Estudio de procesos térmicos rápidos para la fabricación y optimización de celdas solares de c-Si.

por

Sandra Osiris Báez Álvarez

Tesis sometida como requisito parcial para obtener
el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Enero del 2019

Tonantzintla, Puebla.

Supervisada por:

Dr. Pedro Rosales Quintero

Dr. Mario Moreno Moreno

©INAOE 2019
Derechos Reservados
El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes mencionando la fuente.

Agradecimientos.

Agradezco a Dios, primero que nada, por regalarme la vida para poder concluir una etapa más, brindándome la paciencia, convicción y a las personas adecuadas que me ayudaron en el camino.

A mi familia, Joaquín, Ricardo e Isis por no dejarme sola en el trayecto, acompañándolo con su amor incondicional y ser la fuerza motriz de mi vida.

A mis padres, Juan Carlos y Margarita Sandra, por siempre estar ahí a cada momento y a mis hermanos, Carlos Ramón y Karina Guadalupe, por siempre escucharme y tenderme su mano cuando lo necesité, a pesar de las distancias.

A mis asesores: Dr. Pedro Rosales Quintero y Dr. Mario Moreno, por el conocimiento, orientación y el tiempo brindado para poder llevar a cabo este trabajo de investigación.

Al personal del laboratorio de Microelectrónica y LiMEMS, por su tiempo, apoyo y orientación brindada durante todos y cada uno de los procesos y por siempre tener la mejor disposición para ayudarme (en orden alfabético): Adrián Itzmoyotl, Alfonso Cortés, Armando Hernández, Ignacio Juárez, Oscar Aponte, Oscar Pestaña y Víctor Aca.
A mis compañeros y amigos que siempre estuvieron para escucharme y orientarme: Oscar Velandia, Joaquín Salvador, Juan Carlos Atenco y Jesús Martínez.

A mis sinodales: Javier de la Hidalga Wade, Alfonso Torres Jácome y Roberto Carlos Ambrosio Lázaro, por tomarse el tiempo en la revisión de mi trabajo.

Finalmente agradezco a Conacyt por el apoyo económico brindado durante el trabajo de maestría.

Dedicatoria.

Dedicado a mi esposo e hijos:

Joaquín Castillo Torres

Eduardo Ricardo Castillo Báez

Isis Jacqueline Castillo Báez

Cada día de esfuerzo y esmero por ser mejor, para ustedes.

Resumen.

La energía eléctrica que se genera a partir de la conversión de energía solar, es una de las principales fuentes alternas de energía, debido a que es una fuente limpia que sustituye el uso de los combustibles fósiles. Es gracias al efecto fotovoltaico que dispositivos como las celdas solares pueden captar la luz solar y generar una fotocorriente a partir de esta, razón por la cual el estudio de las celdas solares es un tema de gran potencial.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de procesos de fabricación de celdas solares implementando el uso de un sistema RTP (Rapid Thermal Processing). El sistema RTP se empleó para dos propósitos, el primero fue realizar un proceso de fabricación de celdas solares en el que se sustituyó el uso de hornos convencionales por el sistema RTP y las fuentes dopantes gaseosas por Spin on Dopant (SOD). Las celdas fabricadas en este proceso tienen un emisor formado a partir de SOD tipo *n* (P509) y un BSF formado por SOD tipo *p* (B150) , ambas superficies del sustrato se encuentran texturizadas y cuenta con una película antirreflejante de óxido de silicio depositado por CVD y contactos metálicos hechos de aluminio. Condiciones bajo las cuales se obtuvieron eficiencias del 12%.

Como segunda parte, se incrementó del factor de llenado de celdas solares de 1cm² de área, esto con la adición de un BSF (Back Surface Field). Dichas celdas están constituidas por un sustrato de silicio cristalino con superficies texturizadas, un emisor formado por difusión de fosfina (PH_3), película antirreflejante de óxido de silicio (SiO_2) o carburo de silicio (a-SiC:H) y un BSF formado por la difusión de aluminio. Como resultado de este proceso se lograron eficiencias mayores al 16% con un factor de llenado de 78%.

Abstract

The electrical energy that is generated from the conversion of solar energy, is one of the main alternate sources of energy, because it is a clean source that can replace the use of fossil fuels. It is thanks to the photovoltaic effect that devices such as solar cells can capture sunlight and generate a photocurrent from it, the above is why the study of solar cells is a subject of great potential.

The present work focuses on the development of solar cell manufacturing processes implementing the use of an RTP system (Rapid Thermal Processing). The RTP system was used for two purposes, the first was a solar cell manufacturing process in which the use of standard ovens was substituted by a RTP system and gaseous doping sources were substituted by Spin on Dopant (SOD). The cells manufactured in this process have an emitter formed with a n-type SOD (P509) and a BSF formed with a p-type SOD (B150), both surfaces of the substrate are texturized and have a Anti-reflective film of silicon oxide deposited by CVD and metallic contacts made of aluminum. Conditions under which 12% efficiencies were obtained.

As a second part, the fill factor of solar cells of 1cm² of area was increased, this with the addition of a BSF (Back Surface Field). The BSF was formed from the diffusion of aluminum with a rapid thermal treatment. Those cells were constituted by a substrate of crystalline silicon with textured surfaces, an emitter formed by phosphine (PH_3), antireflective film of silicon oxide (SiO_2) or silicon carbide (a-siC: H) and a BSF formed by diffusion of aluminum. As a result of this process, efficiencies larger than 16% were achieved with a fill factor of 78%.

Índice general.

Agradecimientos. I
Dedicatoria. III
Resumen. V
Abstract VII
Índice general. IX
Índice de tablas. XII
Índice de Figuras. XIII
Lista de acrónimos XVI
1. Capítulo 1 1
Introducción 1
1.1 Estatus actual de las celdas solares 2
1.2 La tecnología del silicio 4
1.3 Motivación 7
1.4 Objetivos 8
1.4.1Objetivos generales 8
1.4.2 Objetivos particulares 8
Conformación de la tesis 9
2. Capítulo 2 11
Fundamentos teóricos celdas solares de Silicio Cristalino y Sistema de tratamientos térmicos rápidos (RTP). 11
2.1 La radiación solar 11
2.2 Fundamentos teóricos de celdas solares de c-Si 12
2.2.1 Unión PN 12
2.2.2 Principio de operación de las celdas solares 13
2.2.3 Características eléctricas de una celda solar 14

2.2.4 Características de desempeño de una celda solar 16

2.3 Tratamientos térmicos rápidos (RTP) 17

2.3.1 Descripción de un sistema RTP y aplicaciones 18

3. Capítulo 3 23

Etapas de Fabricación de una Celda Solar y Técnicas de Caracterización 23

3.1 Fabricación de celdas solares 23

3.1.1 Texturizado húmedo 23

3.1.2 Formación del emisor 25

3.1.3 Capas Antirreflejantes 27

3.1.4 Formación del campo superficial posterior (BSF) 28

3.1.5 Formación de contactos metálicos 30

3.1.6 Aleación 31

3.2 Técnicas de caracterización 32

3.2.1 Perfilador electroquímico 32

3.2.2 Simulador Solar 34

4. Capítulo 4 37

Procesos de fabricación, análisis y resultado 37

4.1 Caracterización de los perfiles de difusión de fósforo en sistema RTP 37

4.1.1 Simulación de los perfiles de dopado con fósforo en sistema RTP con Silvaco 37

4.1.2 Difusión de fósforo en RTP 39

4.1.3 Resultados 41

4.2 Fabricación de celdas c-Si con campo posterior de boro (SOD-B) 43

4.2.1 Proceso de fabricación de una celda en RTP 44

4.2.2 Resultados 47

4.3 Fabricación de celdas c-Si con difusión de aluminio por medio del sistema RTP para la formación de un BSF. 49

4.3.1 Proceso de fabricación de una celda con difusión de AL en un sistema RTP 50

4.3.2 Resultados 53

4.3.3 Mejoras adicionadas al proceso de fabricación de una celda con difusión de AL en RTP..... 56

Conclusiones 64

Trabajo a futuro..... 65

Bibliografía 66

Índice de tablas.

Tabla 2.1 Comparación entre RTP y CTP [14] 18
Tabla *2.2* Ventajas y desventajas del uso del RTP. 21
Tabla 4.1 Iteraciones propuestas para observar perfiles de dopado 38
Tabla 4.2 Valores de Xj y de Rsh simulados. 39
Tabla 4.3 Valores de Xj y Rsh en obleas con difusión de SOD a 950°C, 1000°C y 1100°C a diferentes tiempos. 42
Tabla 4.4 Parámetros de desempeño obtenidos de cada celda 47
Tabla 4.5 Parámetros obtenidos bajo condiciones AM 1.5. 53
Tabla 4.6 Procesos con difusión de Al con RTP. 57
Tabla 4.7 Parámetros de desempeño de las celdas con BSF de aluminio mejoradas 58
Tabla 4.8 Parámetros de desempeño de las celdas solares con difusión a 850°C. 59
Tabla 4.9 Parámetros de desempeño de las celdas con BSF de aluminio mejoradas 61
Tabla 4.10 Valores comparativos de los parámetros de la mejor celda obtenida en este trabajo Vs trabajo que se tenía. 63

Índice de Figuras.

Figura 1.1 Eficiencia NREL [5].....3
Figura 1.2 Tecnologías en el desarrollo del celdas solares [6].....4
Figura 1.3 Estructura de una celda solar de alta eficiencia PERL [7].....5
Figura 1.4 Estructura de una celda solar de alta eficiencia HIT [8] 6
Figura 2.1 Distribución espectral de la intensidad de radicación [12]**.**.....12
Figura 2.2 Formación de la unión *pn* [13].....13
Figura 2.3 Circuito equivalente de una celda solar (a) ideal, (b) real [14].....15
Figura 2.4 Curvas I-V con los efectos de Rs y Rp. 15
Figura 2.5 Curvas I-V de una celda solar en oscuridad (primera) y bajo iluminación (segunda) [10]**.** 17
Figura 2.6 Sistema RTP del laboratorio de LiMEMS del INAOE.....19
Figura 2.7 Vista transversal del RTP JET FIRST 100C. [15] 20
Figura 2.8 Zonas de calentamiento de las lámparas de Tungsteno del RTP JET FIRST 100C. 20
Figura 3.1 comparación de la reflectancia de la superficie del silicio cristalino lisa Vs texturizada. 24
Figura 3.2 Pirámides resultantes del texturizado (Vista a 80°C). Imágenes tomadas por medio del SEM Hitachi, modelo SU3500. 24
Figura 3.3 Perfil de pre-depósito y redifusión 26
Figura 3.4 Reflectancia difusa para 3 tipos de superficie (lisa, texturizada, con SLARC) 28
Figura 3.5 Diagrama de bandas para una celda solar con BSF [26]**.** 29
Figura 3.6 Representación esquemática de la parte posterior de la celda con (a) BSF y (b) BSF localizado. 29
Figura 3.7 Mascarilla campo oscuro para contactos superiores, dimensiones 1cmx1cm por celda......30
Figura 3.8 Secuencia de un proceso de *Lift-off* [28]**.** 31

Figura 3.9 Celdas obtenidas del proceso de fabricación. 31
Figura 3.10 Perfilador electroquímico modelo CVP21 marcaWEP. 32
Figura 3.11 Esquema del perfilador electroquímico CVP21 [29] 33
Figura 3.12 Diagrama esquemático de los equipos usados junto con el simulador solar para caracterizar celdas solares 35
Figura 4.1 Simulación del perfil de dopado con fosforo después de 30s a diferentes temperaturas. 38
Figura 4.2 Simulación del perfil de dopado con fosforo después de 45s a diferentes temperaturas. 39
Figura 4.3 Película SOD depositada a 1000rpm 40
Figura 4.4 Rampas de temperatura usadas en el RTP JET FIRST JIPELEC. .. 41
Figura 4.5 Perfiles de difusión obtenidos en el RTP para cada temperatura. 43
Figura 4.6 Proceso de fabricación para una celda con BSF fabricada en RTP .. 44
Figura 4.7 Rampa de temperatura para la difusión de boro 45
Figura 4.8 Rampa de temperatura empleada para la difusión de fósforo 46
Figura 4.9 Perfil de difusión del emisor. 47
Figura 4.10 Curvas de I-V obtenidas de cada celda de 1cm². 48
Figura 4.11 Curva I-V obtenida para la celda de 2”. 49
Figura 4.12 Pasos del proceso de fabricación de celdas con BSF de aluminio. ... 50
Figura 4.13 Estructura de una celda con BSF de aluminio 51
4.14 Rampas de temperatura usadas para la difusión del AL. 52
Figura 4.15 Curvas I-V comparativas de la mejor celda de cada proceso. 54
Figura 4.16 Análisis SEM (a) del aluminio depositado por e-beam, (b) de la pasta de aluminio difundido. 55
Figura 4.17 Analisis EDS de (a) muestra de aluminio depositado, (b) muestra de aluminio en pasta 56
Figura 4.18 Curvas I-V del proceso fabricado a 850°C 59
Figura 4.19 Curvas I-V de los procesos fabricados a 610°C. 60
Figura 4.20 Curva I-V de la celda de área de 2” con difusión de aluminio en la parte posterior. 61

Figura 4.21 Perfil de difusión del Al tratado a 610°C...... 62
Figura 4.22 Curvas I-V comparativas del proceso actual contra el proceso que se tenía. 62

Lista de acrónimos.

Agua DI Agua Deionizada

AM1.5 Masa de Aire 1.5

a-Si:H Silicio Amorfo Hidrogenado

a-SiC:H Carburo de Silicio Amorfo Hidrogenado

BSF Campo superficial posterior

BHF Solución Buffer a base de Ácido Clorhídrico

CIS Cobre, Indio y Selenio

C-Si Silicio Cristalino

Cm/s Centímetros sobre segundo

CF4 Tetrafluoromethano

CTP Horno Convencional

Cz Czochralski

EDS Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

Eg Ancho de Banda Prohibida

ECV Técnica Electroquímica Capacitancia-Voltaje

FF Factor de llenado

Fz Zona Flotante

I Corriente

IPA Alcohol Isopropílico

Isc Corriente de Corto Circuito

Kw/m² Kilowat Sobre Metro Cuadrado

mC-Si Silicio Microcristalino

mA/cm² Miliamper Sobre Centímetro Cuadrado

η Eficiencia

N_2 Nitrógeno

O_2 Oxígeno

PERL Celda Solar Pasivada en la Superficie y Parte Posterior

PSG Vidrio de Fosfosilicato

Pmax Potencia Máxima

PH_3 Fosfina

RTP Tratamiento Térmicos Rápidos

Rp Resistencia en paralelo

Rs Resistencia en Serie

Rsh Resistencia shunt

SiO_2 Óxido de Silicio

SLARC Película Antirreflejante Sencilla

SOD Spin on Dopant

TCE Tricloroetiléno

V Voltaje

Voc Voltaje de Circuito Abierto

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad el rápido crecimiento socioeconómico aumenta la demanda mundial del consumo energético. El uso de combustibles fósiles tales como el petróleo, carbón y el gas natural representan alrededor del 80% del consumo energético a nivel mundial, mientras que las energías renovables representan solo el 20% de éste [1]. El incremento de la demanda energética y del consumo de energía suministrada por combustible de origen fósil, para satisfacer las necesidades de una sociedad en crecimiento y de las grandes industrias, ha favorecido que las energías primarias tiendan inminentemente a desaparecer, esto asociado a que el mundo se enfrenta a grandes retos ante el cambio climático, hace necesario buscar nuevas formas de producir energía por vías ecológicamente amigables.

Las energías renovables son una alternativa viable a la demanda energética, ya que cuentan con las ventajas de ser obtenidas directamente de la naturaleza de forma inagotable y no generan ninguna clase de daño ni contaminación al medio ambiente (energías limpias). En los últimos años se ha incrementado el uso de energías renovables haciéndolas competentes como suministro de energía, dentro de estas encontramos a la energía eólica, hidráulica, biomasa, geotérmica y solar. La energía fotovoltaica destaca de las demás ya que posee la mayor expectativa para su implementación, debido al gran aprovechamiento que se puede obtener del sol mediante paneles solares.

La energía fotovoltaica es generada por medio de celdas solares, las cuales cuentan con la capacidad de convertir la luz solar en electricidad a través del efecto fotovoltaico: producción de una corriente eléctrica a partir de la exposición a la luz. Dentro de las tecnologías fotovoltaicas se encuentran las celdas solares de silicio cristalino, material que cuentan con la ventaja de no ser tóxico y ser muy abundante en el planeta.

1.1 Estatus actual de las celdas solares

Gracias al avance tecnológico que se ha tenido en las últimas décadas, actualmente se cuentan con diversos materiales para la fabricación de celdas fotovoltaicas que puedan aprovechar al máximo la energía solar.

Las celdas solares se dividen en 3 generaciones [2] [3].

- *Primera generación:* Tecnología a base de silicio mono-cristalino (c-Si) y poli-cristalino (poly-Si) cuyo funcionamiento está basado en la unión *pn* y el principio fotovoltaico.

- *Segunda generación*: Celdas introducidas en 1970 con tecnología base de diferentes películas delgadas como silicio amorfo (a-Si) y materiales del grupo de los calcogenuros tales como: Telurio de Cadmio (CdTe), CIS (Cobre, Indio y Selenio) CISG (Cobre, Indio, Selenio y Galio).

- *Tercera generación:* Celdas solares hibridas (orgánica-inorgánica).

En la Figura [1.1] se puede apreciar cómo ha sido el ritmo de evolución de las celdas solares desde 1976 a la actualidad, como también es apreciable las eficiencias obtenidas para los diferentes tipos de celdas solares, dentro de las que destacan las celdas multiúnion con una eficiencia obtenida de aproximadamente el 45%; mientras que las celdas de silicio cristalino han alcanzado el 26.6% (Panasonic). Sin embargo las celdas solares multiúnion o también conocidas como tipo **Tandem** cuentan con la desventaja de que se requieren diversos materiales semiconductores, además su proceso de fabricación resulta más complejo y costoso que el de las celdas de silicio cristalino, producto de la incompatibilidad con las tecnologías de silicio con las que cuentan las empresas, lo cual eleva el costo de producción.

