve la transición de silicio amorfo a cristalino o nanocristalino [5.11].

La potencia RF para un reactor acoplado capacitivamente típicamente se maneja en un rango de 10-100 mW/cm<sup>2</sup>, por debajo de 10 mW/cm<sup>2</sup> es difícil mantener el plasma, y por arriba de los 100 mW/cm<sup>2</sup>, las reacciones en el gas pueden crear polvo de silicio que contamina el crecimiento de la película [5.12]. De acuerdo a los trabajos publicados sobre las condiciones de crecimiento de a-Si:H, una densidad de potencia de 10 mW/cm<sup>2</sup> se considera en un régimen pág. 97 bajo, 20 mW/cm<sup>2</sup> está dentro de un régimen medio, y una densidad de  $100 \text{ mW/cm}^2$  está en un régimen superior [5.12].



Figura 5.13. Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando la potencia RF.

En nuestro caso, la mejor condición de potencia RF fue 3W que corresponde a una densidad de potencia de 10 mW/cm<sup>2</sup>, alcanzando un  $\tau_{eff} \approx 88 \ \mu s$  (proceso 1); como puede apreciarse en la figura 5.13, que presenta las curvas de tiempo de vida efectivo de los portadores minoritarios en función de la densidad de portadores en exceso.

Manteniendo una potencia RF de 3 W, el cambio en presión (300, 550 y 800 mTorrs) es mostrado en la figura 5.14. Se determinó que el mejor resultado fue a 550 mTorr, con un  $\tau_{eff}$  de 88 µs.



Figura 5.14. Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando la presión de depósito.

El rango de presión que usualmente se maneja es entre 0.05 y 1 Torr. El manejo de una presión baja es recomendable para obtener uniformidad en la película depositada. Conforme incrementamos la presión aunque se incrementa la velocidad de depósito, también nos acercamos al régimen de depósito de  $\mu$ c-Si y si la presión de depósito es muy alta, también puede producirse la formación de polvo de silano; ambos efectos no son deseados para una buena calidad de a-Si [5.12]. Por lo que una presión de depósito de 550 mTorrs, resulta conveniente y nos sitúa en una régimen medio en el rango de presiones típicamente utilizadas. Parámetros como la razón de flujo y la presión, determina el tiempo de permanencia de las especies reactivas, lo que influye en la velocidad de depósito para una potencia RF dada [5.13]. Aunque se prefiere condiciones que permitan bajos flujos de los gases utilizados, para disminuir los costos de SiH<sub>4</sub>.

Una vez fijada la presión de trabajo en 550 mTorrs, se optimizó el flujo de SiH<sub>4</sub>, variando de 10 a 30 sccm y manteniendo una potencia RF en 3W. Los resultados son mostrados en la figura 5.15, en la cual se presenta la dependencia medida del  $\tau_{eff}$  con respecto a la densidad de portadores en exceso ( $\Delta n$ ) para los diferentes flujos de SiH<sub>4</sub>. En valor más alto para  $\tau_{eff}$  fue obtenido con el proceso 6 (SiH<sub>4</sub>=15sccm) y es de 438 µs.



Figura 5.15. Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando el flujo e SiH<sub>4</sub>.

El último parámetro variado fue el tiempo de depósito (de 5 a 25minutos), manteniendo la presión de la cámara en 550 mTorr, la potencia RF en 3 W y el flujo de SiH<sub>4</sub> en 15 sccm. La figura 5.16 muestra los resultados de los tiempos de vida medidos para los procesos 10, 11, 12, 13 y 14 de la tabla 5.8, en donde se muestra que el mejor resultado (1.7 ms)se obtuvo en la oblea de c-Si pasivada con a-Si:H depositado por 15 minutos.





Figura 5.16. Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios de pasivaciones variando el tiempo de depósito.

En la gráfica de la figura 5.17, presentamos los tiempos de vida efectivo para los diferentes espesores de a-Si:H medidos en las muestra pasivadas con diferentes tiempos de depósito.



