Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PROYECTO FINAL DE CARRERA

Fabricación de emisores para células solares a partir del depósito por plasma y recocido posterior de capas amorfas de carbonitruro de silicio

Fabrication of Phosphorus-doped solar cell emitters based on amorphous Silicon-Carbon-Nitride layers deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition

Estudios: Ingeniería Electrónica
Autor: Sandra López López
Director: Albert Orpella Garcia
Julio 2015

"Es sorprendente descubrir que en sólo unos pocos días la tierra recibe más energía del sol que de toda la energía del combustible quemado durante toda la historia de la humanidad, en tres semanas de luz solar equivalen a todas las reservas de combustibles fósiles conocidas".

"Energía Fotovoltaica. De la luz solar a la electricidad usando células solares" Martin Green.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado a la realización de este proyecto. Especialmente a Albert Orpella que me ha brindado la oportunidad de iniciarme en el mundo de la fabricación de las células solares que ha tenido una gran paciencia en enseñarme y dándome ánimos en todo momento en este largo camino, a Gema López que me ha enseñado y ayudado a utilizar los dispositivos y procesos de la sala blanca, ofreciéndome siempre su colaboración, a la Universidad y a todos mis profesores por enseñarme y proporcionarme los conocimientos que me han llegado hasta aquí. Finalmente a mis padres, a mi familia y Alberto por darme el coraje, la energía suficiente, y apoyarme siempre.

Colaboraciones

El proyecto se ha desarrollado bajo la dirección y la colaboración del departamento de Enginyeria Electrònica dentro del grupo de investigación Micro y Nanotecnologias MNT de la Universidad Politècnica de Catalunya

Departament d'Enginyeria Electrònica

MNT

Indice

Resumen del proyecto 1
Resum del projecte 1
Abstract 1
Introducción 2
1. Funcionamiento de la célula solar 4
1.1. El espectro solar 5
1.2. Características eléctricas de la célula solar ideal 6
1.3. Mecanismos de pérdidas 9
1.4. Recombinación 9
1.4.1 Recombinación radiativa 10
1.4.2 Recombinación Auger 11
1.4.3 Recombinación Shockley-Read-Hall 12
1.4.4 Recombinación superficial 15
1.4.5 Recombinación en zonas altamente dopadas (Emisores) 17
2. Dispositivos y procesos de la sala blanca 20
2.1. Horno de recocido 20
2.2. RCA-1 método de limpieza de la superficie 21
2.3. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 23
2.3.1 Gases precursores 25
2.3.2 Proceso de depósito 26
2.4. Estimación del tiempo de vida efectivo a través de medidores de fotoconductividad 27
2.4.1 Tiempo de vida efectivo 27
2.4.2 Técnica de decaimiento de la fotoconductividad en régimen cuasiestacionario QSS-PC 28
2.5. Medición de resistencias a cuatro puntas o método Kelvin 31
3. Pasivación 34
3.1. Diferentes métodos de pasivación 34
3.2. Pasivación con óxido térmico de silicio 35
3.3. Compuestos con silicio amorfo 37
3.3.1 Silicio amorfo a-Si:H 38
3.3.2 Pasivación con nitruro de silicio a-SiN_x:H 38

3.3.3 Pasivación con carburo de silicio a-SiC_x:H 39
3.3.4 Pasivación con carbonitruro de silicio a-SiC_xN_y:H 40
4. Procesos de pasivación con PEVCD para la obtención de emisores 42
4.1. Emisores creados a través de una capa pasivante de carburo de silicio a-SiC_x:H 42
4.2. Emisores creados a través de una capa pasivante de carbonitruro de silicio a-SiC_xN_y:H 43
5. Estudio de emisores utilizando capas amorfas de carbonitruro de silicio 45
5.1. El procedimiento para la obtención de las muestras 46
5.2. Estudio del grosor de la capa pasivante 53
5.3. Estudio de difusión del emisor en el horno 61
5.4. Análisis de los dos estudios 73
6. Conclusiones 76
Apéndice: Métodos de metalización para la creación de la célula solar 78
Constantes y variables físicas 81
Bibliografía 83

Resumen del proyecto

Este proyecto explora la creación de emisores de una célula solar utilizando el fósforo de una doble capa pasivante y antireflejante depositada con la técnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) para crear la zona tipo N dentro de un sustrato P y aprovechar a su vez las buenas propiedades pasivantes (con velocidades de recombinación de 20 cm/s) y antireflejantes de la capa. Dejando la estructura precursora de la célula solar lista para el proceso final de metalización. Con esta técnica se obtiene una disminución del valor de la densidad de corriente inversa de saturación entorno a 140 fA/cm^2 que producen tensiones de circuito abierto cercanas a 700 mV para resistencias de cuadro alrededor de 80 Ω/sq.