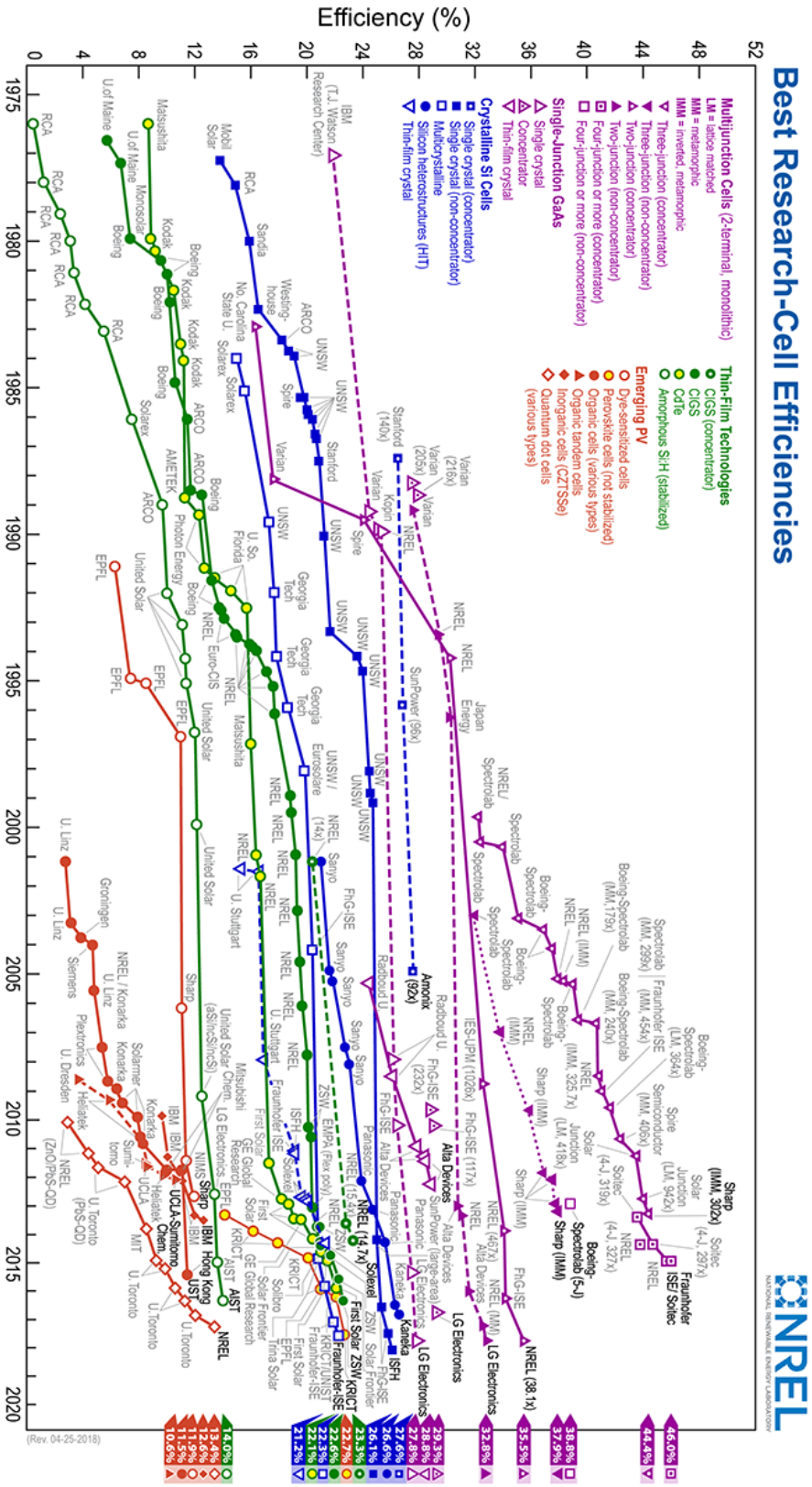


Figura 1.1 Eficiencia NREL [5]

En lo que respecta a las celdas solares con tecnología de película delgada (*Thin Film*) se fabrican mediante un depósito de películas delgadas semiconductoras como puede ser el silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H), Teluro de Cadmio (CdTe) y materiales como Sulfuro, Teleniuro y Seleniuro (CIS) que se depositan sobre un substrato flexible como el plástico o bien sobre vidrio. Estas celdas han logrado alcanzar eficiencias del 14% para a-Si: H, 22% para CdTe y del 23% para CIS. Pese a sus altas eficiencias alcanzadas y su menor costo de fabricación que el de las celdas de silicio, tienen la desventaja de que los materias Cd, Te, y Se son tóxicos y poco abundantes en el planeta [4].

Las celdas desarrolladas recientemente llamadas, celdas solares hibridas, son fabricadas usando una combinación de materiales orgánicos e inorgánicos. Las celdas solares hibridas aún se encuentran en investigación por lo cual no han sido comercializadas.

1.2 La tecnología del silicio

Pese a que se han desarrollado nuevas tecnologías para la fabricación de celdas solares, es el silicio cristalino la tecnología fotovoltaica más importante en la actualidad, dominando alrededor del 90% del mercado global, tal como se muestra en la Figura 1.2.

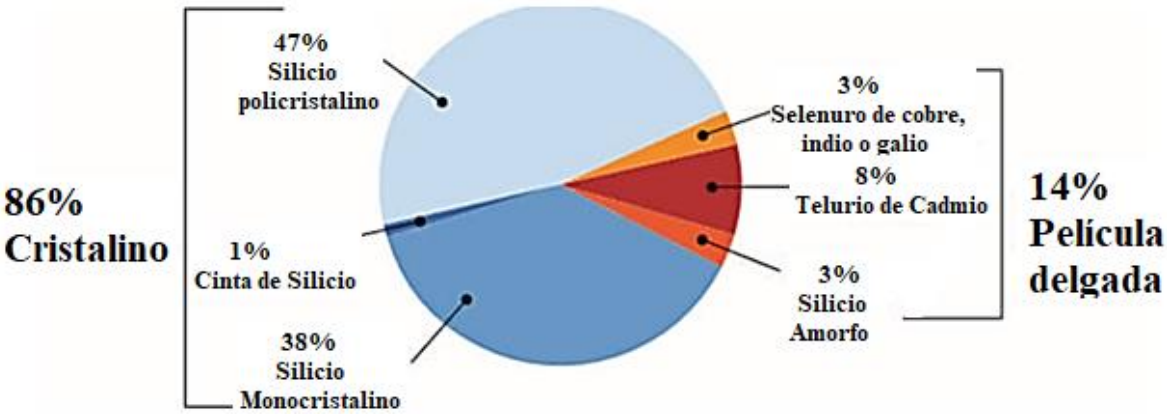


Figura 1.2 Tecnologías en el desarrollo del celdas solares [6]

Dentro de las ventajas del uso del silicio cristalino frente a otras tecnologías encontramos:

1. Es el segundo elemento más abundante sobre la corteza terrestre después del oxígeno.
2. No es toxico para el ser humano.
3. El tiempo de vida de las celdas solares fabricadas con silicio cristalino, es de más de 20 años.

Dentro de la celdas solares fabricadas con tecnología de silicio cristalino con mayores eficiencias, se encuentran, las denominadas PERL (Pasivated Emitter and Rear Locally Diffused) y HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer), con eficiencias registradas cercanas al 25% y 26.6% respectivamente.

Las celdas solares tipo PERL (Figura 1.3), cuentan con una estructura que utiliza un substrato de silicio cristalino c-Si tipo "p", la superficie superior cuenta con pirámides invertidas cubiertas por una película antirreflejante de óxido de silicio(SiO_2), el emisor está formado por difusión de fósforo, contando con áreas n+ implantadas debajo de los contactos metálicos , en la parte inferior se formó un BSF localizado (Back Surface Field) tipo p+ y se encuentra pasivado con óxido de silicio (SiO_2).

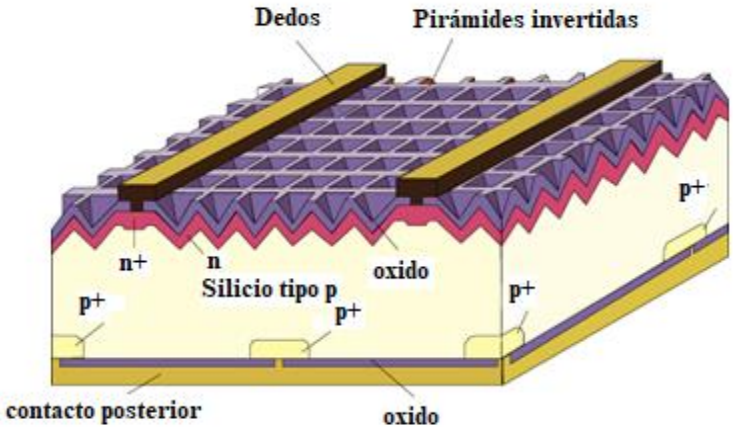


Figura 1.3 Estructura de una celda solar de alta eficiencia PERL *[7]*

Las celdas solares tipo Heterounión (HIT) tienen una estructura como se muestra en la Figura 1.4, éstas se fabrican en un sustrato de silicio cristalino tipo P (c-Si tipo P), a continuación en ambas caras, se deposita una película de silicio amorfo intrínseco hidrogenado (i-a-Si:H) no mayor a los 10nm de espesor que funciona como película pasivante, sobre la cual se depositan películas dopadas: en la parte superior de la celda como emisor una película de silicio amorfo hidrogenado dopada tipo n (n-a-Si:H) y en la parte posterior una película de silicio amorfo hidrogenado tipo P (p-a-Si:H) que funciona como región p+ y campo posterior, siguiente a estas películas en ambos lados de la celda se cubre con una película de óxido transparente conductor por ejemplo: el óxido de estaño dopado con indio (ITO) o el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) que sirve como película protectora y recolectora de los electrones generados, finalmente se deposita el contacto superior e inferior ya sean de aluminio o plata.

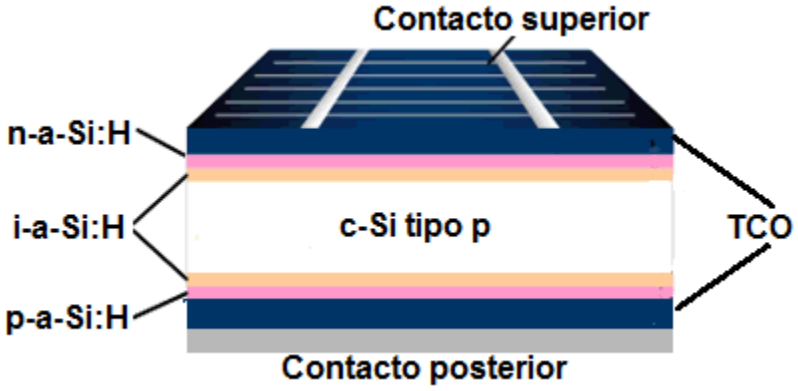


Figura 1.4 Estructura de una celda solar de alta eficiencia HIT *[8]*

Las celdas solares de alta eficiencia, se caracterizan por: una alta densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) superior a 40mA/cm² producto de la disminución de las perdidas por reflexión en la superficie de la celda, que se logra mediante un texturizado superficial y la incorporación de películas antirreflejantes, así como la creación de emisores superficiales (<0.5µm). Un V_{OC} mayor a 0.6v que se logra mediante la reducción de la corriente de fuga. Esta reducción se puede lograr a través del depósito de películas pasivantes en ambas superficies de la oblea, mediante el uso de substratos de mejor calidad como lo son los FZ (Float Zone) y con la formación de un campo posterior (BSF). En lo

que respecta al factor de llenado, un aumento de este se puede obtener con la reducción de las resistencias parásitas en las celdas solares.

La industrialización de las celdas solares, se ve limitada por los costos de producción, ya que el fabricar una celda solar que tenga una eficiencia cercana al límite teórico para las celdas de silicio cristalino (≈30%) resulta en un complejo proceso de fabricación sobre substratos de alta calidad FZ y tecnología costosa, lo que conlleva a un incremento en el costo de las celdas y un incremento en el costo del Kwh generado [9].

Una opción para la reducción de los costos de fabricación de celdas solares que mantengan eficiencias competitivas, es substituir el uso de substratos Fz por Cz, ya que estos últimos tienen un costo aproximado 5 veces menor a los substratos Fz. Otra forma de lograrlo es con la reducción en la cantidad de pasos en el proceso de fabricación mediante la implementación de tecnologías que sean menos costosas de mantener y que ahorren tiempo. Como consideración, para esta última opción, se tiene el sistema RTP (Rapid Thermal Processing) que permite llevar a cabo tratamientos térmicos en cuestión de segundos y con la misma efectividad que un horno convencional. Dentro de las ventajas del uso del RTP se encuentran:

- Utiliza lámparas de Tungsteno para calentar las obleas.
- Se pueden llevar a cabo difusiones en cuestión de segundos.
- No necesariamente requiere de fuentes gaseosas para llevar acabo la introducción de átomos dopantes.
- El consumo de energía es menor que el de un horno convencional.

1.3 Motivación

Para los fabricantes de paneles solares, una de las principales necesidades en la búsqueda de optimizar los procesos de fabricación de celdas solares, es la reducción de costos sin tener que sacrificar la eficiencia, para lo cual se puede adaptar el proceso con un menor número de pasos de fabricación o bien optimizando el uso de gases y consumibles

durante el proceso actual de fabricación. El uso de hornos de difusión atómica resulta costoso de mantener, pues consumen mucha energía ya que son calentados mediante resistencias, como opción viable en este trabajo se propone el uso de RTP para la fabricación de celas de silicio cristalino, pues esto reduce drásticamente el tiempo requerido para realizar alguna difusión o simplemente un tratamiento térmico. Así pues, en este trabajo de investigación se busca realizar un proceso de fabricación de celdas solares sustituyendo los hornos convencionales por sistemas RTP. También se busca implementar procesos RTP para la formación de un BSF por medio difusión de Al en un proceso estándar de fabricación de celdas solares.

1.4 Objetivos

1.4.1Objetivos generales

El objetivo general de este trabajo de investigación se centra en la optimización del proceso de fabricación de celdas solares basadas en tecnología de c-Si con el que se cuenta actualmente en el laboratorio de Microelectrónica del INAOE.

Se pretende incrementar el factor de llenado (FF) por arriba del 70%, esto con la intención de tener celdas solares que sean competitivas con las que actualmente se comercializan. Este incremento del factor de llenado se pretende llevar a cabo mediante un proceso simple que no implique la adición de muchos pasos en el proceso de fabricación. Como parte de esta mejora se incorporará un campo posterior BSF a través de la difusión de aluminio mediante un tratamiento térmico en el RTP del laboratorio de Li-MEMS del INAOE.

1.4.2 Objetivos particulares

- Desarrollo de un proceso de difusión de Al por medio de tratamientos térmicos rápidos, para la formación de un BSF funcional, que permita reducir la resistencia en serie.

- Estudiar y desarrollar un proceso de fabricación de celdas solares utilizando solamente Spin on Dopant y que la difusión atómica sea por medio de tratamientos térmicos rápidos.
- Estudiar procesos de texturizado húmedo que solo se realice en la cara superior de la oblea de Si y su efecto en las características de desempeño de una celda solar.

Conformación de la tesis

La tesis se conforma de tres capítulos adicionales:

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de una celda solar, así mismo se presenta el equipo empleado para llevar acabo los tratamientos térmicos (RTP) y se da una breve descripción de éste.

En el capítulo 3 se incluyen las diferentes etapas de fabricación de las celdas solares y se mencionan las técnicas usadas para caracterizar los pasos del proceso y los parámetros que se extraen de una celda solar.

En el capítulo 4 se presentan los procesos de celdas fabricadas con sus resultados y análisis, que incluyen curvas de corriente-voltaje (I-V) y las tablas respectivas con los parámetros de cada celda fabricada.

Las conclusiones y el trabajo futuro se presentan al finalizar el capítulo 4.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos celdas solares de Silicio Cristalino y Sistema de tratamientos térmicos rápidos (RTP).

2.1 La radiación solar

El sol es la fuente que provee de energía al planeta tierra, esta energía es el resultado de la fusión nuclear que ocurre en el interior del sol por la reacción de hidrógeno y helio. La radiación solar que llega a la superficie de la tierra, es determinada por la relación entre los diámetros del sol y la tierra y por la distancia entre estos. La potencia solar total que incide en la atmósfera de la tierra, tiene un valor aproximado de 1.353 KW/m², valor que es conocido como constante solar [10].

Cuando la radiación atraviesa la atmosfera, es parcialmente absorbida y dispersada por el agua, dióxido de carbono y el ozono que en ella se encuentran. Esta disminución, debida a la absorción es medida en términos de Masa de Aire, cuantifica que tanto se ve afectado el contenido espectral y la intensidad de la radiación incidente. El hablar de AM0 hace referencia a la constante solar, es decir, al contenido espectral de la radiación solar antes de cruzar la atmosfera. Una vez que la radiación ha entrado a la tierra se tienen 2 mediciones, AM1 y AM1.5, que indican la incidencia de la energía solar a nivel del ecuador (90°) y la incidencia a un ángulo aproximado de 41.8° respectivamente, en la Figura 2.1 se muestra como el espectro de la radiación solar que incide en la superficie de la tierra se ve afectada por la absorción de los diferentes elementos de la atmosfera. AM1.5 tiene un valor de 1000W/m² aproximadamente [10] [11].

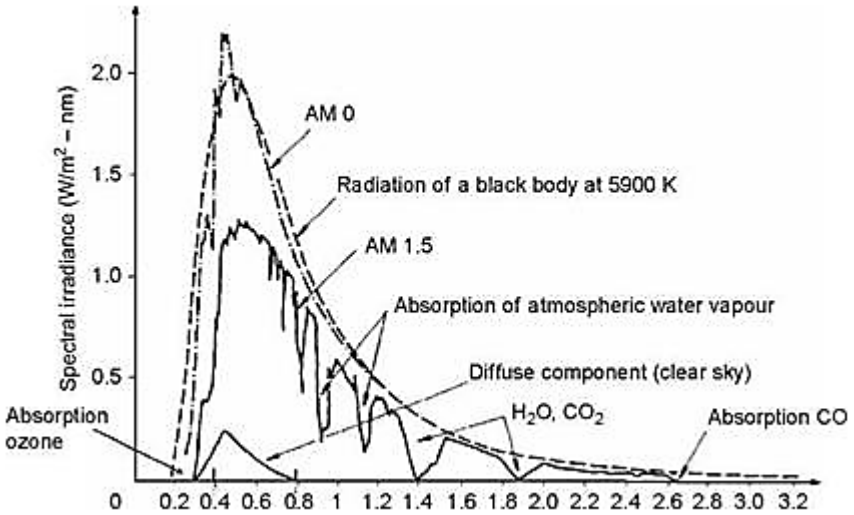


Figura 2.1 Distribución espectral de la intensidad de radicación [12]**.**

Dentro de los laboratorios y en la industria de fabricación de celdas solares y paneles solares, se implementa el uso de simuladores solares que sirven para efectuar pruebas que permitan comparar los parámetros de desempeño de las diferentes tecnologías de celdas solares, bajo las mismas condiciones de iluminación AM1.5. A partir de estos simuladores se pueden extraer curvas de corriente contra voltaje (I-V), que permiten hallar la eficiencia (η), factor de llenado (FF) y corriente de corto circuito (Isc), entre otros.

2.2 Fundamentos teóricos de celdas solares de c-Si

2.2.1 Unión PN

Para formar una unión *pn,* en el caso de una oblea tipo *p,* se introducen átomos donadores tipo *n,* lo que da paso a la formación de una región de agotamiento. La región de agotamiento se debe a que los portadores mayoritarios del lado *p* (huecos) se difunden al lado *n,* donde se convierten en portadores minoritarios, dejando al descubierto iones aceptores cargados negativamente (N_A^-). Así mismo los portadores mayoritarios del lado *n* se difunden al lado *p*, dejando al descubierto un iones donadores cargados positivamente (N_D^+). Este fenómeno continúa hasta dar lugar a la región de

agotamiento y por ende un campo eléctrico, lo cual impide que la difusión continúe. Este fenómeno se ilustra en la Figura 2.2.