Figura 5.17. Tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios en función del espesor de la película de a-Si:H intrínseca.

Particularmente destacan dos valores de tiempos de vida: 1.15 ms que corresponde al proceso 11 con 30 nm de espesor (10 minutos de depósito) y el proceso 12 con 1.72 ms y 45 nm de espesor (15 minutos de depósito); entre este lapso de tiempo, tenemos el proceso 6 con un tiempo de depósito de 13 minutos y un espesor cercano a 40 nm, pero con un tiempo de vida efectivo de 0.438 ms. Es posible que de alguna manera, las características de la superficie de las obleas del proceso 11 y 12 hayan sido diferentes a las obleas de los otros procesos, lo que contribuyó a que la pasivación en estos casos, haya sido muy buena. Probablemente, el crecimiento de una epitaxia en la interface a-Si:H/c-Si sea el factor que está limitando el tiempo de vida en

nuestros procesos de pasivación, lo que nos lleva a pensar que en los procesos 11 y 12, este efecto fue evitado.

Se ha reportado que bajo ciertas condiciones de depósito de a-Si:H, puede ocurrir un crecimiento epitaxial no deseada, en la superficie del c-Si, sobre todo en obleas con orientación (100) [5.14]. Este efecto ha sido reportado cuando se emplean condiciones de depósito cercanas a las condiciones de depósito de  $\mu$ c-Si; por ejemplo, cuando el silano es altamente diluido en hidrógeno y en un rango de temperaturas de 150 a 350°C [5.15, 5.16]. Esta capa epitaxial se caracteriza por ser de mala calidad, usualmente no es cristalina sino que muestra una mezcla de fases.

La temperatura de depósito que hemos venido manejando es de 220°C, y lo más importante, la dilución de silano es del 10%, por lo que existe una alta probabilidad de que un crecimiento epitaxial ocurra. Debido a la mala calidad de esta epitaxia, se reduce el tiempo de vida efectivo. En lo que concierne a las celdas solares de heterounión, varias investigaciones confirman que la interface a-Si:H/c-Si debe ser abrupta [5.17], por lo que un crecimiento expitaxial sobre la oblea de c-Si no serviría como una interface abrupta [5.11].

Desafortunadamente, los valores reportados para los procesos 11 y 12 no pudieron ser reproducidos, debido probablemente a contaminación en la cámara de depósito.

Por otra parte, los resultados obtenidos de las pasivaciones realizadas en LPICM de Ecole Polytechnique aportaron un nuevo enfoque y contribuyeron a mejorar nuestros resultados.

En la tabla 5.9 se muestran los resultados de las pasivaciones de c-Si hechas en LPICM. La tabla incluye los tiempos de vida medidos en cada muestra antes de la pasivación, después de ser pasivados con aSiC:H/a-Si:H, y después de un tratamiento térmico post pasivación (bajo flujo de N2 y H2 a 180°C, durante 30 minutos). Además, como se describió en la sección 4.3, se incluyó una oblea sin texturizar, pulida por ambos lados, Fz, marca top-sil que fue proporcionada por LPICM para ser la referencia y garantizar el proceso de pasivación que LPICM realiza.

Sustratos tipo N	Cz pulida INAOE	Fz pulida INAOE	Cz KOH INAOE	Fz KOH INAOE	Cz NaOH INAOE	Fz NaOH INAOE	Referencia Fz LPICM
T <sub>eff</sub> (μs) sin pasivar	0.031	0.001	0.006	0.002	0.010	0.002	0.001
T <sub>eff</sub> (ms) pasivadas	0.430	3.54	0.137	1.85	0.424	2.28	9.83
T <sub>eff</sub> (ms) con annealing	0.424	3.15	0.128	1.53	0.448	2.22	-

Tabla 5.9. Tiempo de vida efectivo en sustratos de c-Si sin pasivar, pasivados con a-Si:H, en PECVD MVS Systems de LPICM.