Resum del projecte

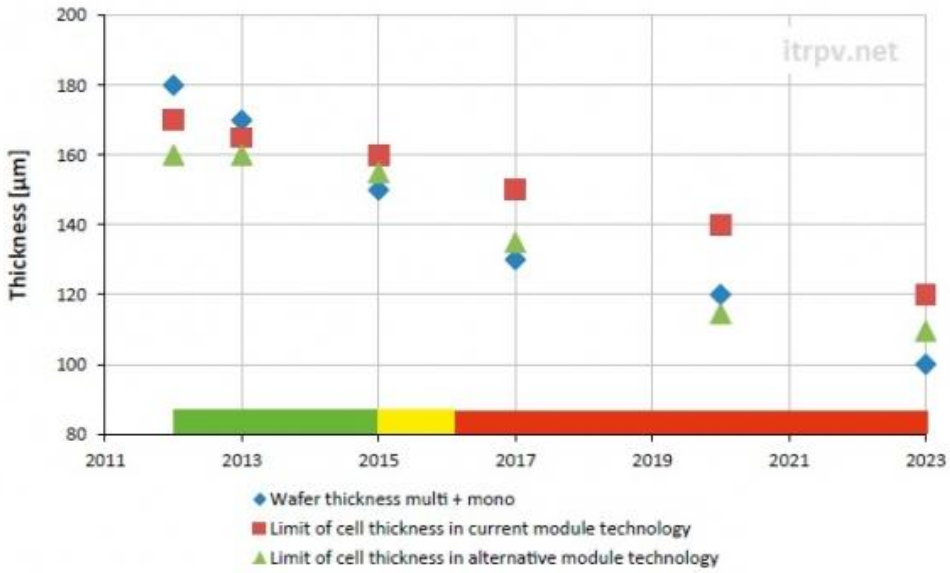
Aquest projecte explora la creació d'emissors d'una cèl·lula solar utilitzant el fòsfor d'una doble capa passivant i antireflectant dipositada amb la tècnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) per crear la zona tipus N dins d'un substrat P i aprofitar a la vegada les bones propietats passivants (amb velocitats de recombinació de 20 cm/s) i antireflectants de la capa. Deixant l'estructura precursora de la cèl·lula solar llesta pel procés final de metal·lització. Amb aquesta tècnica s'obté una disminució del valor de la densitat de corrent inversa de saturació a l'entorn de 140 fA/cm^2 que produeix tensions de circuit obert properes a 700mV per resistència de quadre al voltant de 80 Ω/sq.

Abstract

This Project explores the creation of solar cell emitters using phosphorous-doped passivation and antireflective layers in stack configuration, deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) to create a n-type emitter inside a p-type substrate and at the same time using its excellent passivation and antireflective properties (with surface recombination velocity about 20 cm/s). The result is a structure ready to apply the final metallization process to obtain a solar cell. With this technique, emitter saturation current density can be decreased to values around 140 fA/cm^2, therefore obtaining open circuit voltages values around 700mV for emitter sheet resistance values in the range of 80 Ω/sq.

Introducción

Durante los últimos años se han realizado múltiples investigaciones para crear procesos que disminuyan el coste de fabricación de la célula solar, lo que ha potenciado el desarrollo de técnicas para obtener obleas cada vez más delgadas a partir de lingotes cilíndricos monocristalinos donde se han alcanzado grosores mínimos de 150µm en procesos industriales. La gráfica siguiente muestra la tendencia y la previsión de disminuir el grosor de las obleas en el panorama actual y futuro.



Gráfica 1 Previsión de la disminución del grosor del silicio en función de los años [39]

Con la disminución del grosor y la utilización de obleas de baja calidad aumenta considerablemente la recombinación superficial y ésta pasa a ser una limitación considerable en la eficiencia de la célula solar. Por este motivo la pasivación de la superficie ejerce un papel fundamental como técnica utilizada para disminuir la recombinación, mejorar el tiempo de vida, aumentar la tensión en circuito abierto (V_{oc}) y obtener bajas densidades de corriente en saturación del emisor (J_{oe}).