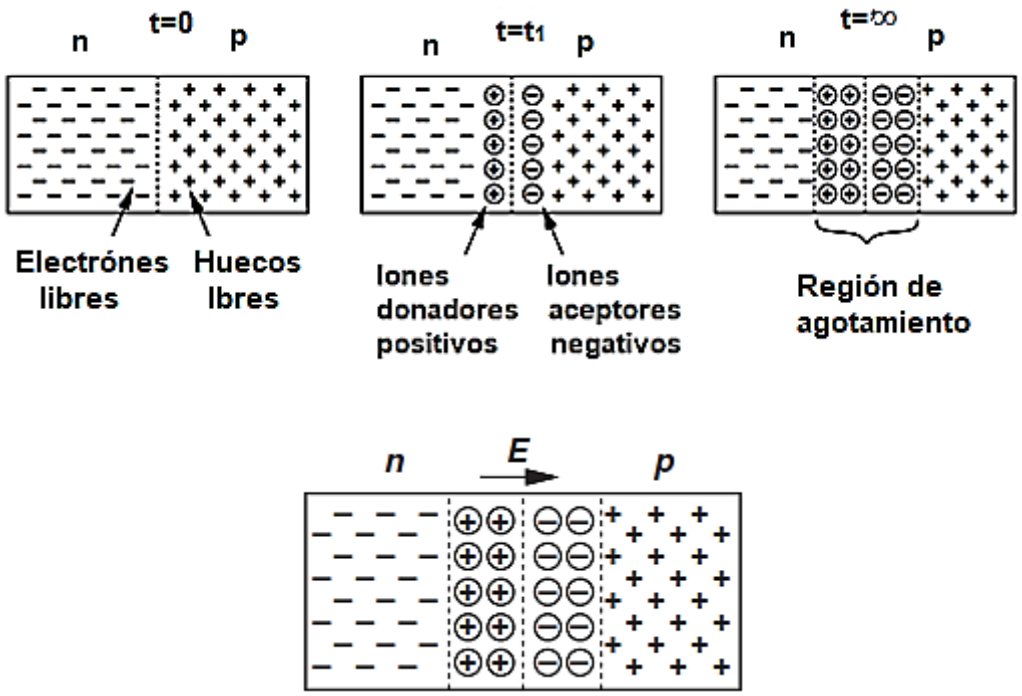


Figura 2.2 Formación de la unión *pn* [13]

2.2.2 Principio de operación de las celdas solares

La estructura de una celda solar es básicamente un diodo semiconductor (unión *pn).* Las celdas de este trabajo son fabricadas en un substrato de silicio cristalino tipo *p*, al cual se le difunden átomos donadores para formar el emisor. El emisor tiene una concentración de dopado del orden de 10^{20} y el substrato (10^{15}), lo cual produce que la región de agotamiento tienda a extenderse más sobre el lado *p*.

Cuando la celda solar es iluminada, aquellos fotones que tengan una energía con valor igual o mayor al ancho de la banda prohibida del silicio ($Eg \leq 1.2eV$), serán absorbidos para poder suministrar la energía requerida para romper los enlaces interatómicos y dar paso a la generación de pares electrón-hueco. La generación de los portadores fotogenerados, tiene lugar en 3 zonas del dispositivo:

- Pares electrón-hueco generados en la región de carga espacial.
- Pares electrón-hueco generados a una longitud de difusión (L_e, L_h) de los bordes de la región de carga espacial.
- Pares electrón-hueco generados a una distancia mayor a una longitud de difusión (L_e, L_h).

El primer y segundo caso mencionado, son los portadores que logran ser separados por el campo eléctrico **E** que se encuentra en la región de agotamiento; los electrones son arrastrados hacia el lado *n* y los huecos hacia el lado *p*, dando lugar a la fotocorriente (I_{ph}). El tercer caso no contribuye a la corriente generada, ya que, al estar a una distancia mayor a una longitud de difusión, se recombinan antes de poder alcanzar la región donde se encuentra el campo eléctrico.

2.2.3 Características eléctricas de una celda solar

La Figura 2.3 (a) muestra el modelo eléctrico de una celda solar ideal, se representa únicamente por una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo. Donde su relación corriente- voltaje (I-V), viene dada por la ecuación que se muestra en Eq. 2.1 [14].

$$I = I_{ph} - I_0 e^{\frac{qV}{K_B T}} \qquad 2.1$$

Donde I_0 es la corriente de saturación en oscuridad, I_{ph} es la corriente fotogenerada, q es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta y K_B es la constante de Boltzman.

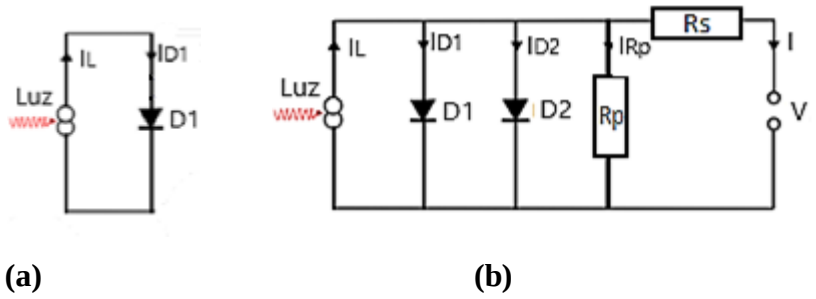


Figura 2.3 Circuito equivalente de una celda solar (a) ideal, (b) real *[14]*

Para el caso real de una celda solar, al circuito se le adiciona otro diodo en paralelo para modelar la corriente de generación-recombinación y dos resistencias, una en paralelo y otra en serie, tal como lo muestra la Figura 2.3 (b). La resistencia en paralelo, también conocida como Shunt es debida a los defectos que se encuentran dentro de la región de carga espacial, lo que ocasiona que los portadores se recombinen antes de ser colectados y den origen a una corriente de fuga dentro de la unión *pn*. En lo que respecta a la resistencia en serie, esta es producto de la resistencia de contacto que se encuentra entre la interfaz metal- semiconductor. Cabe mencionar que en un trabajo previo [9] realizado en el INAOE se obtuvieron valores ideales de $Rs = 1x10^{-3}\,\frac{\Omega}{cm^2}$ y $Rp = 33x10^{3}\,\frac{\Omega}{cm^2}$ para celdas solares con factores de llenado superiores al 80%.

El efecto que produce cada una de estas resistencias sobre la curva I- V, se puede apreciar en la Figura 2.4.

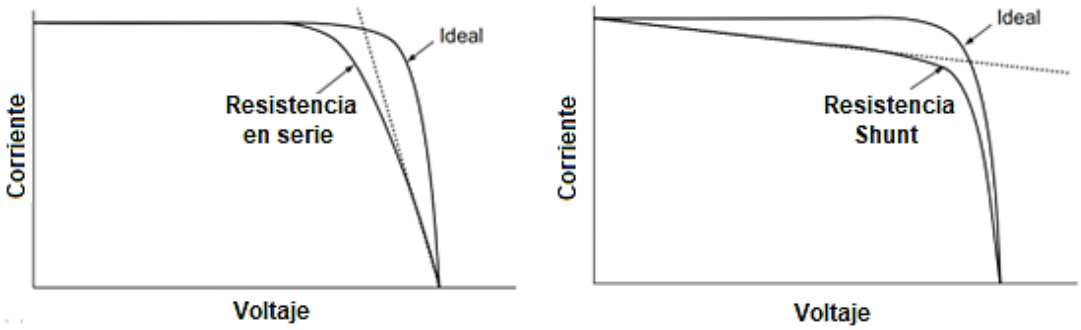


Figura 2.4 Curvas I-V con los efectos de Rs y Rp.

Para una celda solar real, la ecuación que describe su relación corriente- voltaje (I-

V) se muestra en Eq. 2.2 [14], la cual toma en cuenta los efectos de las resistencias parásitas (Shunt y serie).

$$I = I_{01}\left(exp\frac{qV}{K_BT} - 1\right) + I_{02}\left(exp\frac{qV}{2K_BT} - 1\right) + \left(\frac{V+IR_s}{R_p}\right) - I_{ph} \qquad 2.2$$

Donde I_{ph} es la corriente fotogenerada.

2.2.4 Características de desempeño de una celda solar

Los principales parámetros de desempeño de una celda solar son: Corriente de corto circuito (Isc), Voltaje de circuito abierto (Voc), Factor de llenado (FF) y eficiencia (η). La corriente de corto circuito (Isc) es la máxima corriente que puede producir una celda solar, cuando sus terminales están cortocircuitadas. La corriente de corto circuito es igual a la corriente fotogenerada $Isc = Iph$. El voltaje a circuito abierto (Voc) se obtiene cuando no hay corriente en la celda solar debido a que sus terminales se encuentran abiertas. El Voc es definido a través de la Eq. 2.3 [10].

$$Voc = \frac{KT}{q}\ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \qquad 2.3$$

La potencia máxima ($Pmax$) de una celda solar, es el punto óptimo de funcionamiento de la celda, está determinada por el producto entre el voltaje máximo y la corriente máxima ($Vmax*Imax$). En una celda solar el voltaje y corriente máxima que se pueden obtener son Voc e Isc, la relación entre estos valores y la potencia máxima permiten hallar el factor de llenado (FF), tal como lo muestra la Eq. 2.4 [10].

$$FF = \frac{Vmax\ Imax}{V_{oc}\ I_{sc}} = \frac{Pmax}{V_{oc}\ I_{sc}} \qquad 2.4$$

La Eq. 2.5 [10] define la eficiencia (η), está dada por la razón entre la potencia máxima de salida de la celda solar y la potencia incidente de la luz sobre la celda solar.

$$\eta = \frac{Pmax}{P_{light}} = \frac{FFV_{oc}\,I_{sc}}{P_{light}} \qquad [2.5]$$

Gráficamente los parámetros antes mencionados se pueden visualizar en la Figura 2.5, donde se observa que la *Isc* se tiene en el punto donde la curva I-V de la celda solar bajo iluminación, corta al eje "y", es decir donde V=0 y viceversa el Voc es el punto donde la curva corta al eje "x" y la *Isc* = 0. El Factor de llenado gráficamente es el rectángulo con mayor área que se puede dibujar bajo la curva I-V, el cual está limitado por los puntos de Imax y Vmax.

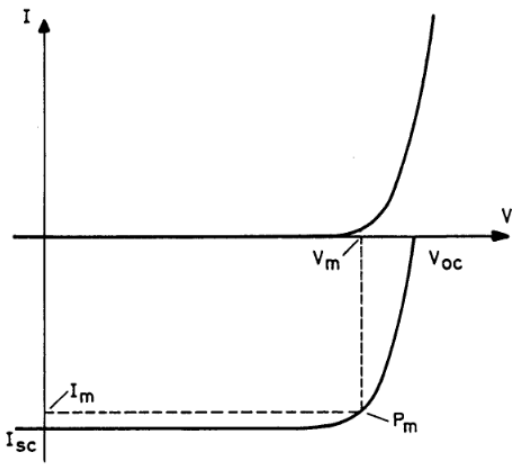


Figura 2.5 Curvas I-V de una celda solar en oscuridad (primera) y bajo iluminación (segunda) *[10]*.

2.3 Tratamientos térmicos rápidos (RTP)

El tratamiento térmico rápido, RTP, por sus siglas en inglés (Rapid Thermal Processing), es una técnica que consiste en calentar substratos a elevadas temperaturas en cuestión de segundos, a través de la transferencia de energía de una fuente de calor a una muestra. Esta fuente de calor son lámparas que irradian energía desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

Los tratamientos térmicos rápidos se llevan a cabo mediante un equipo que recibe el mismo nombre RTP. Este equipo es novedoso y posee grandes ventajas frente a los

hornos convencionales.

La diferencia principal entre un horno convencional cilíndrico calentado por resistencias (CTP, Conventional Thermic Processing) y un RTP es la fuente calorífica, ya que un horno convencional únicamente irradia energía en IR. La importancia del cambio de fuente calorífica radica en la escala de tiempo en la cual la energía es entregada y como se compara con la respuesta térmica del silicio, el tiempo de estabilización de la respuesta térmica del silicio está dada por la ecuación 2.6.

$$t = s^2 k^{-1} \qquad 2.6$$

Donde t es el tiempo de respuesta térmica, que varía desde los microsegundos hasta los milisegundos, s es la longitud de difusión térmica, k es la difusividad térmica con variaciones entre $0.8 cm^2/s$ a los 25°C y $0.1\ cm^2/s$ a 1400°C, esa variación depende la longitud de onda de la radiación [14].

En la Tabla 2.1 se encuentran las diferencias entre un RTP y un CTP.

Tabla 2.1 Comparación entre RTP y CTP *[14]*

RTP	CTP
Paredes frías	Paredes calientes
Capacidad para una sola oblea	Capacidad para multi-obleas
Baja masa térmica	Alta masa térmica
Procesos de volumen pequeño	Procesos de volumen grande
Ciclos cortos a altas temperaturas	Ciclos térmicos largos
Espectro fotónico de UV-IR	Espectro fotónico en IR

2.3.1 Descripción de un sistema RTP y aplicaciones

El sistema RTP con el que cuenta el laboratorio de LiMEMS del INAOE, es un modelo Jipelec JET FIRST 100C que se muestra en la Figura 2.6. Cuenta con la capacidad para obleas de diámetro de 4” y 5” y puede alcanzar temperaturas superiores a los 1000°C a una velocidad de calentamiento de 50°C por segundo.

Figura 2.6 Sistema RTP del laboratorio de LiMEMS del INAOE

La Figura 2.7 muestra la sección transversal del horno RTP JET FIRST 100C. La cámara tiene un sistema de enfriamiento por agua, las obleas de silicio son calentadas por una fuente de irradiación de 12 lámparas tubulares de halógeno de tungsteno de 1.5KW cada una, las cuales se encuentran en la parte superior separadas en 3 zonas de calentamiento como lo muestra la Figura 2.8, arriba de éstas se encuentra parte del sistema de enfriamiento y un reflector de aluminio pulido. Cuenta con 2 líneas de gas para N_2, O_2. Para monitorear la temperatura cuenta con dos sensores:

- Termopar: Toma mediciones desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C, necesita estar en contacto con la oblea para su correcto funcionamiento.
- Pirómetro óptico: censa la temperatura a partir de los 300°C hasta los 1300°C. Calcula la temperatura de la oblea a partir de la intensidad de la radiación térmica de ésta, porque no se encuentra en contacto con la oblea.

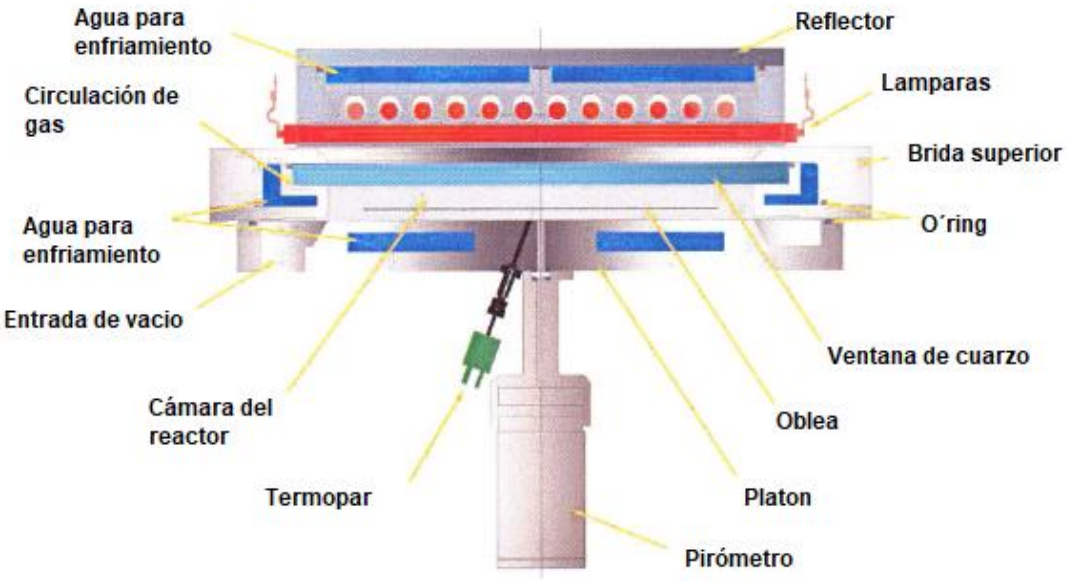


Figura 2.7 Vista transversal del RTP JET FIRST 100C. *[15]*

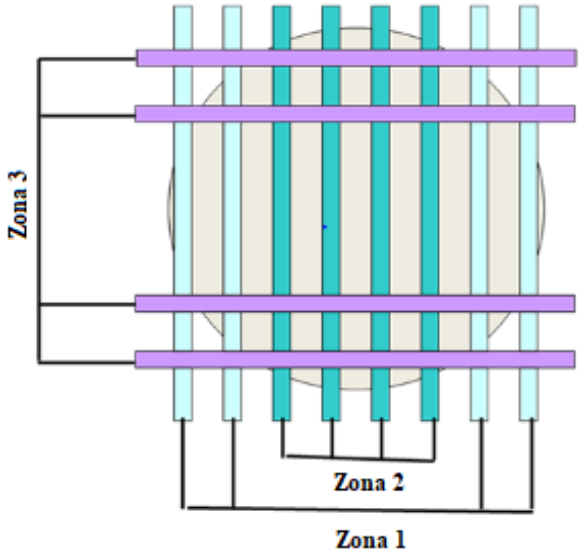


Figura 2.8 Zonas de calentamiento de las lámparas de Tungsteno del RTP JET FIRST 100C.

Las ventajas del uso de un sistema RTP para la fabricación de celdas solares, es en gran parte el ahorro de tiempo en el proceso de fabricación, ya que para la formación del emisor no se usa una fuente gaseosa como lo es la fosfina, sino que es sustituida por Spin on Dopant (SOD-P) y la difusión se lleva a cabo en 30s a diferencia de un horno convencional calentado por resistencias, donde se toma alrededor de 14 min más el tiempo

de precalentamiento, todo esto se ve reflejado en el ahorro de gases (fosfina, nitrógeno y oxígeno) y de la energía requerida para mantener activo un sistema CTP, lo que impacta directamente en la reducción de costos de fabricación. En la Tabla 2.2 se encuentras ventajas y desventajas del uso del RTP.

Tabla *2.2* Ventajas y desventajas del uso del RTP.

Ventajas	Desventajas
Al tener la capacidad para una sola oblea, se asegura que el proceso tenga una mejor uniformidad que en un CTP.	Las rampas rápidas a altas temperatura pueden causar estrés en el substrato.
Al ser un sistema de paredes frías, permite que dentro de la misma cámara se realicen distintos procesos evitando contaminación cruzada.	Las condiciones de equilibrio no térmico dificultan el modelado
Repara los daños causados por la implantación iónica.	
El consumo de energía es mínimo comparado con un horno convencional	
Debido a los cortos tiempos requeridos para los tratamientos térmicos rápidos, el consumo de gases como oxigeno (O_2) y nitrógeno (N_2) se ve reducido considerablemente, en lo que respecta a gases como diborano o fosfina para dopar substratos, son sustituidos por SOD para difusión.	

Dentro de las aplicaciones del RTP se encuentran:

- RTA (Rapid Thermal Annealing): recocido térmico rápido
- RTO (Rapid Thermal Oxidation): Oxidación térmica rápida
- RTN (Rapid Thermal Nitridation): Nitridación térmica rápida
- RTD (Rapid Thermal Diffusion from Spin-on-dopant): Difusión térmica rápida por spin on dopant.
- Cristalización
- Aleación de contactos

Capítulo 3

Etapas de Fabricación de una Celda Solar y Técnicas de Caracterización

El capítulo se encuentra dividido en dos secciones. Dentro de la primera sección se detalla el proceso se fabricación de una celda solar, en la segunda parte se presentan los equipos usados para la caracterización durante el proceso de fabricación y de los equipos usados para la caracterización eléctrica de las celdas solares.

3.1 Fabricación de celdas solares

En esta sección se describen las etapas que conlleva el proceso de fabricación de una celda solar básica, es decir una unión "*pn*" y adicionalmente se mencionan etapas que contribuyen a una mejora en el funcionamiento de la celda, tales como texturizado, capas antirreflejantes y un campo posterior (BSF).