Como observamos en la tabla 5.9, los tiempos de vida medidos en obleas sin pasivación, no superaron los 35  $\mu$ s. La figura 5.17 muestra las curvas del tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios para obleas con y sin texturizado (KOH, NaOH), pasivadas con a-SiC:H/a-Si:H.

En la figura 5.18, se observa que la calidad de pasivación es muy buena dado los 9.8 ms de tiempo de vida efectivo que se midió en la oblea de referencia Fz de LPICM (top-sil). Sin embargo, a pesar de que nuestra oblea sin texturizar Fz también es marca top-sil y de las mismas características que la referencia de LPICM, solo se alcanzaron 3.5ms.



Figura 5.18. Tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios en obleas de c-Si sin texturizado y texturizadas por KOH o NaOH, pasivadas con a-SiC:H/a-Si:H.

Por otro lado, también se aprecia que el tiempo de vida efectivo de los portadores minoritarios depende no solo de la calidad de pasivación superficial sino del tipo de sustrato Cz o Fz. La técnica de zona flotante (Fz) produce silicio de mejor calidad que el crecimiento Czochralski, esto se relaciona a las impurezas residuales de carbono y oxígeno que aparecen al crecer el cristal. Las concentraciones de carbón y oxígeno son mucho mayores en los cristales crecidos mediante la técnica de Czochralski que mediante la técnica de zona flotante, debido a la disolución del crisol de sílice (que proporciona oxígeno) y a la contaminación del fundido con carbono procedente del

soporte de grafito. De ahí que en los resultados de tiempo de vida, con las obleas Fz fueron mucho mayores que en obleas Cz, tanto texturizadas como no texturizadas.

En cuanto a los resultados del tratamiento térmico post pasivación, de la tabla 5.9, se puede observar que no tuvo efecto significativo sobre el tiempo de vida de los sustratos pasivados.

La tabla 5.10 muestra los resultados de pasivación en obleas tipo P, sin texturizado y texturizadas por plasma  $SF_6/O_2$  y se compara con los valores obtenidos en obleas tipo N sin texturizado y texturizada por KOH. De igual manera se incluye el tiempo de vida medido es las muestras antes de ser pasivadas.

Tabla 5.10. Tiempo de vida efectivo en sustratos sin pasivar, y pasivados con a-SiC:H/a-Si:H.

	Cz (P) Pulida INAOE	Cz (N) Pulida INAOE	Cz (P) SF6/O2 INAOE	Cz (N) KOH INAOE
T <sub>eff</sub> (ms) s/pasivar	0.002	0.031	0.002	0.006
T <sub>eff</sub> (ms) pasivadas	0.435	0.430	0.123	0.137

De los resultados, se decidió no realizar annealing, puesto que los tiempos de vida no fueron tan altos, y debido a que para fabricar celdas HIT es recomendable tener al menos al menos 500  $\mu$ s de tiempo de vida efectivo después de haber sido pasivados.

En la figura 5.19, se muestran las curvas de tiempo de vida efectivo en función de la densidad de portadores minoritarios para obleas Cz sin pasivar, (con y sin texturizado por plasma); y para obleas pasivadas con a-Si:H (con y sin texturizado por plasma).





El tiempo de vida obtenido en la oblea pulida por ambos lados tipo P (Cz), pasivada fue de 435  $\mu$ s, este valor es cercano al obtenido en la oblea tipo N (Cz) pulida por ambos lados y pasivada, que fue de 430  $\mu$ s. De manera similar, el resultado obtenido de la pasivación de la oblea texturizada por plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, fue de 123  $\mu$ s cercano a los 137  $\mu$ s tiempo de vida efectivo medido en la oblea Cz texturizada por KOH. Si bien los resultados obtenidos son bajos, debemos tomar en cuenta que los sustratos utilizados son Cz, y son de menor calidad (y menos costosos) que las obleas Fz, como vimos en los resultados de la tabla 5.9. Siendo así, puede considerarse que utilizando obleas Fz texturizadas por plasma de SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> los resultados puedan mejorar significativamente.