El grupo Micro y Nanotecnologias MNT de la Universidad Politècnica de Catalunya tiene una larga trayectoria investigando sobre el campo de la pasivación creando capas pasivantes y antereflejantes basadas en compuestos de silicio amorfo depositadas por Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) que permiten mejorar las condiciones eléctricas de las células solares.

El trabajo experimental de este proyecto está basado en la creación de emisores de una célula solar utilizando el fósforo de una doble capa pasivante y antireflejante depositada con la técnica PECVD para crear la zona tipo N dentro de un sustrato tipo P y aprovechar a su vez las buenas propiedades pasivantes y antireflejantes de la capa. Se

trata de una técnica de fabricación de bajo coste y fácil implementación industrial que usa una baja temperatura de operación entorno a 400ºC y una rápida velocidad de depósito de 8 nm/min en nuestro caso, basada en la difusión térmica en estado sólido. Utiliza la pasivación que forma parte del proceso de fabricación de una célula solar y un posterior recocido para crear el emisor, sin la necesidad de emplear técnicas clásicas como la difusión térmica del fósforo en estado gaseoso mediante la transformación en gas del oxicloruro de fósforo $POCl_3$. Dejando la estructura precursora de la célula solar lista para el proceso final de metalización.

Para la realización de las muestras se han utilizado obleas Czochralski con mayor recombinación en el sustrato que las obleas de zona flotante (float-zone) tradicionalmente utilizadas en el desarrollo de prototipos de células solares en el laboratorio.

La presente memoria está estructurada en cinco apartados, un último apartado donde se extraen las conclusiones de los estudios realizados y un apéndice. En el primer apartado se presentan los conceptos básicos necesarios para comprender qué es una célula solar, los mecanismos que intervienen en su funcionamiento haciendo énfasis en los procesos de pérdidas y los parámetros utilizados para caracterizar este tipo de dispositivos. A continuación, en el segundo, se describen los dispositivos y los procesos de fabricación de la sala blanca que se emplean en la creación y el diseño de emisores. En el tercer apartado se detallan los métodos y procesos de pasivación y su evolución dentro del grupo MNT hasta obtener la capa pasivante ternaria de carbonitruro de silicio que utilizaremos en el estudio [1][2][3][7][9]. En el cuarto apartado, se muestran los estudios previos realizados por el grupo de investigación para la obtención de emisores mediante una capa pasivante [1][7]. El apartado quinto, constituye la parte experimental, expone el procedimiento de fabricación utilizado para elaborar los emisores: estudio del grosor de la capa pasivante utilizando diferentes tiempos de depósito de plasma, estudio de perfiles de recocido para analizar la difusión del emisor en el sustrato, medidas de los parámetros de caracterización del dispositivo en los diferentes estudios de diseño y su posterior análisis de los resultados obtenidos. En el apartado sexto se extraen las conclusiones obtenidas con los estudios realizados. Finalmente en el apéndice se estudia la última parte del proceso que faltaría realizar, la metalización para obtener la célula solar acabada y sus aspectos particulares del proceso de fabricación.

1. Funcionamiento de la célula solar

El efecto fotovoltaico es un fenómeno físico que consiste en la transformación de la energía de la luz en energía eléctrica, se genera en un dispositivo cuando éste se ilumina y aparece una diferencia de potencial. Esta generación de corriente eléctrica se produce cuando la energía de los fotones incidentes es transferida a un material semiconductor, y en este aparece una población de portadores de corriente (electrones y huecos) superior al equilibrio.

Una célula solar suele ser una unión p-n cuya superficie es expuesta a la luz (en baja inyección y en régimen estacionario) y ésta se ha de diseñar para que la luz penetre en su interior.

La luz incide sobre la superficie frontal del semiconductor. Los fotones no reflejados, atraviesan la región N del emisor y son absorbidos mayoritariamente en la región P de la base, generando los pares electrón-hueco. Los portadores generados en la zona P son separados por el campo eléctrico de la unión p-n, de manera que los electrones son colectados por el emisor.