3.1.1 Texturizado húmedo

Como se ha mencionado con anterioridad, en una celda solar se generan pares electrón-hueco al incidir en la superficie de ésta la luz solar, sin embargo más del 36% de la luz incidente es reflejada por la superficie lisa del substrato, debido a que el silicio tiene alta reflectividad, limitando de esta manera la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares [16]. Una manera de disminuir este efecto indeseable es mediante un proceso de texturizacion. En este trabajo de tesis el texturizado se realiza de forma húmeda a base de KOH (hidróxido de potasio), los resultados de este proceso se ven reflejados en la Figura 3.1.

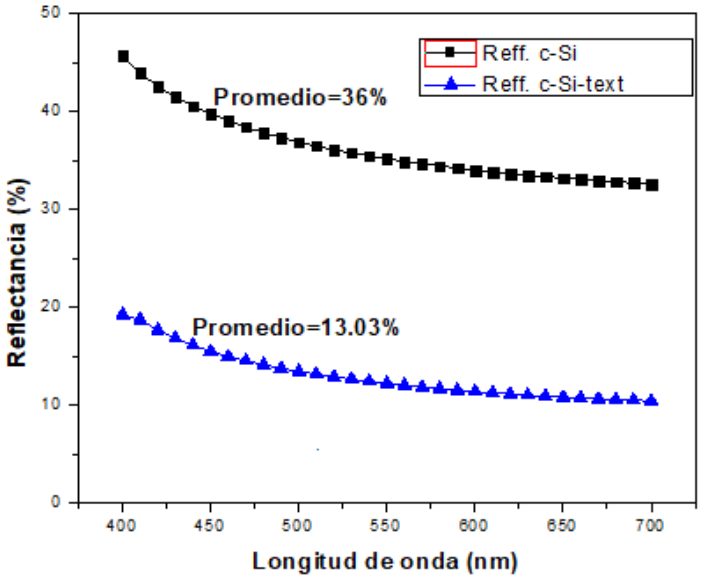


Figura 3.1 comparación de la reflectancia de la superficie del silicio cristalino lisa Vs texturizada.

El primer paso para la fabricación de las celdas solares es el texturizado húmedo a base de KOH. La solución grabante es preparada a partir de: 2% de alcohol Isopropilico (IPA), agua De-Ionizada (DI) y 3% de hidróxido de potasio (KOH en pellets), hecha la mezcla es calentada aproximadamente a 70°C y las muestras se introducen por 50min. Como resultado del proceso grabante, se obtienen pirámides aleatorias que cubren toda la superficie de la oblea, ver Figura 3.2.

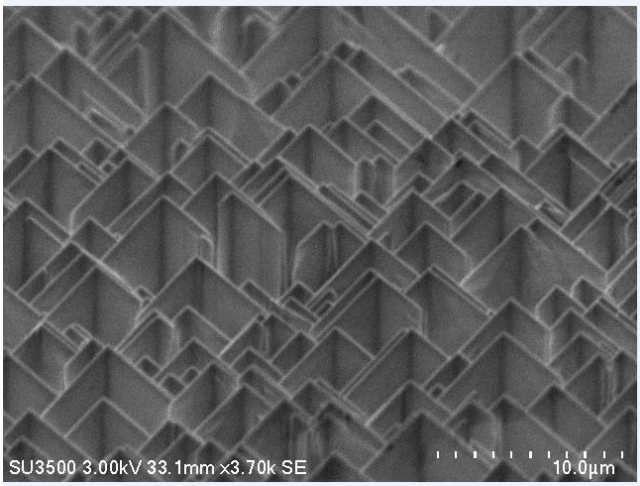


Figura 3.2 Pirámides resultantes del texturizado (Vista a 80°C). Imágenes tomadas por medio del SEM Hitachi, modelo SU3500.

El KOH por si solo es un grabante isotrópico para el silicio, sin embargo la adición del IPA juega un papel muy importante, ya que este actúa como un enmascarante y su papel es regular la velocidad de grabado para ciertas orientaciones cristalográficas. [17] [18].

3.1.2 Formación del emisor

Para la formación del emisor de una celda solar de c-Si, es necesario introducir átomos dopantes en la superficie del substrato. Existen diversas formas de realizar la difusión, entre ellas se encuentra la implantación iónica [19] [20] y la difusión atómica mediante fuente gaseosa [21] [22] [23], fuente líquida y Spin on Dopsnt (SOD) [24]. Dentro de las fuentes gaseosa usadas para la difusión de fósforo se encuentra la fosfina (PH_3) y el oxicloruro de fósforo ($POCl_3$). En este trabajo se utilizó fosfina y Spin on Dopant (SOD) para formar las regiones tipo *n*.

La difusión con fosfina se realiza dentro de un horno convencional a elevadas temperaturas (850-1100°C), esta consta de 2 etapas, pre-depósito y redifusión. La primera etapa sirve para incorporar los átomos de fósforo en la superficie del substrato, dando como resultado una concentración superficial constante para cualquier tiempo (ver Figura3.3 (a)) y la segunda etapa sirve para que estos átomos, se introduzcan a una profundidad de unión deseada (Xj) (ver Figura 3.3 (b)).

Durante el predepósito las muestras son introducidas al horno con una mezcla de gases de nitrógeno (N_2) como gas de arrastre, oxígeno (O_2) para oxidar y fosfina (PH_3) que es el gas dopante. Con la alta temperatura dentro del horno, el oxígeno reacciona con la superficie del silicio oxidándola, posteriormente se incorporan los átomos de fósforo, formando de esta manera pentóxido de fósforo (P_2O_5) que termina por combinarse con el óxido de la superficie y da como resultado un vidrio de fosfosilicato (PSG).

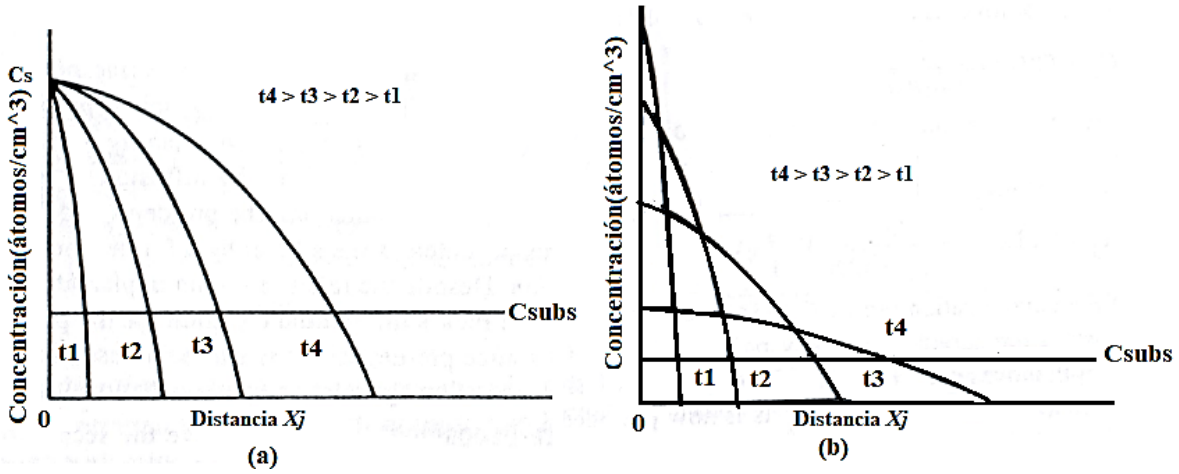


Figura 3.3 Perfil de pre-depósito y redifusión

Antes de la redifusión es necesario grabar la película de PSG, esto se hace con solución buffer de HF. Con la superficie del silicio libre de óxido se procede a la redifusión de dopantes: las muestras se introducen en el horno con un ambiente de vapor de agua a una temperatura de 950°C para lograr la profundidad de unión deseada. El ambiente oxidante crea una película delgada de óxido de silicio (SiO_2), la cual evita que los átomos de fósforo salgan de la oblea durante el proceso de redifusión.

Para la difusión con solución Spin on Dopant, se emplea SODP509 de la marca FILMTRONICS. El SOD es depositado a temperatura ambiente de forma manual, se derrama la solución sobre la superficie del substrato y para esparcirla y lograr uniformidad, se usa la técnica de centrifugado. Como la solución dopante cuenta con solventes es necesario evaporar estos y solidificar la película, lo cual es llevado a cabo en un horno convencional donde se le da un precocido a 110°C con flujo de nitrógeno. Finalmente, el tratamiento térmico en el RTP hace difundir los átomos dentro del substrato a la profundidad de unión deseada, formando así el emisor.

3.1.3 Capas Antirreflejantes

Como ya se dijo antes la superficie del silicio tiene alta reflectividad, que puede ser reducida mediante procesos de texturización, adicional a esto se incorporan capas antirreflejantes (ARC, anti-reflection coating) sencillas o dobles. Las capas antirreflejantes sencillas (SLARC, single layer anti-reflection coating), consisten de un material dieléctrico con un espesor controlado, los materiales comúnmente utilizados son dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4) [25].

En este trabajo se utilizó el SiO_2 y el carburo de silicio (a-SiC) como películas antirreflejantes. El carburo de silicio es depositado en el PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) y para la obtención del SiO_2 se recurrieron a dos métodos:

- SiO_2 crecido en ambiente de vapor de agua: este paso es realizado durante la redifusión, dejando como SLARC el óxido crecido.
- SiO_2 depositado: para esto se emplea el equipo CVD (chemical vapor deposition).

La reducción de la reflectividad de la superficie al adicionarle una capa antirreflejante se muestra en la Figura 3.4. Cabe mencionar que los espesores de óxidos obtenidos son en el rango de 120-140nm.

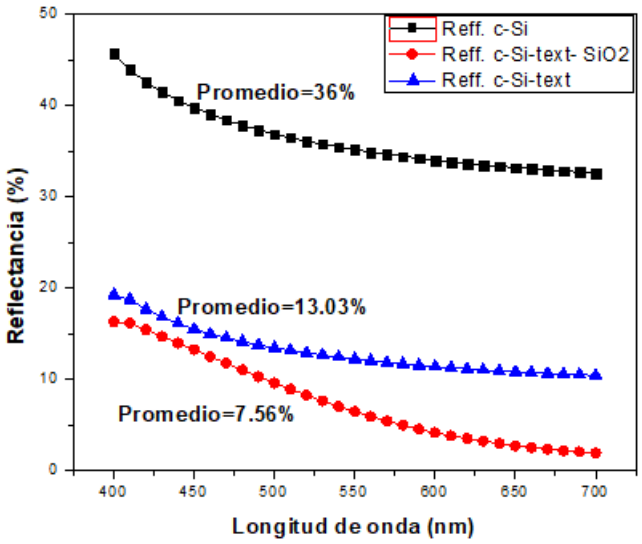


Figura 3.4 Reflectancia difusa para 3 tipos de superficie (lisa, texturizada, con SLARC)

3.1.4 Formación del campo superficial posterior (BSF)

A manera de incrementar la recolección de los portadores minoritarios en la base de la celda y, evitar que estos se recombinen en la parte posterior de la oblea, se recurre a la formación de un campo posterior (BSF, Back Surface Field). Dicho campo es el resultado de la creación de regiones de concentraciones alta-baja (n+n o p+p), estas regiones son formadas debido a la difusión de portadores mayoritarios de la región de mayor concentración, hacia la región de menor concentración, dejando al descubierto átomos ionizados que generan el campo eléctrico. En el caso del presente trabajo se estudió una unión p+p y su diagrama de bandas se visualiza en la Figura 3.5.

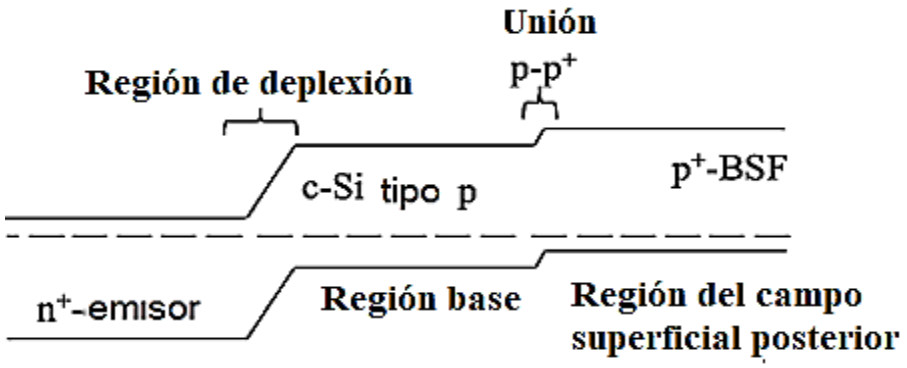


Figura 3.5 Diagrama de bandas para una celda solar con BSF [26]**.**

El propósito del BSF es hacer que los portadores minoritarios (electrones) sean reflejados hacia el substrato, para que estos tengan la posibilidad de alcanzar la unión *pn*. Para la formación del BSF en substratos tipo *p* comúnmente se utiliza aluminio difundido en la parte posterior, sin embargo también se puede crear mediante la difusión de átomos dopantes en este caso de boro. El BSF se puede encontrar de manera localizada o no localizada (ver Figura 3.6). Para un BSF localizado la superficie posterior se encuentra pasivada, evitando así la recombinación superficial.

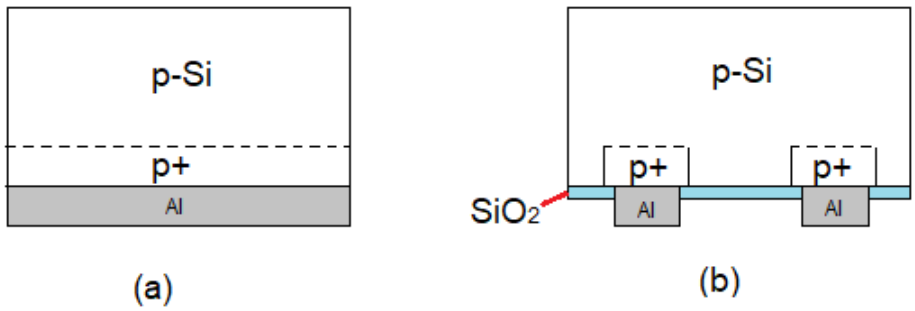


Figura 3.6 Representación esquemática de la parte posterior de la celda con (a) BSF y (b) BSF localizado.

Para crear un BSF con aluminio, se puede recurrir al depósito de aluminio evaporado por técnica e-beam o bien depositando pasta de aluminio por medio de técnicas de serigrafía [27], posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico a altas temperaturas (600-900°C). Otra manera de formar un campo posterior es difundiendo átomos dopantes, boro o fósforo según el caso, a elevadas temperaturas (900-1100°C).

3.1.5 Formación de contactos metálicos

Para la formación de los contactos metálicos superiores se empleó la mascarilla mostrada en la Figura 3.7, la cual consta de 9 rejillas con dimensiones de 1cm x 1cm. Se emplea la técnica de fotolitografía denominada *Lift-off*.

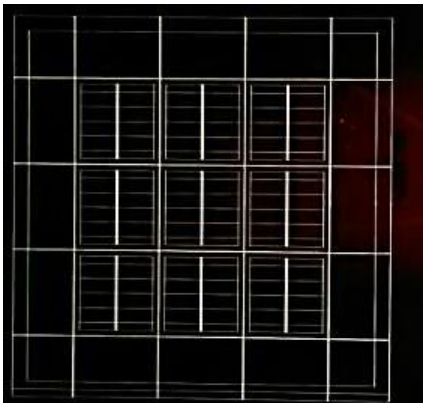


Figura 3.7 Mascarilla campo oscuro para contactos superiores, dimensiones 1cmx1cm por celda.

Lift- off es una técnica que sirve para crear estructuras en la superficie del substrato usando un material de sacrificio, comúnmente el material utilizado suele ser fotoresina. El proceso consiste en crear sobre la superficie del substrato un patrón inverso al deseado, a través del depósito y revelado de una fotoresina, en el caso de este trabajo se requirió de fotoresina positiva y mascarilla de campo oscuro (Figura 3.7). Una vez que se tienen las geometrías en la superficie del substrato se procede al depósito del metal (aluminio) y finalmente, la resina es removida junto con el metal excedente no deseado. Los pasos de un proceso de *Lift-off* se muestran en la Figura 3.8.

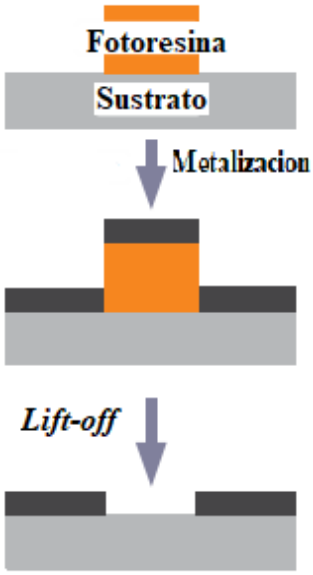


Figura 3.8 Secuencia de un proceso de *Lift-off* [28]**.**

Para este trabajo se depositó aluminio con un espesor de 0.9µm. El contacto inferior no requiere de una geometría en particular por lo que se cubrió completamente la superficie posterior de la oblea con aluminio de espesor de 5µm.

3.1.6 Aleación

Como paso final para el proceso de fabricación se lleva a cabo un tratamiento térmico a 450°C, en ambiente de nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2), este tratamiento tiene una duración de 20min. Finalmente las celdas son cortadas en el laboratorio del INAOE. Las celdas terminadas se pueden ver en la Figura 3.9.

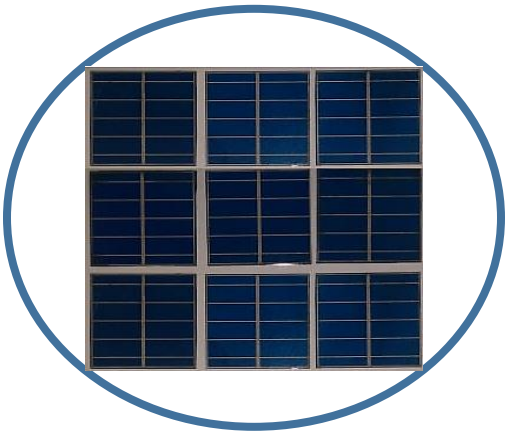


Figura 3.9 Celdas obtenidas del proceso de fabricación.

3.2 Técnicas de caracterización

En este apartado se presentan las técnicas de caracterización que fueron empleadas en este trabajo de investigación, dentro de las cuales se encuentran el perfilado electroquímico, con el que se obtienen las profundidades de unión y concentraciones superficiales. Para la caracterización eléctrica de las celdas fabricadas, se hizo uso del simulador solar (Oriel Newport SOL-2A) el cual cuenta con las condiciones estándar de AM 1.5 (100 mW/cm²).

3.2.1 Perfilador electroquímico

El perfilador electroquímico es un equipo utilizado para la medición de perfiles de dopado en semiconductores, a través de la técnica de medición electroquímica capacitancia-voltaje (ECV- Electrochemical Capacitance-Voltage Profiling), técnica usada tanto para la investigación como por la industria. Por medio de esta técnica se obtienen los perfiles de concentración de los portadores eléctricamente activos en capas semiconductoras. El perfilador electroquímico con el que cuenta el INAOE es el CVP21 mostrado en la Figura 3.10.

Figura 3.10 Perfilador electroquímico modelo CVP21 marcaWEP.

La técnica ECV utiliza un contacto Shottky formado entre la interfaz de la superficie del semiconductor y la sustancia electrolítica, donde la región de agotamiento tiene características de un capacitor, a partir del cual se obtiene información sobre la concentración de los portadores.