Finalmente, después de realizar los procesos de pasivación en la estancia de investigación en el LPICM del Ecole Polytechnique, se realizaron algunos procesos en el laboratorio de microelctrónica del INAOE, con el objetivo de usar multicapas de películas de a-SiC:H/a-Si:H como pasivantes, lo cual no se había intentado realizar anteriormente en INAOE.

En la tabla 5.11 mostramos los resultados de tiempo de vida efectivo medido en obleas pasivadas, siguiendo las condiciones del LPICM (tomando en cuenta que el balance de los gases no es el mismo). Igualmente se realizó un proceso usando las condiciones del LPICM para el depósito de la película de a-SiC:H, en combinación con nuestro mejor proceso de pasivación usando solamente a-Si:H (proceso 12, Tabla 5.8).

La pasivación se realizó al mismo tiempo en dos obleas tipo N (Fz), una de INAOE y la otra proporcionada por LPICM (de mayor calidad).

Tabla 5.11 Resultados de la pasivación con a-SiC:H/a-Si:H siguiendo condiciones de LPCIM e INAOE.

Tipo de oblea	T <sub>eff</sub> (ms)	Espesor medido (nm)				
Proceso de pasivación siguiendo condiciones de LPICM						
Oblea Fz-LPICM	0.706					
Oblea Fz-INAOE	0.585	35				
Proceso de pasivación a-Si	C:H (LPICM) + a-	Si:H N° 12 INAOE				
Oblea Fz-LPICM	1.57					
Oblea Fz-INAOE	1.04	47				

En la figura 5.20 se muestra las curvas de los tiempos de vida para los portadores minoritarios en función densidad de portadores en exceso para ambos procesos de pasivación realizados en el laboratorio de microelectrónica de INAOE.

Aunque las dimensiones del reactor PECVD MVS en ambos institutos son las mismas, el uso de diferente dilución del SiH<sub>4</sub> es la principal pág. 108 diferencia entre ambos procesos de pasivación. De tal manera, que no fue posible repetir los resultados obtenidos en LPICM (Oblea Fz INAOE sin texturizar= 3.54 ms, oblea Fz LPICM: 9.8 ms). Sin embargo, empleando nuestro mejor proceso, optimizado en INAOE (proceso 12), e incluyendo una película de (i) a-SiC:H para mejorar la interface c-Si:H/(i) a-Si:H obtuvimos buenos resultados: 1.57 ms en la oblea proporcionada por LPICM y 1.04 ms en la oblea proporcionada por INAOE.

Por otra parte, los resultados del proceso 12 reportados en la tabla 5.8 (1.72 ms), no había podido reproducirse; la incorporación de la película de (i) a-SiC:H hizo posible alcanzar nuevamente una buena calidad de pasivación, lo que confirma que uno de los factores que limitaron nuestros procesos de pasivación fue este crecimiento epitaxial en la superficie de c-Si.

En el capítulo 2, se mencionó que se ha reportado el estudio de la incorporación de carbón a las películas de a-Si:H para propósitos de pasivación y aplicaciones en celdas solares, no obstante, los resultados de usar esta película por sí sola como pasivante, no han sido los mejores. Otro estudio, sugirió el uso de CH<sub>4</sub> para depositar a-SiC:H durante la pasivación con a-Si:H y evitar el crecimiento epitaxial en obleas con orientación (100) [5.14, 5.18,]. El rol de la película de a-SiC:H es proporcionar un crecimiento amorfo sobre la superficie de c-Si, puesto que existe un incremento de la densidad de defectos en el volumen del a-SiC:H [5.14] y un incremento en el desorden microestructural [5.16].

En la figura 5.20, mostramos las curvas de los tiempos de vida de los portadores minoritarios en función de la densidad de portadores en exceso que corresponden a los resultados de la tabla 5.11.