Para que se produzca el efecto fotovoltaico, los fotones deben tener una energía mayor que la energía del gap del semiconductor, esta energía es la diferencia entre la energía de la banda de conducción y la de valencia. Es un parámetro fijo que depende de cada material, en el caso del silicio es de 1.12 eV.

El diseño de una célula solar responde a la necesidad de conseguir un máximo de conversión de energía. Entre las variables de diseño se encuentran los dopados, la profundidad de la unión, el diseño del contacto metálico de la cara iluminada (para permitir la llegada del máximo número de fotones al semiconductor) y tratamientos superficiales encaminados a reducir las pérdidas por reflexión y recombinación superficial.

La radiación incidente en una célula fotovoltaica es una superposición de radiaciones de diferentes longitudes de onda, cada una de ellas contribuye a la corriente fotogenerada.

Los materiales semiconductores utilizados en la fabricación de células fotovoltaicas deben ser materiales sensibles a la radiación solar de manera que el efecto fotovoltaico se produzca de manera eficiente.

1.1. El espectro solar

La distribución espectral de la energía abarca un rango de longitudes de onda que va desde los 250nm a los 3um que corresponde a un rango de energía de 4.96 eV a 0.41 eV y por lo tanto la energía de un fotón varía en función de la longitud de onda de la luz solar. Teniendo en cuenta los factores que limitan el rendimiento, resulta que la banda de valores de energía de gap (Eg) precisos para realizar células solares va des de 0.7 eV a 2.2 eV.

La luz solar tiene un espectro bien definido, pero se ve alterado por la absorción atmosférica. Ello ha provocado la definición de una serie de patrones para poder comparar las respuestas obtenidas:

- AM0 (Air Mass zero, masa de aire cero); corresponde a la radiación solar en el espacio exterior sin perturbaciones atmosféricas. La potencia total es de 136mW/cm^2, es la radiación solar que reciben las células solares que alimentan a los satélites del espacio.
- AM1.5 (Air Mass 1.5, masa de aire 1.5); incluye la absorción del aire en la atmósfera terrestre. Representa la irradiación que llega a la superficie terrestre. La potencia total es 100mW/cm^2.

La disminución de los valores correspondientes a AM1.5 con respecto a AM0 es debido a las pérdidas por reflexión, difracción y absorción por los diferentes gases y partículas que se encuentran en la atmósfera. Esta se puede dividir en AM1.5 directa, es aquella que llega a la superficie sin haber sufrido ningún cambio en su trayectoria lineal desde el sol, la radicación difusa es aquella que se difumina debido a los choques con ciertas moléculas y partículas contenidas en el aire. La suma de la radiación directa y difusa es el AM 1.5 Global.

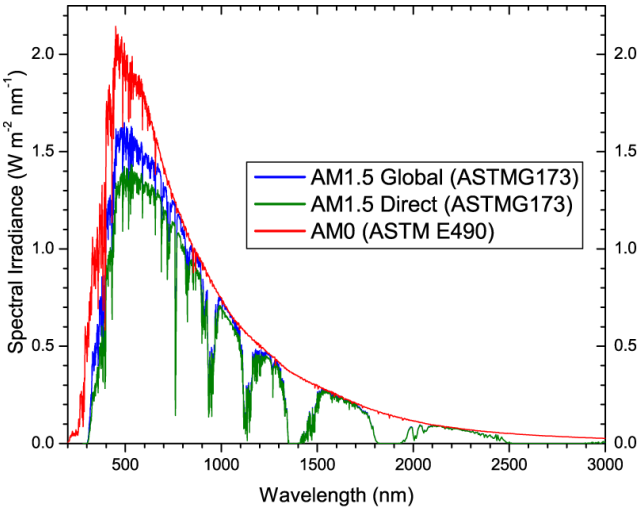


Figura 1 Distribución espectral de la luz solar [19]

1.2. Características eléctricas de la célula solar ideal

Las características de una célula solar en oscuridad, al estar en ausencia de efecto fotovoltaico, no hay fotones incidentes, coinciden con las de un diodo de unión p-n.

$$J_{osc} = J_0 \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right) \quad \text{(Ec 1)}$$

Donde J_{osc} es la densidad de corriente en oscuridad, J_0 es la densidad de corriente inversa, V_T es la tensión térmica. $\left(V_T = \frac{k \cdot T}{q}\right)$, donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura y q la carga del electrón.