La Figura 3.11 muestra el diagrama esquemático del perfilador electroquímico. La muestra es presionada por un O-ring y la celda se llena con electrolito, un potencial es aplicado entre el electrodo de platino y el semiconductor, formando así la región de agotamiento, la cual es medida respecto al electrodo de referencia. La corriente varía entre el semiconductor y el electrodo contador permitiendo controlar las condiciones de grabado.

El cálculo de la concentración de los portadores en la superficie del semiconductor, se realiza a través de mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) de la unión Shottky. Para el caso de este trabajo se usó una sustancia electrolítica a base de Bifloururo de Amonio (NH_4HF_2), solución que también sirve para desintegrar la superficie del silicio. El grabado del silicio y la constante medición capacitancia-voltaje permite obtener los perfiles de difusión, la concentración de los portadores en la superficie y la profundidad de unión (*Xj*).

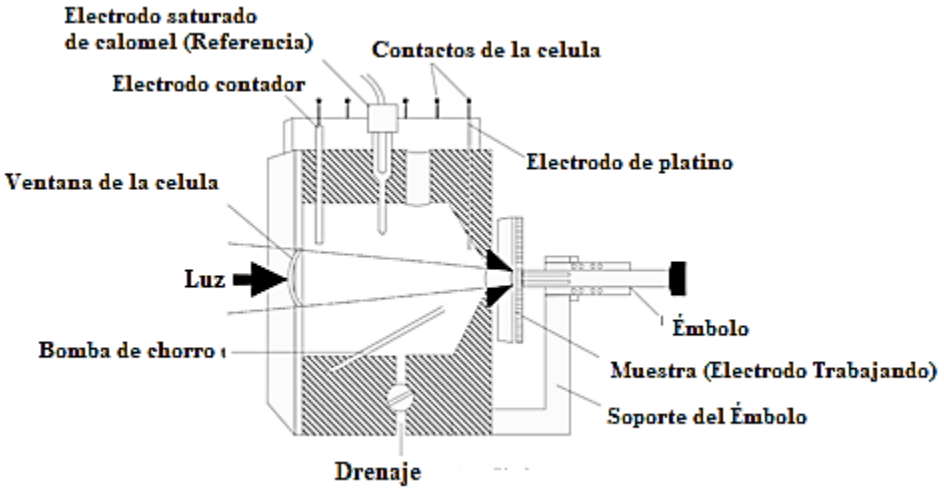


Figura 3.11 Esquema del perfilador electroquímico CVP21 [29]

3.2.2 Simulador Solar

Las curvas de corriente-voltaje (I-V), se obtienen bajo la iluminación AM1.5 de un simulador solar. Los simuladores solares son equipos que emulan la radiación solar, con un espectro que abarca desde el ultra-violeta (UV) hasta el infrarrojo (IR) con una intensidad de 100mW/cm². Estos equipos son empleados debido a que la radiación solar no tiene una intensidad y distribución espectral constante sobre la superficie terrestre, razón por la cual la industria solar fotovoltaica recurre a los simuladores solares para realizar la caracterización eléctrica de las celdas solares de manera estándar.

De acuerdo a la norma ASTM E927-5 [30] y la norma europea IEC 60904-9, los simuladores solares se clasifican conforme a su funcionamiento en tres clases: A, B y C. Estas clases cuentan con 3 criterios importantes de clasificación: coincidencia espectral (spectral match), uniformidad espacial de irradiancia (spatial non-uniformity) y estabilidad temporal (temporal instability).

La coincidencia espectral compara que tan cercano es el espectro del simulador solar al espectro solar referenciado a AM1.5. La uniformidad espacial es la encargada de asegurar que la luz que incide sea uniforme en toda el área de prueba y, finalmente, la estabilidad temporal mide la variación de la luz que se está simulando, respecto al tiempo.

El simulador solar con el que se cuenta en laboratorio de microelectrónica del INAOE es el Newport Oriel Sol 2A (ABA). Este equipo fue empleado para obtener todos los parámetros eléctricos de las celdas solares fabricadas en el presente trabajo de investigación. El simulador cuenta con una lámpara de Xenón que genera a una temperatura de 5800K y emite un espectro solar similar al de un cuerpo negro. La potencia de la lámpara se controla a partir de una fuente de alimentación Newport model 69922, haciendo que la lámpara opere con una potencia/corriente constante.

Para la obtener los parámetros de desempeño de las celdas solares, es necesario colocarlas en una base que sirve como contacto inferior, con dos micropuntas ubicadas en los contactos superiores (rejilla) de las celdas, dichas micropuntas funcionan como contacto superior. Las celdas son polarizadas con un electrómetro que a su vez controla y toma lectura desde una computadora (ver Figura 3.12), las variaciones de corriente y voltaje bajo iluminación son interpretadas por un programa realizado en *LabVIEW*® para el INAOE. Como resultado se obtienen curvas de corriente-voltaje (I-V), factor de llenado (FF), eficiencia (η), corriente de corto circuito (*Isc*) y voltaje de circuito abierto (*Voc*).

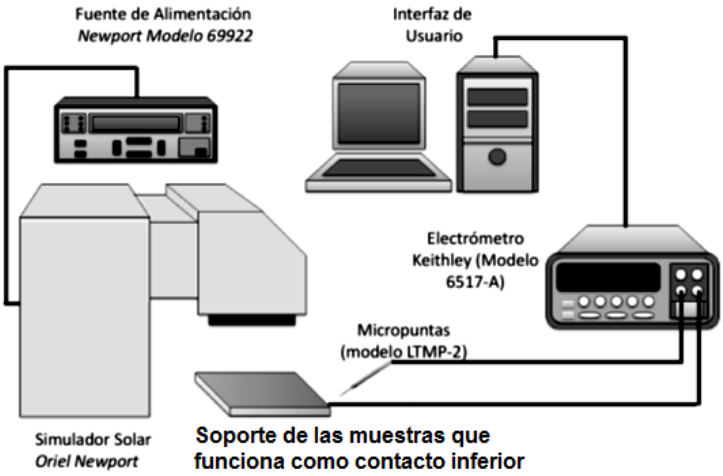


Figura 3.12 Diagrama esquemático de los equipos usados junto con el simulador solar para caracterizar celdas solares

Capítulo 4

Procesos de fabricación, análisis y resultado

En este capítulo se describen todos los procesos llevados a cabo en el presente trabajo de investigación, así como también los resultados de estos y su análisis.

4.1 Caracterización de los perfiles de difusión de fósforo en sistema RTP

El sistema RTP del INAOE es un equipo de reciente adquisición y que no había sido utilizado, hasta el momento, para realizar algún proyecto de investigación. Con el fin de fabricar difusiones tipo n en este equipo, se requirió caracterizar el sistema RTP utilizando diferentes tiempos y temperaturas para conocer la profundidad de unión (Xj). El objetivo fue encontrar las condiciones adecuadas para generar una $Xj \approx 0.5\mu m$ y una alta concentración superficial (del orden de 10^{20}) para poder tener un emisor n+.

Para esta caracterización se recurrió al software Silvaco para la obtención de perfiles de difusión de fósforo en silicio dopado tipo “p”. La simulación es importante para establecer un punto de partida en el desarrollo experimental de un proceso de fabricación y reducir el tiempo y costos de experimentación en la caracterización del RTP.

4.1.1 Simulación de los perfiles de dopado con fósforo en sistema RTP con Silvaco

Con el objetivo de observar la influencia que tiene la temperatura sobre la profundidad de unión (Xj) se propusieron 3 iteraciones de temperatura y tiempo como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Iteraciones propuestas para observar perfiles de dopado

Temperatura (°C)	Tiempo segundos
950	30
	45
	60
1000	30
	45
	60
1100	30
	45
	60

Para la simulación se usó el software Athena de Silvaco. En la simulación se empleó el substrato de silicio tipo "p" (concentración $1x10^{15}$) y como sustituto del SOD se colocó un óxido de silicio (SiO_2) altamente dopado con fósforo (concentración $1x10^{23}$) con un espesor de $0.2\mu m$.

Las simulaciones obtenidas se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2, sus respectivos valores de Resistencia de cuadro (Rsh) y Profundidad de unión se visualizan en la tabla 4.2.

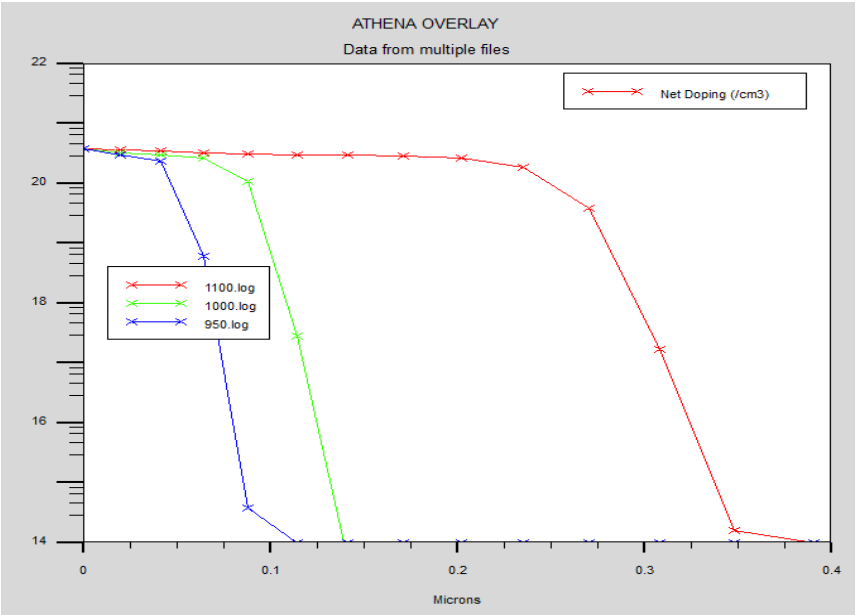


Figura 4.1 Simulación del perfil de dopado con fosforo después de 30s a diferentes temperaturas.

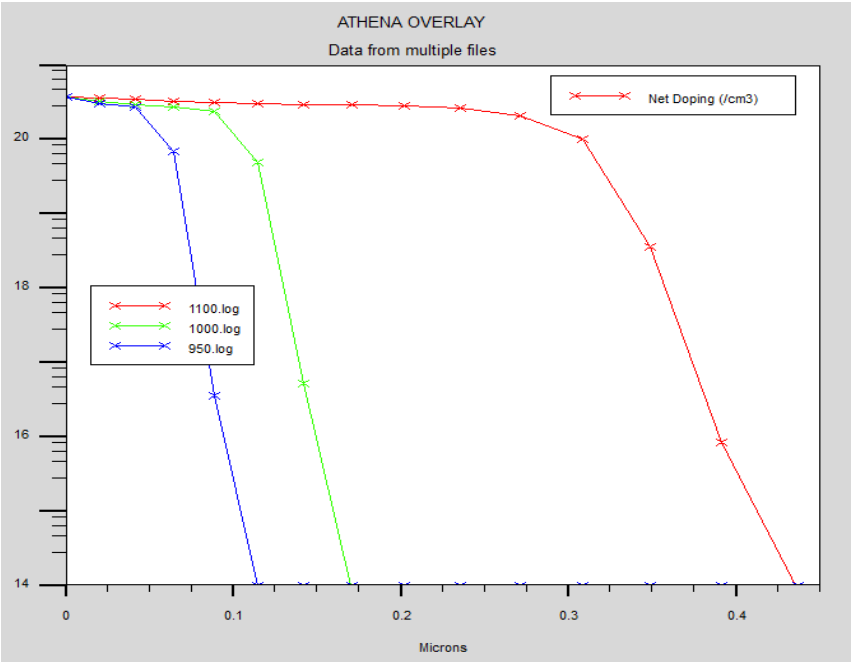


Figura 4.2 Simulación del perfil de dopado con fosforo después de 45s a diferentes temperaturas.

Tabla 4.2 Valores de Xj y de Rsh simulados.

	30 segundos		45 segundos	
T(°C)	Xj (μm)	Rsh(Ω/cuadro)	Xj (µm)	Rsh(Ω/cuadro)
950	0.09	46.61	0.10	38.85
1000	0.13	26.37	0.16	21.98
1100	0.34	9.00	0.42	7.47

4.1.2 Difusión de fósforo en RTP

Para la difusión de fósforo por Spin on dopant, se utilizaron cuartos de obleas de 4” de diámetro cuyo método de obtención fue Czochralski (CZ), con orientación 100 y tipo de substrato p-Si (dopadas con boro), con una resistividad de 3-10Ω-cm. Teniendo un total de 9 muestras.

Para comenzar con el proceso, las obleas fueron limpiadas con Tricloroetileno y

Acetona, posteriormente se realizaron limpiezas RCA's y se les retiro el óxido nativo mediante una solución buffer grabante a base de ácido fluorhidrico (BHF 7:1). Posterior a las limpiezas se procedió con el depósito de la película dopante bajo las siguientes condiciones:

- Se utilizó la solución FILMTRONICS P509.
- Preparación de la solución: 4 partes del solvente (metanol) y una parte de soluto.
- Derramar aproximadamente 1 ml de la solución sobre la oblea.
    - Centrifugado: 1000 rpm. – t= 60 s.

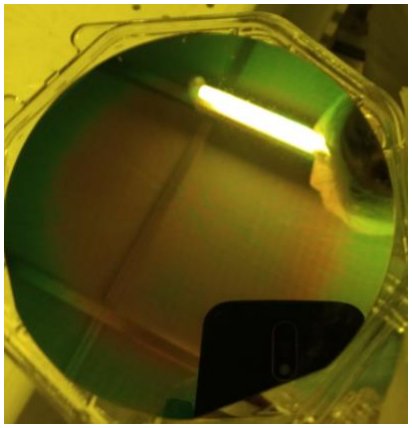


Figura 4.3 Película SOD depositada a 1000rpm

Para el recocido de la película SOD se hicieron dos pruebas:

1.-La primera fue un recocido en parrilla durante 30min a una temperatura de 110°C. Hacerlo de esta manera tiene la desventaja de que la película queda aún con solvente, provocando el desprendimiento de la película con facilidad.

2.- El segundo experimento para el recocido de la película depositada fue introducir la oblea en un horno convencional a 110°C por un tiempo de 15min. El resultado fue una película más resistente y visiblemente menos brillosa lo que indicaba un mejor secado del solvente.

Para la difusión del dopantes se utilizó una rampa de temperatura como se muestra en la Figura 4.4. Se usaron lapsos de 20s (hasta antes de sobrepasar los 700°C) con la finalidad de ayudarle al pirómetro a estabilizarse, de lo contrario incrementos de temperatura más rápidos y con una sola pendiente ocasionan que el pirómetro no vaya a la par con la rampa programada, si no que oscile demasiado alrededor de ésta, haciendo que el tratamiento térmico tenga un rango de error de $\pm 100°C$. Una vez alcanzados los 700°C la temperatura fue aumentada 50°C por segundo hasta llegar a la temperatura deseada (950°C, 1000°C y 1100°C) donde permaneció 30s y 45s según el caso.

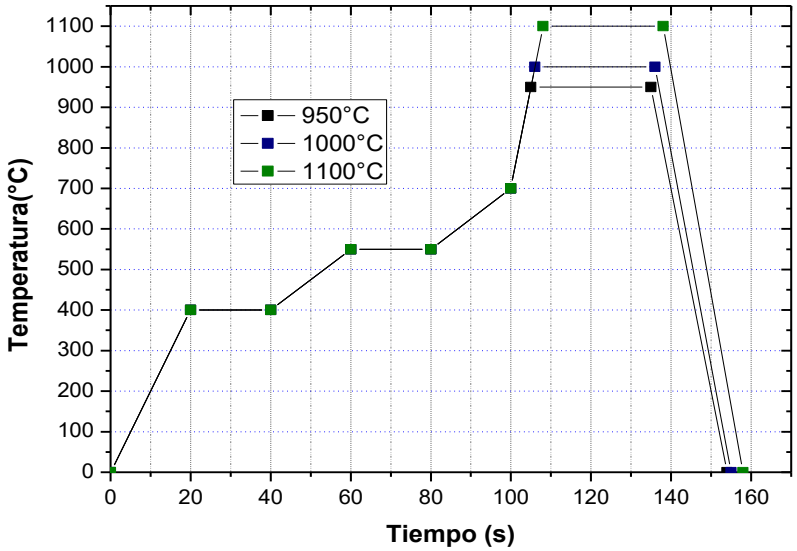


Figura 4.4 Rampas de temperatura usadas en el RTP JET FIRST JIPELEC.

Después de haber realizado la difusión, la película de óxido de fósforo restante fue retirada por medio de una oxidación húmeda con peróxido de hidrogeno precalentado a 85°C, las muestras se introdujeron en el peróxido por 20 min y el óxido crecido se grabó en solución HF (1:1) hasta lograr una superficie hidrofóbica.

4.1.3 Resultados

Como se mencionó previamente, el sistema RTP está hecho para trabajar con obleas de 4”, sin embargo, las muestras ocupadas fueron cuartos de oblea de 4”, por lo que fue

necesario encontrar una alternativa para poder colocar las muestras dentro de la cámara del RTP. Para esto se usaron 3 piezas de cuarzo cortadas a la altura de los postes que sostienen a las obleas de 4”. Sobre estas piezas fueron colocadas las muestras para cada tratamiento térmico.

La tabla 4.3 muestra los resultados del voltaje promedio de las mediciones de 4 puntas para las muestras tratadas a las tres temperaturas (950°C, 1000°C y 1100°C). Se puede notar que a los 950°C y con 30s de difusión, se puede obtener una profundidad de unión menor a 0.5µm, que es lo que se desea. Para hallar la profundidad de unión, se tomaron de 1-3 perfiles por muestra, obteniendo un promedio para cada caso (Xj tabla 4.3), la Figura 4.5 muestra los perfiles que se obtuvieron en el perfilador electroquímico para cada temperatura y tiempo.

En lo que respecta a los valores de Rs y Xj extraídos de las simulaciones, los valores que se obtuvieron son totalmente diferentes, siendo esta una de las desventajas del uso del RTP, puesto que es difícil modelar su comportamiento.

Tabla 4.3 Valores de Xj y Rsh en obleas con difusión de SOD a 950°C, 1000°C y 1100°C a diferentes tiempos.