En ambos procesos de pasivación, la oblea de c-Si (Fz), marca Top-sil, proporcionada por LPICM tiene un tiempo de vida mayor que la oblea de c-Si (Fz), marca Top-sil proporcionada por INAOE. Los diferentes valores de tiempo de vida medidos en las dos obleas con igual pasivación, nos hacen reflexionar sobre la calidad de las obleas.

Topsil Semiconductor Materials, maneja varios productos de obleas Fz y Cz, de acuerdo al tipo de aplicación requerida. Entre los productos ofrece este Fzque proveedor, encontramos obleas Fzpara aplicaciones estándar las que garantizan variaciones en de resistividad muy bajas (±20%), altos tiempos de vida en el volumen de la oblea (>1 ms) y mínima cantidad de contaminantes e impurezas pág. 110

[5.20]. Por otro lado, también ofrece obleas Fz para aplicaciones fotovoltaicas (más costosas) que contribuyen a una alta eficiencia en dispositivos fotovoltaicos, estas obleas se caracterizan por tener baja cantidad de oxígeno ( $<2x10^{16}$  cm<sup>-3</sup>), mínima variación en la resistividad ( $\pm 20\%$ ) pero la principal diferencia es el alto tiempo de vida en el volumen comparado con otras obleas; el cual va desde 1 ms hasta 4 ms [5.20]. Por todo lo anterior, es posible que la oblea LPICM sea un producto más costoso, con un tiempo de vida en el volumen superior al de nuestra oblea Fz proporcionada por INAOE.

## Referencias del capítulo 5

[5.1] Jansen, H., de Boer, M., Legtenberg, R., and Elwenspoek, M. The Black Silicon Method: A Universal Method for Determining the Parameter Setting of a Fluorine-Based Reactive Ion Etcher in Deep Silicon Trench Etching WithProfile Control. J. Micromech. Microeng. V. 5, 1995, pp. 115–120.

[5.2] Manos, D. M., and Flamm, D. L. Plasma Etching: An Introduction (Plasma Materials Interactions). Academic Press, San Diego, California, 1989, pp. 35–36.

[5.3] Michael Shearn, Xiankai Sun, M. David Henry, Amnon Yariv, Axel Scherer. Advanced Plasma Processing: Etching, Deposition, and Wafer Bonding Techniques for Semiconductor Applications. Laboratory of Applied Physics California, Institute of Technology Pasadena, California, USA.

[5.4] Nupama B. Kaul. Microelectronics to nanoelectronics: Materials, Devices & Manufacturability. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 2013, pp 130-137.

[5.5] MarkkuTilli, Teruaki Motooka, Veli-Matti Airaksinen, Sami Franssila, Mervi Paulasto-Krockel, Veikko Lindroos. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, Segunda edición, Elsevier Inc., 2015, p 451.

[5.6] http://www.clarycon.com/temperatureeffea.html

[5.7] Durandet, A., Joubert, O., Pelletier, J., Pichot, M. Effects of ion bombardment and chemical reaction on wafer temperature during plasma etching. J. Appl. Phys. V. 67, 1990, p 3862.

[5.8] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid P. Lefaucheux, M. Boufnichel, P. Ranson.

In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiOxFy passivation layer obtained in a SF6/O2 cryoetching process. Appl. Phys. Lett. V. 2, 2009, p 94.

[5.9] M. Moreno, D. Murias, J. Martínez, C. Reyes-Betanzo, A.Torres,
R. Ambrosio, P. Rosales, P. Roca i Cabarrocas, M. Escobar. A comparative study of wet and dry texturing processes of c-Si wafers for the fabrication of solar cells. Sol. Energy 101, 2014, pp 182–191.

[5.10] Anderson Dussan Cuenca, Fredy Giovanni Mesa Rodríguez, Camilo Hidalgo. Síntesis y estudio del efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de Silicio intrínseco. AVANCES Investigación en Ingeniería, V. 13, 2010, pp 26-34.

[5.11] W. R. Fahrner. Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells. Springer, Berlin, 2013.

[5.12] Antonio Loque, Steven Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition. John Wiley & Sons, 2011.