950°C		
	P-30s	P-45s
Rsh[Ω/□]	19.21	18
$\boldsymbol{XJ[\mu m]}$	**0.46**	**0.5**
1000°C		
Rh[Ω/□]	13	10.38
$\boldsymbol{XJ[\mu m]}$	**0.67**	**0.74**
1100°C		
Rsh[Ω/□]	11.24	9.10
$\boldsymbol{XJ[\mu m]}$	**0.8**	**1.2**

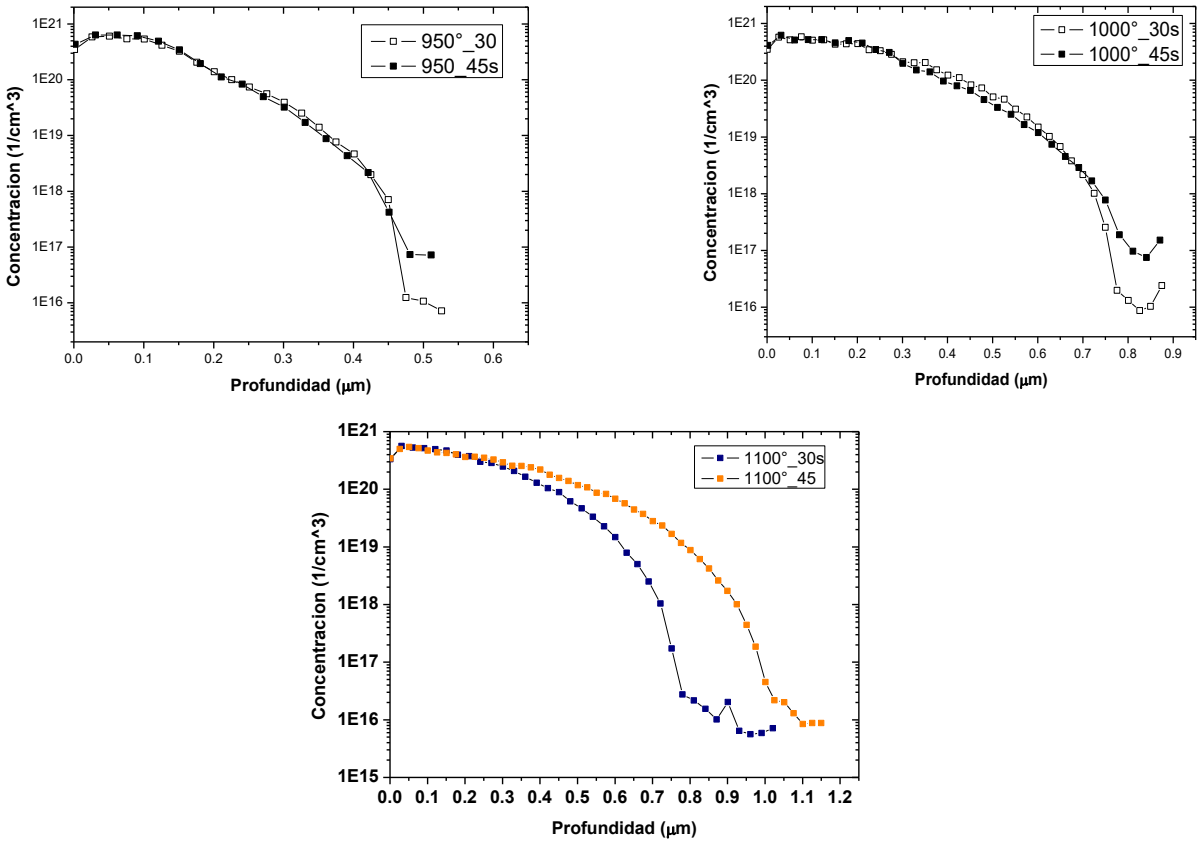


Figura 4.5 Perfiles de difusión obtenidos en el RTP para cada temperatura.

4.2 Fabricación de celdas c-Si con campo posterior de boro (SOD-B)

Como continuación al trabajo se procedió a la fabricación de una celda solar, cuyos procesos de difusión atómica fueran completamente en el sistema RTP, con una doble difusión, una en la cara superior y otra en la posterior de la oblea, los pasos del proceso de fabricación se muestran en la Figura 4.6.

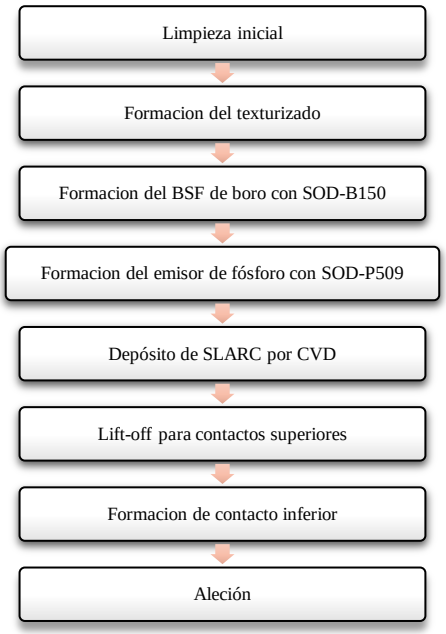


Figura 4.6 Proceso de fabricación para una celda con BSF fabricada en RTP

Para el proceso se utilizaron 3 obleas Cz de 4” de diámetro, con orientación 100 y dopadas con boro, cuya resistividad es de 3-10Ω-cm.

4.2.1 Proceso de fabricación de una celda en RTP

Para realizar el texturizado las muestras fueron únicamente desengrasadas (TCE y Acetona) para poder sumergirlas en una solución grabante a base de KOH e IPA por 50min, esto con la finalidad de formar pirámides aleatorias que impidan la reflexión de la luz en ambas superficies de la oblea.

Después del texturizado se realizó el BSF con difusión de boro bajo las siguientes condiciones:

- Limpieza inicial de las muestras a base de TCE y Acetona, seguidas de RCA1 y RCA2 y grabado del óxido nativo a base de una solución BHF.
- Depósito de película dopante a temperatura ambiente:
    - Se diluyó el SOD en metanol en una proporción de 1:4 respectivamente, esto con la finalidad de tener una mejor uniformidad en el depósito.

- Se derramó 1ml aproximadamente del dopante sobre la oblea ya colocada en el spinner y se giró a 1000rpm durante 60s.

- Evaporación de solventes en horno convencional durante 15min a 110°C

Una vez que se tuvieron las muestras listas con la película dopante, se realizó la difusión. El tratamiento térmico se llevó a cabo en el RTP del laboratorio de LiMEMS del INAOE, el tratamiento se realizó a 1100°C durante 60s en ambiente de N_2. El perfil térmico utilizado se muestra en la Figura 4.7.

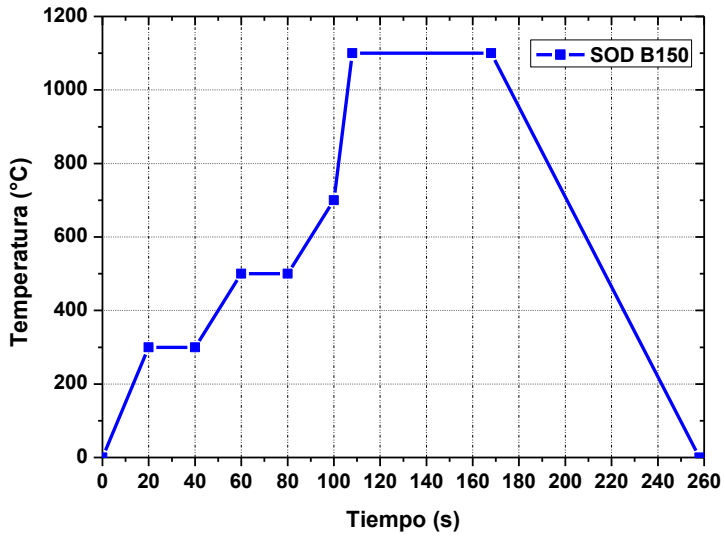


Figura 4.7 Rampa de temperatura para la difusión de boro

Durante la difusión se forma un vidrio de borosilcato que retira a través de una oxidación húmeda con Peróxido de Hidrógeno a 85°C durante 20 min, seguido de un grabado en Hf 1:1. A continuación se depositó la solución FILMTRONICS P509 (Fósforo) en la parte superior de la oblea y se difundió en el RTP a 950°C por 30s, con la rampa de temperatura mostrada en la Figura 4.8. De la misma manera que en el caso anterior, la película de fosfosilicato (PSG) fue removida.

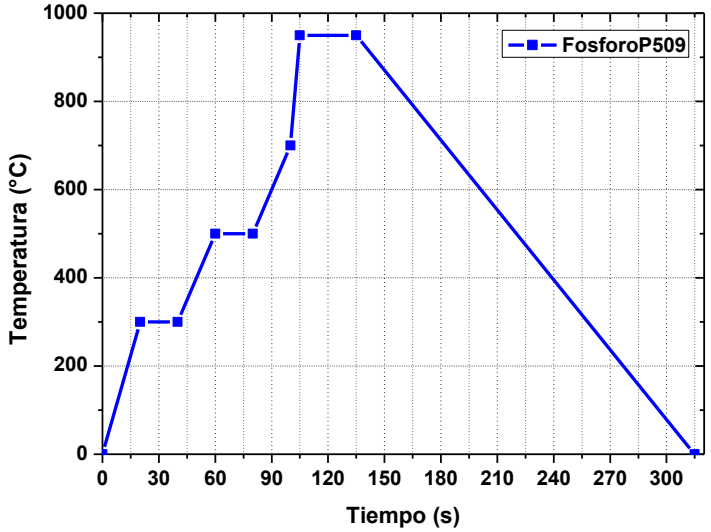


Figura 4.8 Rampa de temperatura empleada para la difusión de fósforo

Como película antirreflejante sencilla (SRLAC) se depositó un oxido con un espesor aproximado de $\approx 110nm$ por medio de un sistema CVD. Para la formación de contactos superiores, fue necesario grabar el óxido que se encontraba en las áreas a ocupar por los contactos, y empleando el proceso de lift-off para el depósito de aluminio por técnica e-beam. El contacto inferior se obtuvo depositando aluminio en la evaporadora, el espesor de ambos contactos fue de $1\mu m$, estos contactos requirieron de una aleación a 450°C por 20min.

La Figura 4.9 muestra la medición del perfil de dopado del emisor que se formó para la celda, donde el Xj es de 0.38µm, menor a las 0.5µm esperadas.

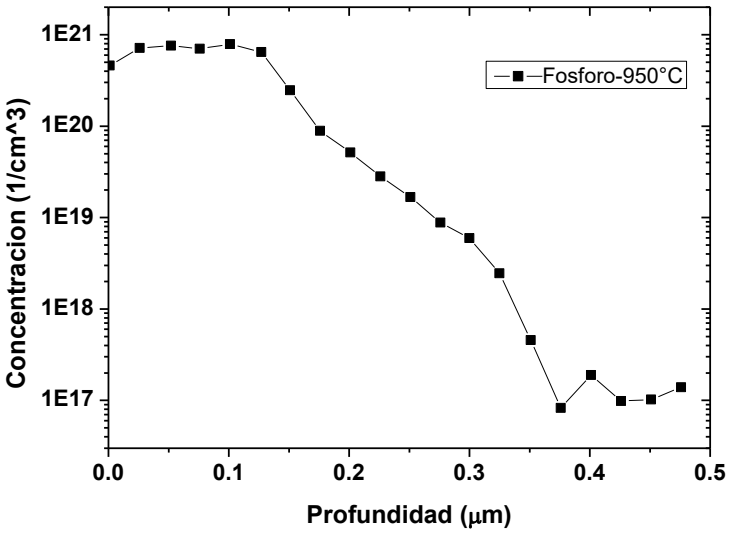


Figura 4.9 Perfil de difusión del emisor.

4.2.2 Resultados

Se obtuvieron un total de 7 celdas solares con superficie texturizada, de dimensiones de 1cm x 1cm y 1 celda solar con un área de 15.48cm² (2”). Para obtener de sus parámetros de desempeño se uso el simulador solar New Port Oriel Sol 2A, en la Tabla 4.4 y las Figuras 4.10 y 4.11 se muestran los resultados de las mediciones obtenidas bajo condiciones de iluminacion AM 1.5, para cada una de las celdas fabricadas.

Tabla 4.4 Parámetros de desempeño obtenidos de cada celda

Celda	FF	Eff (η)	Isc	Voc
1	60%	11.30%	35mA	0.52V
2	65%	12.08%	35mA	0.52V
3	60%	11.04%	34mA	0.52V
4	64%	11.9%	35mA	0.52V
5	60%	10.89%	34mA	0.52V
6	64%	11.8%	35mA	0.52V
7	67%	12.55%	35mA	0.52V
Promedio	62%	11.65%	35mA	0.52V
2”	27%	2.5%	318mA	0.45V

Una de las mejoras esperadas con la creación de un campo posterior (BSF), era el aumento de factor de llenado, pues el BSF ayuda a que los portadores fotogenerados en el substrato (más allá de la zona de agotamiento), en este caso electrones, no se recombinen y los impulsa a llegar a la unión *pn* para posteriormente llegar a la superficie y ser recolectados por los contactos. El resultado fue un promedio de 62% de factor de llenado lo que indica que la difusión del boro no contribuyo a una mejora. Al momento de la fabricación de este proceso, solamente se contaban con obleas de 500µm, por lo general se suele trabajar con sustratos de $300\mu m$ de espesor esto afecta directamente a los tiempos de vida de los portadores, pues al tener un sustrato con mayor grosor, la distancia que tienen que recorrer los portadores para salir es mucho mayor a la longitud de difusión de estos, resultando en la pérdida de ellos por recombinación. En las eficiencias se puede observar una disminución respecto a un trabajo previo, con eficiencias del 14%.

En lo que respecta a la celda de 2”, la eficiencia obtenida fue de tan solo el 2.5%, además de que el efecto de la resistencia en serie es más notorio. Esto es debido a que la corriente de fuga es mayor y las pérdidas por recombinación también lo son, pues estos efectos indeseables tienen mayor presencia al aumentar el área.

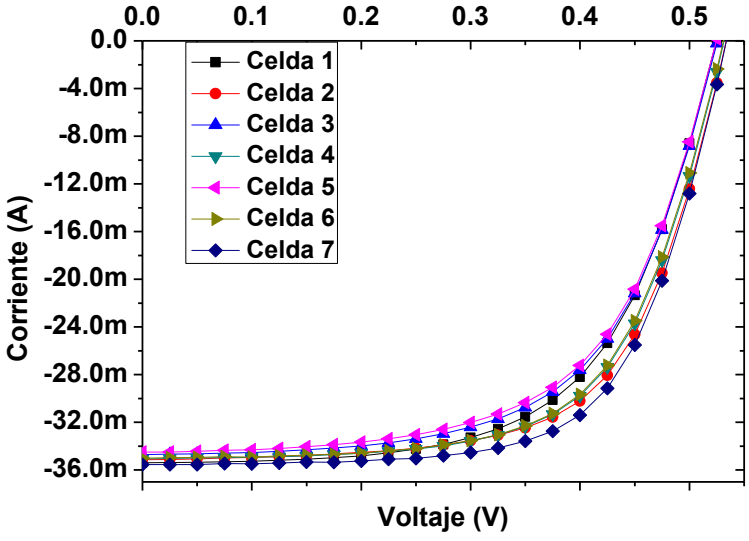


Figura 4.10 Curvas de I-V obtenidas de cada celda de 1cm².

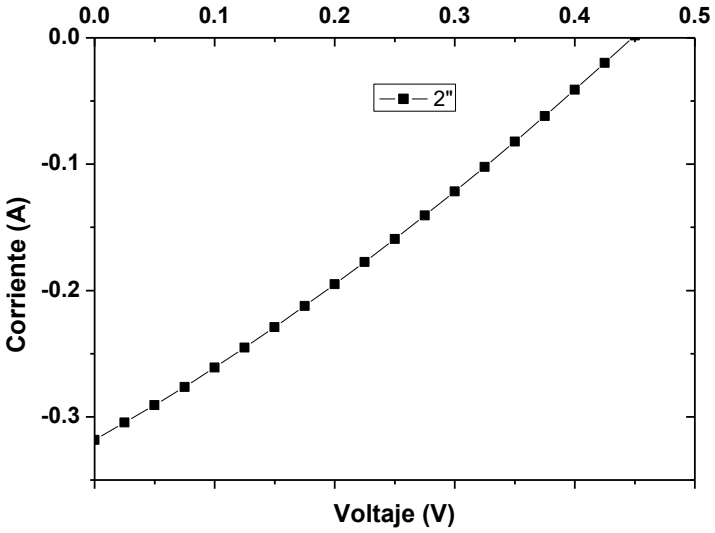


Figura 4.11 Curva I-V obtenida para la celda de 2”.

4.3 Fabricación de celdas c-Si con difusión de aluminio por medio del sistema RTP para la formación de un BSF.

Como otra alternativa para la creación de un campo posterior, se realizaron 3 procesos de fabricación de celdas solares de 1cm² con difusión de aluminio, a dos de los procesos se les depositó aluminio por la técnica e-beam en la evaporadora del laboratorio de microelectrónica y para el tercer proceso se utilizó pasta de aluminio. Para estos procesos el emisor fue formado en un horno convencional mediante fosfina, utilizando 3 obleas de 2”, Cz con orientación 100 y dopadas con boro, cuya resistividad es de 3-10Ω-cm y con un espesor de 300µm. El flujo del proceso de fabricación se muestra en la Figura 4.12.

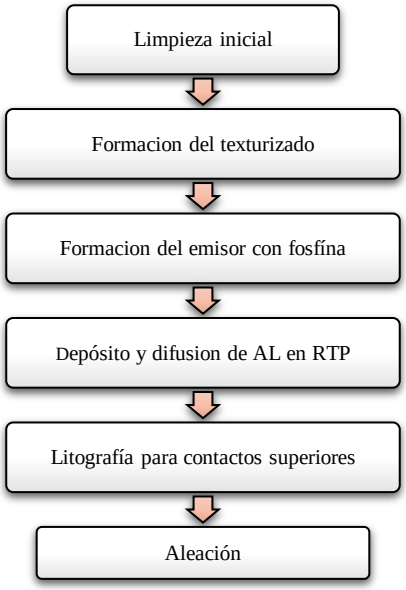


Figura 4.12 Pasos del proceso de fabricación de celdas con BSF de aluminio.

4.3.1 Proceso de fabricación de una celda con difusión de AL en un sistema RTP

Las celdas fabricadas tienen la estructura mostrada en la Figura 4.13. Las obleas cuentan con texturizado húmedo a base de KOH en ambas superficies. Como en este proceso la intención fue optimizar el trabajo previo que se tenía, para la formación del emisor se usó fosfina (PH_3) en lugar de SOD; el fósforo fue difundido en la cara superior a 950°C. Durante la redifusión, se creció un óxido en ambiente de vapor de agua, mismo que tiene la función de capa antirreflejante (SRLAC) y para los contactos superiores, se abrieron ventanas y se depositó aluminio por técnica e-beam. En la parte inferior se difundió aluminio por medio del sistema RTP, este aluminio también cumple la función de contacto inferior.

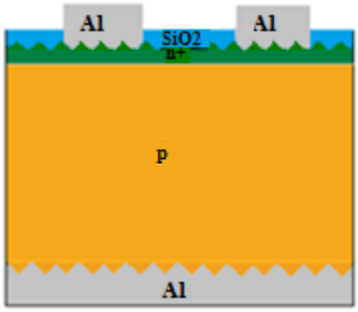


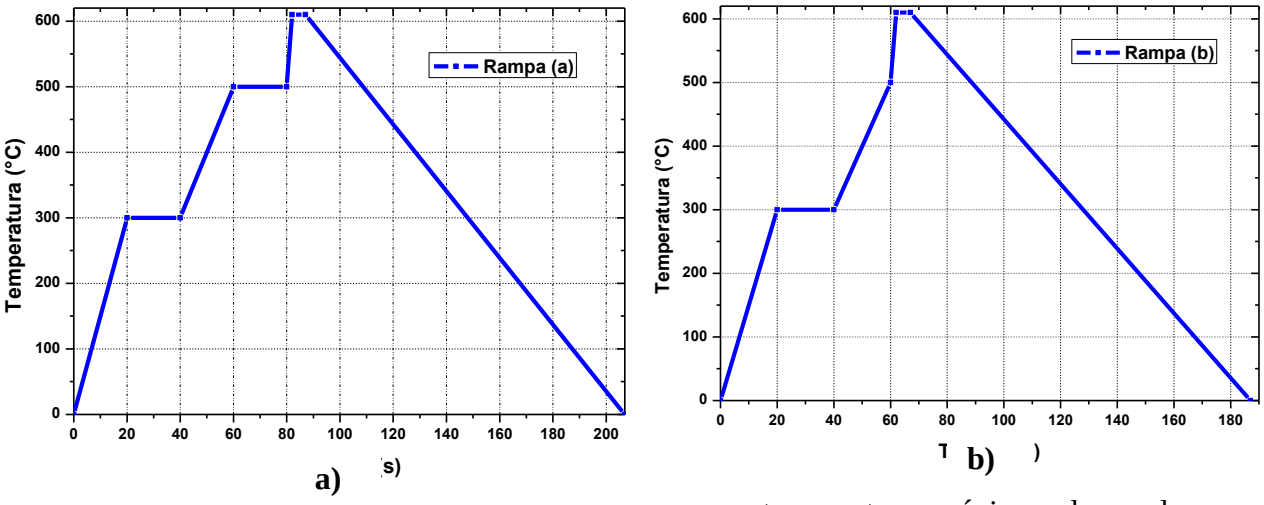
Figura 4.13 Estructura de una celda con BSF de aluminio

Previo al texturizados las obleas fueron limpiadas y desengrasadas con TCE y Acetona, posteriormente se les grabó el óxido nativo mediante una solución BHF 7:1 y se procedió con el texturizado sumergiendo las muestras en una solución grabante a base de KOH por 50 min.