[5.13] R. A. Street. Hydrogenated Amorphous Silicon. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

[5.14] Igor Paul Sobkowicz. Study and optimization of the growth of a-Si:H on wet chemically-textured c-Si substrates for the enhancement of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. Tesis doctoral, Ecole Polytechnique, 2014.

[5.15] R. d' Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, F. Arefi-Khonsari. Advanced Plasma Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p 200.

[5.16] Giovanni Bruno, Pio Capezzuto, Arun Madan. Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials. Academic Press, 1995, p 43. [5.17] Wang T, Iwaniczko E, Page M, Levi D, Yan Y, Yelundur V, Branz H, Rohatgi A, Wang Q. Effective interfaces in silicon heterojunction solar cells. In: Proceedings of the 31st IEEE photovoltaic specialists conference, Orlando, USA, 2005, pp 955–958.

[5.18] Martin Labrune. Silicon surface passivation and epitaxial growth on c-Si by low temperature plasma processes for high efficiency solar cells. Tesis Doctoral, Ecole polytechnique, 2011.

[5.19] T. F. Schulze, H. N. Beushausen, C. Leendertz, A. Dobrich,
B. Rech, and L. Korte. Interplay of amorphous silicon disorder and hydrogen content with interface defects in amorphous/crystalline silicon heterojunctions. Appl. Phys. Lett., V. 96, N° 25, 2010.

[5.20] http://www.topsil.com/

Dentro de los principales aspectos que permiten alcanzar una alta eficiencia en una celda solar de heterounión de a-Si:H/c-Si, uno de los más críticos son las interfaces. Sobre todo la interface a-Si:H/c-Si que afecta principalmente el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y que es uno de los parámetros que caracteriza las celdas solares de heterounión. En contraste, la corriente de corto circuito,  $J_{sc}$ , es principalmente afectada por el lado frontal de la celda que tiene que ver con la metalización, las capas anti reflejantes y el confinamiento óptico logrado especialmente por el texturizado en la superficie de c-Si.

Los aspectos que se estudiaron en este trabajo fueron el texturizado por plasma de  $SF_6/O_2$  y la pasivación con a-Si:H de sustratos de c-Si de orientación (100).

El logro obtenido en esta tesis fue un proceso de texturizado por plasma de  $SF_6/O_2$  en el que se obtuvo estructuras tipos piramidales con un valor de reflectancia de 2.9% en un rango de longitud de onda de 400 a 700 nm. Los valores de reflectancia obtenidos en este trabajo, son muchos más bajos que los obtenidos en obleas de c-Si texturizadas por soluciones químicas (KOK y NaOH), lo cuales están en un rango de 12 a 14%.

Por otro lado, se determinó que las características que afectan fuertemente la reflectividad son: la uniformidad, el tamaño y la forma de las estructuras. En este aspecto, se observó que bajas presiones de trabajo en el que se tiene un incremento en la energía de los electrones y un mayor bombardeo iónico, contribuyen a obtener una superficie altamente texturizada y de baja reflectancia promedio. Por otro lado, es sumamente importante el control de la temperatura del sustrato para lograr texturizar la superficie.

Estudiando el efecto de la temperatura del sustrato durante el texturizado, se demostró que controlando este parámetro, puede modificarse la forma y uniformidad de las estructuras obtenidas sobre la superficie de c-Si. Además, se concluyó que las temperaturas menores a 5°C son óptimas para producir estructuras con forma piramidal y dimensiones reducidas (<0.6  $\mu$ m) puesto que el tamaño pequeño de las pirámides es un punto clave para la reducción de la reflectancia difusa promedio.

Se observó que al mantener el sustrato a baja temperatura se favorece el efecto de pasivación con la película fluorada (SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>), creada por las reacciones de la mezcla de gases con la superficie de silicio. El bombardeo iónico, propiciado por presiones bajas, hacia esta película pasivadora en la superficie del c-Si, crea las micromáscaras que originan el texturizado.