Para la formación del emisor fue necesario crecer primero un oxido como enmascarante de las caras posteriores de las obleas, esto para evitar que también se doparan, el óxido se creció en ambiente húmedo durante 20min a 1000°C. Debido a que durante el proceso de oxidación a ambas caras de las obleas se les crece el óxido, fue necesario retirarlo de la cara superior con solución BHF (7:1), una vez hecho esto, el paso siguiente fue formar el emisor mediante la difusión del fósforo. El pre-depósito se llevó a cabo durante 7 minutos a 950°C, con una mezcla de gases de fosfina (PH_3), Nitrógeno (N_2) y oxigeno (O_2), durante esta etapa se crea una película de vidrio de fosfosilicato (PSG), la cual fue grabada con la solución HF 7:1 a temperatura ambiente. Posterior al pre-deposito se realizó una re-difusión por otros 7 min a 950°C en ambiente de vapor de agua. Durante el proceso de redifusión se creció un oxido que cuenta con un espesor de alrededor de 144nm, el cual se usó como película anti-reflejante SRLAC.

Una vez formado el emisor se procedió a grabar el óxido de la parte posterior. Seguido del grabado, a dos obleas se les depositó 5µm de aluminio en la cara contraria a donde se fabricó el emisor y para la tercera oblea se le coloco pasta de aluminio, ésta requirió un tratamiento térmico a 170°C por 5 min para evaporar los solventes.

El aluminio de la cara inferior de las obleas se difundió con ayuda del sistema RTP, cada oblea fue sometida al tratamiento de manera individual. Se manejaron dos rampas de temperatura, tal como lo muestra la Figura 4.14. Con la experiencia que se tuvo a inicios del trabajo con el RTP, se pudo notar que para ayudarle al pirómetro a estabilizarse y tener una medición más controlada de la temperatura, era necesario colocarle escalones a la rampa de temperatura, por esta razón se propuso la rampa a). Por otra parte la rampa b) es la rampa propuesta por los fabricantes de la pasta de aluminio, en ambas rampas la



temperatura máxima alcanzada son 610°C, con un tiempo de estabilidad de 5s.

4.14 Rampas de temperatura usadas para la difusión del AL.

La rampa (a) fue aplicada únicamente a una de las dos obleas que contaban con aluminio depositado por e-beam, mientras que tanto para la segunda oblea como para oblea a la que se le coloco pasta de aluminio, la rampa usada para el tratamiento térmico fue la (b).

Para la creación de los contactos superiores se usó un proceso fotolitográfico denominado lift-off. Previo al depósito de aluminio fue necesario un proceso de grabado con oxígeno (O_2) durante 1min y CF_4 por 3:30min, en el sistema micro RIE, para retirar la

resina que pudiera haberse quedado adherida y grabar el óxido que se creó durante el paso de redifusión, posteriormente se depositó 1µm de aluminio.

4.3.2 Resultados

Se obtuvieron un total de 9 celdas solares con superficie texturizada, de dimensiones de 1cm x 1cm, de las cuales 4 tuvieron pasta de aluminio y 5 tuvieron aluminio depositado. De las celdas con alumnio depositado 2 de ellas fueron sometidas a la rampa (a) de la Figura 4.14 y las otras 3 a la rampa (b) . La tabla 4.7 muestra los parámetros de cada celda fabricada, obtenidos de la caracterización de las celdas solares bajo iluminación AM 1.5.

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos bajo condiciones AM 1.5.

	Celda	*FF*	$\eta(\%)$	*Isc*	*Voc*
Proceso 1	Al depositado por e-beam1 rampa a)	67%	13.2%	37mA	0.52V
	Al depositado por e-beam 2 rampa a)	64%	13.9%	38mA	0.55V
Proceso 2	Al depositado por e-beam 1 rampa b)	67%	14.56%	39.17mA	0.55V
	Al depositado por e-beam 2 rampa b)	67%	14.7%	39.17mA	0.55V
	Al depositado por e-beam 3 rampa b)	66%	13.88%	38mA	0.55V
Proceso 3	Al pasta 1 rampa b)	62%	13.05%	38mA	0.55V
	Al pasta 2 rampa b)	62%	12.16%	36.9mA	0.52V
	Al pasta 3 rampa b)	61%	12.86%	38.25mA	0.55V
	Al pasta 4 rampa b)	64%	13.4%	38mA	0.55V

De los procesos fabricados, las celdas del proceso #3 resultaron ser las menos eficientes, ya que al parecer la calidad de la pasta de aluminio es menor a la del aluminio

depositado, tambien se visualiza que el factor de llenado no superó el 64%. De las celdas obtenidas con aluminio depositado, las celdas de proceso 2, tratadas con la rampa (b) resultaron con la mayor eficiencia, sin embargo el factor de llenado no aumentó muy significativamente.En la Figura 4.15 se pueden observar 3 curvas de voltaje contra corriente, cada curva corresponde a la mejor celda de cada proceso, donde notamos que la pasta de aluminio presenta una mayor resistencia en serie.

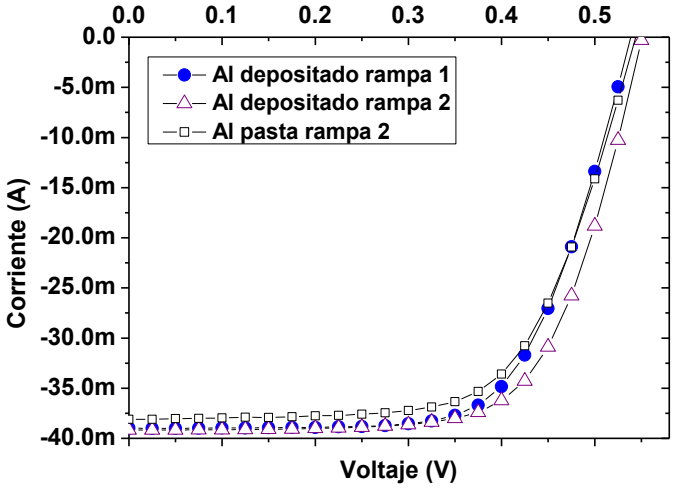


Figura 4.15 Curvas I-V comparativas de la mejor celda de cada proceso.

En la Figura 4.16 se encuentra la vista a 45° tomada del SEM (scanning Electronic Microscope) de una muesta con aluminio en pasta (izquierda) y aluminio evaporado (dereha), donde se presentan las piramides de la cara posterior. En la muestra con alumnio en pasta se observa como ésta presenta una estructura granular y muchos espaciós vacios, para el aluminio evaporado se puede ver que los picos de las pirámides mas altas se encuentran descubiertos, es decir, no hay buena covertura de la película de aluminio. Esto puede ser debido a que las piramides son muy altas ($\approx 3\ a\ 12\ \mu m$) en comparación al grosor de aluminio depositado (5µm).

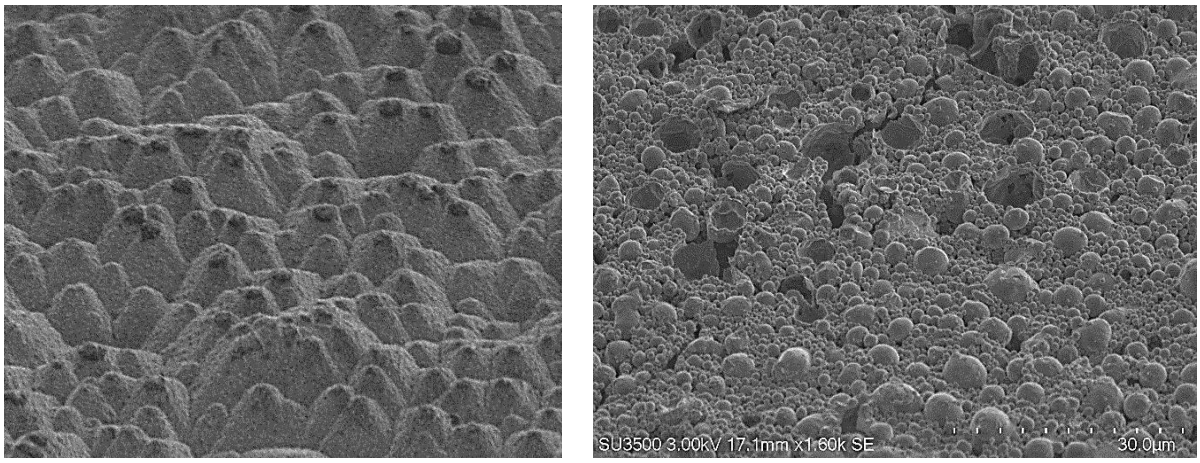


Figura 4.16 Análisis SEM (a) del aluminio depositado por e-beam, (b) de la pasta de aluminio difundido.

En la Figura 4.17 (a) se presentan los resultados obtenidos del análisis EDS de la muestra con contacto posterior de aluminio depositado por e-beam, se obtuvo el 47.61% de átomos de aluminio y 47.08% de átomos de oxígeno. Prácticamente se tiene un átomo de oxigeno por cada átomo de aluminio, esto hizo pensar que entre el aluminio y el substrato existe aire atrapado u óxido. La razón puede ser el crecimiento de una película de óxido debido a la calidad del vacío que se utilizó durante la evaporación del aluminio y a que la evaporadora solo puede depositar un aproximado de 0.9µm por carga, de forma que es necesario volver a colocar blancos de aluminio, ocasionando que pudieran quedar películas de oxígeno entre cada capa de aluminio.

Por otra parte, del análisis EDS de la muestra con contacto posterior de aluminio en pasta Figura 4.17 (b), se observa que el porcentaje de oxígeno y aluminio es de 30.43% y de 42.67% respectivamente, esto corrobora que hay una gran cantidad de oxigeno dentro del material, el cual puede deberse a que no se cuenta con el instrumental adecuado para la colocación de la pasta de aluminio y/o a que la forma de evaporar los solventes no fue la

adecuada.

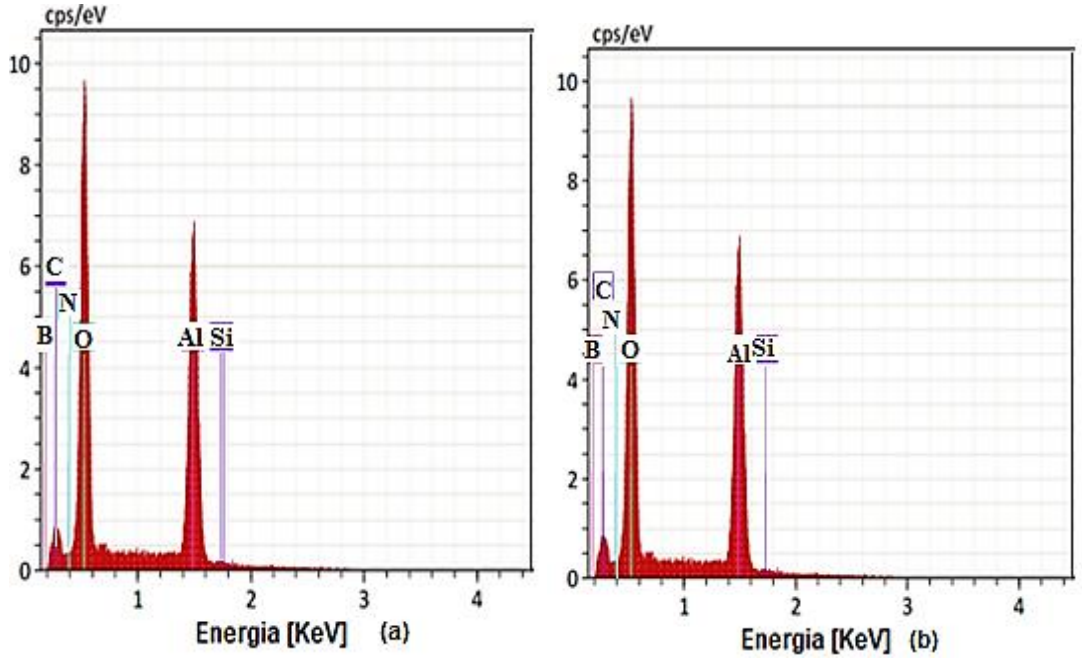


Figura 4.17 Analisis EDS de (a) muestra de aluminio depositado, (b) muestra de aluminio en pasta

4.3.3 Mejoras adicionadas al proceso de fabricación de una celda con difusión de AL en RTP

Con el propósito de mejorar el factor de llenado y la eficiencia de las celdas solares, se realizaron unas mejoras al proceso tomando en cuenta los resultados obtenidos en EDS y se procedió a repetir el proceso de la Figura 4.12 con las siguientes modificaciones:

- Únicamente se usó aluminio depositado por e-beam y la rampa de temperatura (b) de la Figura 4.14.
- Se buscó una mejor calidad de aluminio, a través de un mejor nivel de vacío, depositando el material en la evaporadora del laboratorio de LiMEMS del INAOE.

- Se incluyó adicionalmente un substrato con una sola cara texturizada, además de que el proceso de difusión de Al para el RTP fue a mayor temperatura (850°C).
- Uso de carburo de silicio (SiC) como película antirreflejante, además de proveer el efecto "Down conversion" para incrementar la *Jsc*.

Así pues, se utilizaron substratos Cz y Fz y como películas anti reflejantes óxido de silicio (SiO_2) y carburo de silicio (SiC), se adicionó un substrato Cz, al cual se dejó el contacto inferior plano y la difusión de Al por RTP se realizó a mayor temperatura, con la finalidad de observar la influencia de la temperatura en la formación del BSF. Los procesos fabricados fueron los mostrados en la tabla 4.8.

Tabla 4.6 Procesos con difusión de Al con RTP.

Proceso	Características
1	Cz+ Al depositado en LiMEMS+ SiO2
2	Cz + Al depositado en LiMEMS + SiC
3	Fz+ Al depositado en LiMEMS + SiO2
4	Fz + Al depositado en LiMEMS + SiC
5	Difusión de Al a 850°C (Cz) + Al depositado en LiMEMS +SiO2 + Contacto inferior plano
6	Cz+ Al depositado en LiMEMS+ SiO2 (área de 2")

Estas celdas fueron medidas en el simulador solar New Port Oriel Sol 2A. La tabla 4.9 presenta las características de desempeño de cada celda. En las Figuras 4.18 y 4.19 se encuentran las curvas corriente-voltaje (I-V) medidas bajo condiciones de iluminación AM 1.5 de todos los procesos fabricados. Cabe mencionar que todas las celdas de los procesos 1-5 (Tabla 4.6) tuvieron dimensiones de 1cm x 1cm y la celda del proceso 6 tiene un área de 15.48cm² (2").

Para el proceso 2 y 4 (ver tabla 4.7) en los que se usó a-SiC: H como película antirreflejante, es apreciable el incremento del factor de llenado resultando en un promedio de 72.5 y 75.16 respectivamente, así como también un aumento en la eficiencia promedio

15.82 para oblea Cz y 15.29 para oblea Fz y en el Voc promedio 0.56V para ambos casos, referente a las corrientes, éstas tienen un valor promedio de 38.81mA para Cz y 35.83 para Fz.

La celda con mayor eficiencia η fue fabricada en un substrato Fz, siendo $\eta = 16.4$, con un factor de llenado FF=74, Voc=.58V y una Isc=37.84mA, como película antirreflejante tiene a-SiC: H y ambas caras de la oblea se encuentran texturizadas.

Los dos proceso fabricados con SiO2 como película antirreflejante, muestran una densidad de corriente, menor, teniendo un promedio de 35.57mA para la oblea Cz y de 35.32mA para la oblea Fz. En lo concerniente al factor de llenado si hubo un aumento de este teniendo un promedio de 69.11% en la oblea Cz y de 70.75% en la oblea Fz, sin embargo la disminución de corriente y de Voc se ve directamente reflejado en las eficiencias que no superaron el 14%.

Tabla 4.7 Parámetros de desempeño de las celdas con BSF de aluminio mejoradas

Cz/SiO2-BSF Al 650°					Fz/ SiO2-BSF Al 650°				
	Voc(V)	Isc(mA)	FF (%)	η(%)		Voc(V)	Isc(mA)	FF(%)	η(%)
C1	0.54	36.44	70	13.84	C1	0.52	35.19	71	13.05
C2	0.54	36.89	69	13.92	C2	0.54	34.90	72	13.61
C3	0.54	35.40	70	13.48	C3	0.54	34.44	70	13.10
C4	0.54	34.35	69	12.40	C4	0.54	35.79	71	13.73
C5	0.54	35.83	68	13.27	C5	0.54	35.57	72	13.97
C6	0.54	34.59	69	13.02	C6	0.54	36.84	70	13.93
C7	0.54	35.74	69	13.49	C7	0.54	36.11	69	13.62
C8	0.54	35.67	70	13.5	C8	0.54	33.79	71	13.04
C9	0.54	35.25	68	12.95	-	-	-	-	-
Prom.	0.54	35.57	69.11	13.31	Prom.	.54	35.32	70.75	13.50
Cz/SiC-BSF Al 650°					Fz/SiC-BSF Al 650°				
C1	0.56	39.7	72	16.08	C1	0.56	35.98	75	15.26
C2	0.56	39.05	72	15.85	C2	0.56	36.53	77	15.77
C3	0.56	38.35	73	15.77	C3	0.58	37.84	74	16.44
C4	0.56	39.32	74	16.42	C4	0.56	37.27	77	16.14
C5	0.56	39.20	70	15.51	C5	0.56	32.01	72	13.07
C6	0.56	38.74	73	16.08	C6	0.56	35.38	76	15.06
C7	0.54	38.30	75	15.56	-	-	-	-	-
C8	0.56	37.97	71	15.26	-	-	-	-	-

C9	0.56	38.74	73	15.91	-	-	-	-	-
Prom	0.56	38.81	72.5	15.82	Prom	0.56	35.83	75.16	15.29

En lo que respecta al proceso hecho a 850°C los parámetros de desempeño se muestran en la tabla 4.8. El incrementar la temperatura de difusión de aluminio no tiene efecto benéfico sobre el funcionamiento de las celdas, ya que el factor de llenado no incrementó y tanto la corriente como la eficiencia continúan dentro del rango funcional de los procesos previos, por otra parte el Voc se ve afectado y presenta una ligera disminución.

Tabla 4.8 Parámetros de desempeño de las celdas solares con difusión a 850°C.

850°C-mejora de Al-SiO2				
	Voc(V)	Isc(mA)	FF (%)	η(%)
C1	0.54	38.05	65	13.42
C2	0.54	36.91	65	13.11
C3	0.54	38.40	66	13.81
C4	0.54	38.42	65	13.67
C5	0.52	36.05	68	12.76
C6	0.54	38.37	67	14.03
C7	0.52	36.81	67	13.00
C8	0.54	36.27	70	13.84
C9	0.54	39.91	68	14.77
Promedio	0.53	37.35	67	13.6

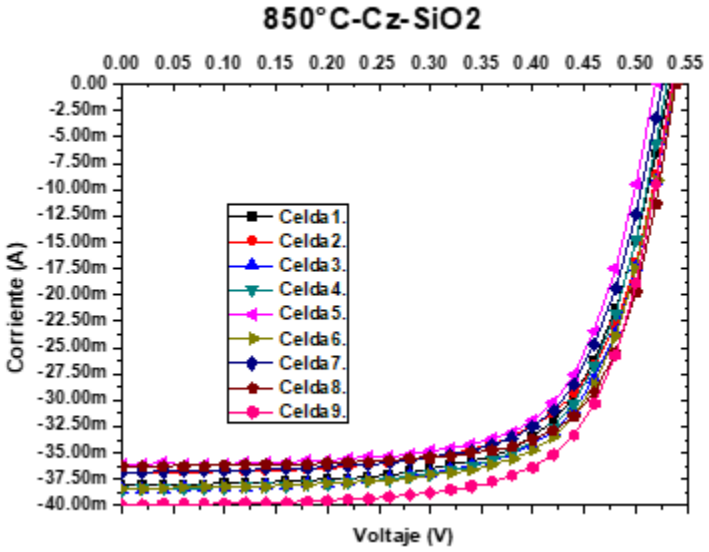


Figura 4.18 Curvas I-V del proceso fabricado a 850°C

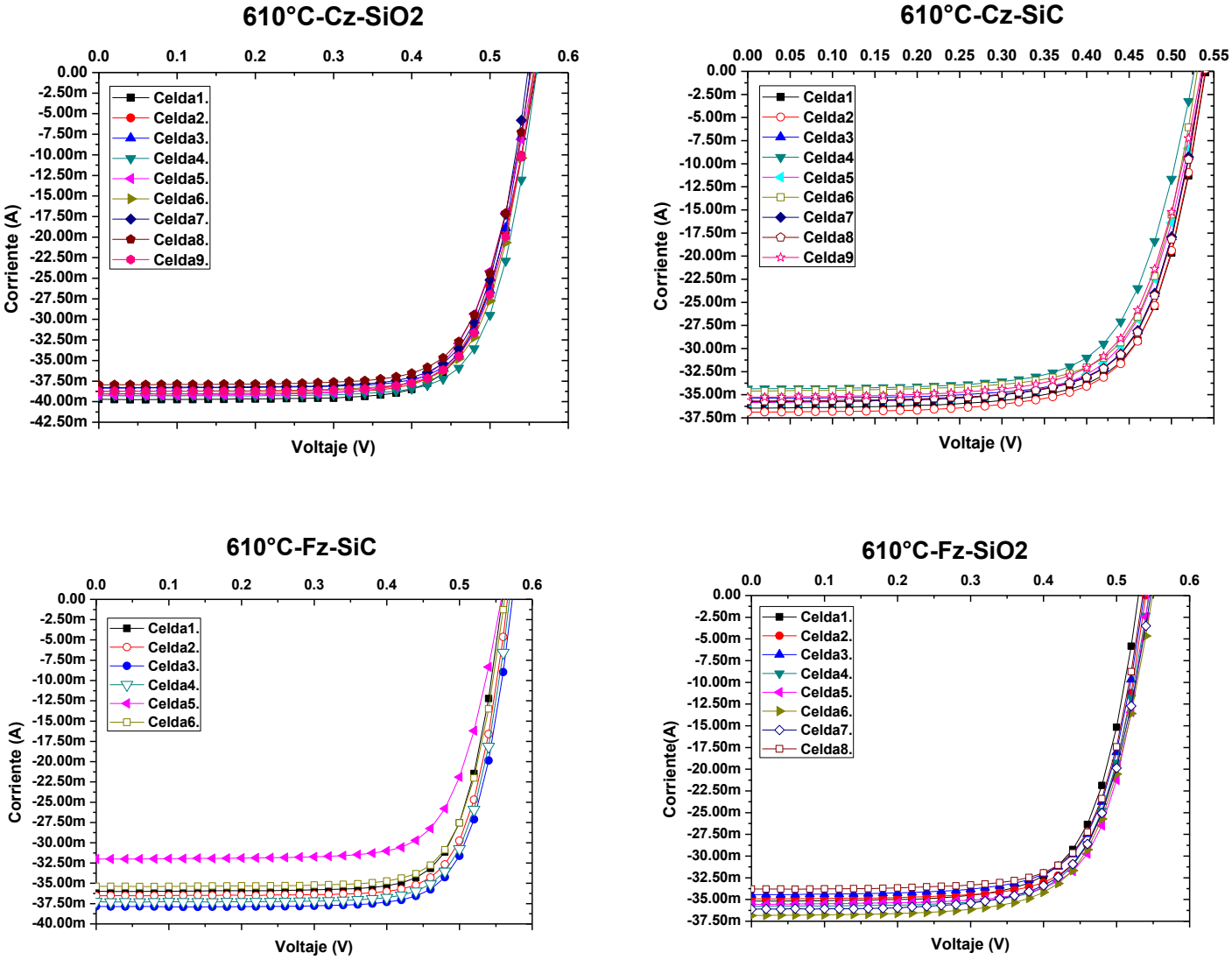


Figura 4.19 Curvas I-V de los procesos fabricados a 610°C.

En tabla 4.9 se encuentran los parámetros de desempeño de la celda de 2” con difusión de aluminio. En comparación con la celda de área de 2” del proceso anterior, se puede notar como la eficiencia incrementó de un 2.5% a un 6.5%, el factor de llenado aumento de 27% a 51%, también en el *Voc* hubo un incremento de .45V a .52V y la corriente de corto circuito incrementó de 318mA a 376mA. Estos incrementos se deben a que el BSF creado, contribuye a reducir la resistencia en serie al crear un campo eléctrico y

a su vez crea un gettering. La figura 4.20 muestra la curva I-V de la celda de área de 2”, en donde es apreciable una notoria mejora respecto a la celda de 2” que se tenía en el proceso previo.

Tabla 4.9 Parámetros de desempeño de las celdas con BSF de aluminio mejoradas

Celda de 2”	
Voc	0.52V
Isc	376mA
FF	51%
η	6.5%

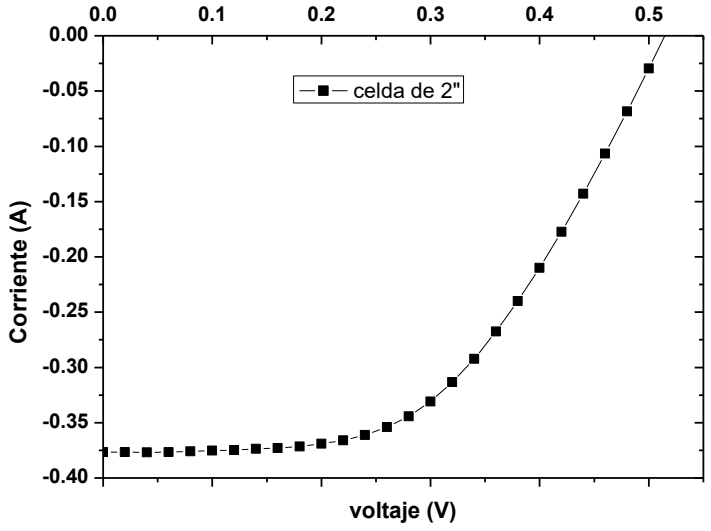


Figura 4.20 Curva I-V de la celda de área de 2” con difusión de aluminio en la parte posterior.

En la figura 4.21 se muestra el perfil de dopado de la difusión de aluminio en la parte posterior de la celda, llevada a cabo a 610°C. Se observa que la profundidad de unión es de 0.85µm.

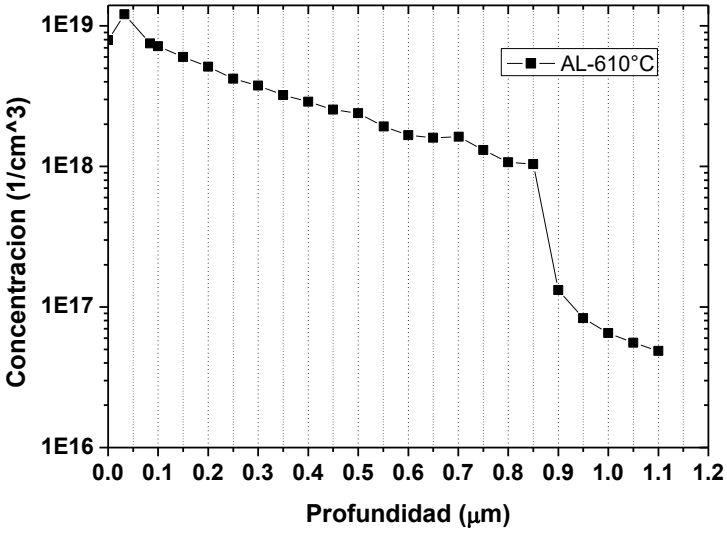


Figura 4.21 Perfil de difusión del Al tratado a 610°C.

La creación de un campo posterior superficial en celdas solares de c-Si BSF (Back Surface Field) contribuye a incrementar el factor de llenado pues, disminuye la recombinación superficial en la parte posterior de las celdas solares, disminuye la resistencia en serie. Esta disminución de la resistencia en serie es apreciable gráficamente en la figura 4.22, donde se muestra una comparación de las curvas I-V de los resultados obtenidos en este proceso de fabricación contra los que se tenían previos al desarrollo de este trabajo de investigación.

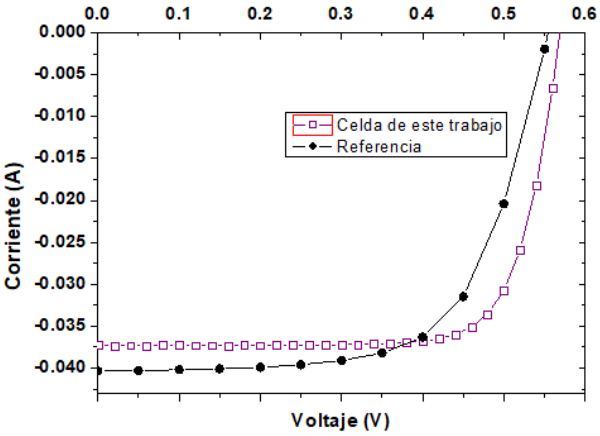


Figura 4.22 Curvas I-V comparativas del proceso actual contra el proceso que se tenía.

Tabla 4.10 Valores comparativos de los parámetros de la mejor celda obtenida en este trabajo Vs trabajo que se tenía.

Parámetros	Celda de este trabajo	Celda de referencia
Ics	37.84mA	39.mA
Voc	.58V	.55V
FF	74%	67%
η	16.44%	14.7%

Conclusiones

Se caracterizaron los perfiles de difusión de fósforo en el sistema RTP, usando Spin on Dopant (SOD-P509), para poder conocer la temperatura y el tiempo de difusión adecuado para formar el emisor, teniendo como resultado que a los 950°C y con 30s de difusión se obtienen profundidades de unión menores a 0.5µm . Así mismo se estudió un proceso de fabricación de celdas solares en el que se utilizó la técnica sol-gel y el proceso de difusión atómica se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos rápidos. Como resultado se obtuvieron celdas solares con eficiencias del 12% y factores de llenado del 66%.

Se elaboró un proceso de fabricación para la formación de un BSF (Back Surface Field) con difusión de Al, a través de un tratamiento térmico rápido. Las celdas resultantes tuvieron un BSF funcional que es lo que se buscaba, es decir que contribuyo al aumento del FF, arrojando eficiencias de 16.4%. El mayor valor del factor de llenado resultante de este trabajo tiene un valor de 78%, en trabajos previos el factor de llenado fue del 66%, superando este trabajo por más del 10%.

Se analizó el efecto que tenía el aumento de la temperatura en la difusión de aluminio. Se encontró que elevar la temperatura de 610°C a 850°C en este trabajo, no contribuye a la reducción de la resistencia en serie, puede deberse a que las condiciones del tratamiento térmico no son las adecuadas para difundir el aluminio a 850°C. Un BSF funcional contribuye principalmente con la reducción de la resistencia en serie, la formación de un campo eléctrico y a su vez con un gettering, esto se ve reflejado en el aumento de la eficiencia, FF y Voc, parámetros que con este incremento de temperatura no se vieron mejorados.

Las celdas fabricadas en este trabajo de investigación, son los primero dispositivos que se fabrican en el INAOE usando el sistema RTP JIPELEC JET FIRST del laboratorio de LiMEMS.

Trabajo a futuro

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se propone como trabajo a futuro una caracterización de diferentes tiempos de difusión de Al en sistema RTP, para observar su influencia en el factor de llenado. Como pudo notarse en este trabajo el *Voc* no supero lo 600mV, por lo que es necesario un amplio estudio para incrementar el *Voc* a través de la disminución de la corriente de fuga (*Io)*, la cual depende de los defectos que se encuentran dentro del sustrato, esto podría lograrse por medio de un gettering. Otro punto importante a estudiar es la formación de un BSF selectivo con película pasivante de SiO_2.

Se propone también un estudio de texturizado húmedo selectivo para hacer que en las áreas donde se colocan los contactos metálicos, la superficie sea lisa. Además se sugiere la búsqueda de un método diferente para crear los contactos de aluminio (como puede ser serigrafía-screen printing) y obtener espesores mayores de 1µm.

Se sugiere también un amplio estudio para la fabricación de celdas solares funcionales de área grande, es decir de 2” y 4”, tratando de que los resultados que se tienen hasta ahora en celdas de $1cm^2$, se puedan obtener en celdas de esas áreas (eficiencia del 16%).

Bibliografía

[1] G. Emili, V. Castro, H. Crisostomo y G. Navarro, *La matriz energética global y sus tendencias*, Lima-Perú, 2017.

[2] U. Gangopadhyay, J. Sukhendu y D. Sayan, «State of Art of Solar Photovoltaic Technology,» *Hindawi Publishing Corporation,* vol. 2013, pp. 1-9, 2013.

[3] Goshk.k., «Status and Technology of Present Day Sollar Cell,» *Advances in Optical Science and Engineering,* nº 194, pp. 19-27, 2017.

[4] A. M. Bagher, A. V. Mirzaei Mahmoud y Mirhabibi Mohsen, «Types of Solar Cells and Application. American Journal of,» *American Journal of Optics and Photonics ,* vol. 3, nº 5, pp. 94-113, 2015.

[5] N. R. E. Laboratory, «Photovoltaic Research,» NREL, 24 04 2018. [En línea]. Available: https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png. [Último acceso: 30 05 2018].

[6] N. Solarbuzz, «NPD Solarbuzz PV Equipment Quarterly,» 25 08 2013. [En línea]. Available: http://www.solarbuzz.com/ . [Último acceso: 30 05 2018].

[7] J. Zhao, A. Wang y M. A. Green, «High-eficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates,» *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 65, nº 1, pp. 429-435,2001.

[8] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata y E. Muruyama, «Development status of high-efficiency HIT solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells,* vol. 95, pp. 18-21, 2011.

[9] J. M. Basilio, *Desarrollo e Investigacion de un proceso de fabricación de celdas solares basadas en tecnologia del c-Si,* Tesis doctoral, INAOE, Puebla, 2017.

[10] A. Goetzberger, J. Knobloch y B. Voss, Silicon Solar Cells, England: John Wiley & Sons Ltd., 1998.

[11] C. Riordan y R. Hulstrom, What is an air mass1.5 spectrum, Golden, Colorado: IEEE, 1990.

[12] «Solar Energy,» 4 Agosto 2004. [En línea]. Available: http://energyprofessionalsymposium.com/?p=12001. [Último acceso: 6 7 2018].

[13] B. Razavi, Fundamentals of Microelectronics, United States of America: Wiley, 2014.

[14] J. Y. Lee, *Rapid Thermal Processing of silicon solar cells-Passivation and Diffusion,* Fraunhofer: Institut für Solare Energiesysteme (ISE), 2003.

[15] SEMCO TECHNOLOGIES, *JETFIRST 100 Instruction Manual,* France, 2010.

[16] S. Li, W. Ma, C. Xiuhua, Keqiang Xie, Yuping Li, Xiao He, Xi Yang y Yun Lei, «Structure and antireflection properties of SiNWs arrays form mc-Si wafer through Ag-catlized chemical etching,» *Applied Surface Science,* pp. 232-240, 2016.

[17] «Dynamic Wet Etching of Silicon through Isopropanol Alcohol Evaporation. Micromachines,» *Micromachines,* nº 6(10), pp. 1534-1545, 2015.

[18] J. N. X. Quiebra, «Wet chemical textures for crystalline silicon solar cells,» Universität Konztanz, 2013.

[19] I. L. L. M. M. C. &. B. A. Henry Hieslmair, «Ion implatation for silicon solar cells,» *Photovoltaics International,* pp. 58-64.

[20] L. M. I. L. M. C. J. S. B. A. H. Hieslmair, «High Throughput Ion-Implantation for Silicon Solar Cells,» *Energy Procedia,* nº 27, pp. 122-128, 2012.

[21] D. C. Wong, *Diffusion Techniques From Blue-Cell Theory To In-Fab Practice,* 2010.

[22] K. M. S. M. K. Basher, «Fabrication of Monocrystalline Silicon Solar Cell using Phosphorous Diffusion Technique,» *International Journal of Scientific and Research Publications* , vol. 5, nº 3, pp. 2250-3153, 2015.

[23] Y. L. , M. J. ,N. B., S. M. Iftiquar, «Fabrication of Crystalline Silicon Solar Cell with Emitter Diffusion, SiNx Surface Passivation and Screen Printing of Electrode,» de *Photodiodes-From Fundamentals to Applications,* INTECH , 2012, pp. 105-132.

[24] S. A. K. M. Z. M. J. KHURAM ALI, «SPIN-ON DOPING (SOD) AND DIFFUSION TEMPERATURE EFFECT ON RE-COMBINATIONS/IDEALITY FACTOR FOR SOLAR CELL APPLICATIONS,» *Chalcogenide Letters,* vol. 9, nº 11, pp. 457-463, 2012.

[25] S. N. Diksit, «Anti-Reflection coatings for highly efficient solar cells,» Haryana, India, 2015.

[26] A. V. R. J. Gajendra Singh, «Fabrication of c-Si solar cells using boric acid as a spin-on dopant for back surface field,» *RSC Advances,* vol. 4, pp. 4225-4229, 2014.

[27] V. A. A. M. Izete Zanezco, «Influence of the aluminum paste surface density on theelectrical parameters of silicon solar cells,» *Energy Procedia*, pp. 47-55, 2014.

[28] Micochemicals, *Basics of Microstructuring,* Germany.

[29] W. p. CVP21, *User manual,* 2004.

[30] K. A. Emery, «Solar Simulators and I-V Measurement Methods,» *Device Performance,* vol. 18, pp. 251-160, 1986.

[31] I. Statics, «The World Bank,» 2014. [En línea]. Available: https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2015&start=1960&view=chart. [Último acceso: 30 05 2018].

[32] M. R.W., K. Hynes y I. Forbes, «Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues,» *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials,* nº 51, pp. 1-42, 2005.