Cabe aclarar que el efecto de la temperatura del sustrato de c-Si, en el proceso de texturizado por plasma para la producción de pirámides y su aplicación en celdas solares, no se había reportado en la literatura. Por lo que se considera que éste estudio es una aportación importante del presente trabajo de tesis.

El segundo punto de estudio fue la pasivación de c-Si a baja temperatura (≤220 °C) con películas de a-Si:H en obleas Cz de bajo costo y obleas Fz.

Para lograr una buena calidad de a-Si:H la opción más usual es la dilución del silano en H, empleando condiciones de depósito cercanas al régimen cristalino y altas diluciones de H<sub>2</sub>. El problema en contexto

de pasivación con a-Si:H es la aparición no deseada de una capa epitaxial de mala calidad en la superficie de c-Si, esta epitaxia suele aparecer cuando se trabaja en un régimen cercano a la transición de cristalino y en particular en la superficies (100). Una opción para evitar el crecimiento epitaxial es utilizar una película de a-SiC:H que promueva un crecimiento amorfo sobre la superficie del c-Si.

Por lo tanto, en términos de pasivación con a-Si:H, hay dos aspectos en competencia que deben ser balanceados: Un incremento de la calidad de la red de amorfa por dilución en H<sub>2</sub>, pero al mismo tiempo se debe considerar que es más propensa al crecimiento epitaxial.

El objetivo propuesto para pasivar obleas de c-Si con a-Si:H y obtener tiempos de vida > 1 ms, fue alcanzado: Nuestros resultados reportaron un tiempo de vida efectivo de 1.57 ms en una oblea Fz pasivada con a-Si:H/a-SiC:H y 1.04 en una oblea Cz pasivada con las mismas condiciones.

Por otra parte, aunque se investigaron diferentes procedimientos de limpieza en obleas sin texturizado, que contribuyeran a tener una pasivación de alta calidad, determinamos que los mejores resultados fueron obtenidos empleando solo un dip en HF a 5% sin enjuague con agua DI. Sin embargo, cuando trabajamos con obleas texturizadas, el proceso de limpieza debe ser más completo. La limpieza requerida en obleas texturizadas debe incluir pasos para remover no solo el óxido nativo, sino los contaminantes orgánicos y/o metálicos antes de ser pasivadas.

Finalmente, al pasivar sustratos texturizados (KOH, NaOH, Plasma de  $SF_6/O_2$ ) deben tenerse en cuenta algunas consideraciones que garanticen el nivel de pasivación obtenido en sustrato sin textura. Por ejemplo, el espesor de la película pasivadora debe tomar en cuenta

las diferencias geométricas entre una superficie texturizada y una sin texturizado.

Al pasivar obleas texturizadas por KOH, NaOH, y plasma de  $SF_6/O_2$ , los resultados en tiempo de vida fueron menores que los obtenidos en obleas sin texturizar, sobre todo porque los defectos generados a partir del texturizado, incrementan las pérdidas por recombinación de los portadores de carga en la interface c-Si:H. Aun así, los tiempos de vida obtenidos en obleas Fz texturizadas por KOH y NaOH y pasivadas con a-Si:H estuvieron en un rango de 1.53 a 2.28 ms.

Los resultados de la pasivación de la oblea Cz texturizada por plasma no fue tan alto (123  $\mu$ s), pero es comparable con una oblea texturizada por KOH y pasivada (137  $\mu$ s). Entonces si se considera el uso de obleas Fz de alta calidad y un procedimiento de limpieza que incluya la eliminación de impurezas metálicas, la expectativa es de un tiempo de vida mucho mayor.

## Trabajo a Futuro

Partiendo de los resultados de pasivación de obleas texturizadas por plasma, como trabajo a futuro se considera el uso de obleas Fz de alta calidad y un procedimiento de limpieza que incluya la eliminación de impurezas metálicas, teniendo como expectativa un tiempo de vida mayor al reportado en este trabajo. Y por otro lado, implementar el texturizado por plasma para fabricar celdas solares HIT.