Al iluminar la célula solar se generan en su interior pares electrón-hueco generando corriente, por lo que se modela como una fuente de corriente. La respuesta eléctrica de la célula solar se puede obtener mediante la superposición de las respuestas en oscuridad y en iluminación, obteniéndose la siguiente curva característica:

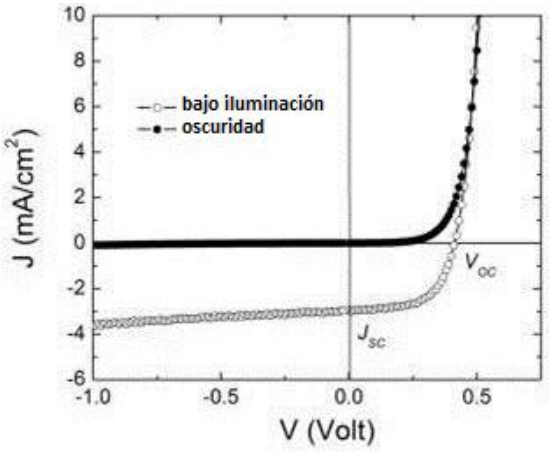


Figura 2 Curva característica de una célula solar [20]

Siguiendo el comportamiento de la curva se puede modelar con el siguiente circuito equivalente, compuesto por un diodo que modela el comportamiento de oscuridad y una fuente de corriente que modela la fotogeneración:

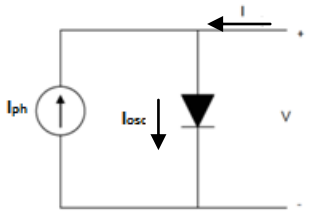


Figura 3 Circuito equivalente

La siguiente ecuación nos proporciona el comportamiento eléctrico del circuito:

$$J = J_0\left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1\right) - J_{ph} \qquad \text{(Ec 2)}$$

Donde J_{ph} es la densidad de corriente fotogenerada.

El parámetro más importante de una célula solar es el rendimiento de conversión fotovoltaica, es el coeficiente entre la potencia máxima entregada (P_m) por la célula solar y la potencia recibida del sol (P_{in}).

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = FF\frac{J_{sc}\cdot V_{oc}}{P_{in}} \qquad \text{(Ec 3)}$$

J_{sc} es la densidad de corriente en corto circuito

V_{oc} es la tensión en circuito abierto

FF es el Fill-Factor, es un número sin dimensiones que cuantifica la relación que hay entre la potencia máxima y la potencia que sería generada por una hipotética célula solar donde su característica corriente-tensión fuera un rectángulo perfecto de lados I_{sc} y V_{oc}. Viene determinado por la siguiente expresión:

$$FF = \frac{V_{MP}\cdot I_{MP}}{I_{sc}\cdot V_{oc}} \qquad \text{(Ec 4)}$$

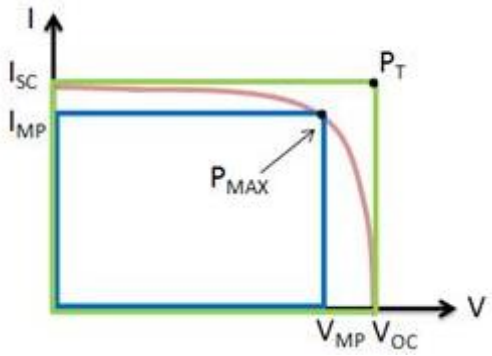


Figura 4 Curva característica corriente-tensión

La tensión en circuito abierto (V_{oc}) se obtiene igualando a cero la densidad de corriente (J) en la (Ec 2) y aislando la tensión (V), obtenemos la siguiente expresión:

$$V_{oc} = V_T \cdot \ln\left(1 + \frac{J_{ph}}{J_0}\right) \qquad \text{(Ec 5)}$$

La densidad de corriente en corto circuito es igual a la densidad de corriente fotogenerada y se puede expresar con la siguiente ecuación de acuerdo con la referencia [25].

$$J_{sc} = J_{ph} = \frac{q\cdot\alpha\cdot L_n\cdot\emptyset_0}{L_n\cdot\alpha+1} \qquad \text{(Ec 6)}$$

Donde q es la carga del electrón, L_n la longitud de difusión en la zona n, α es el coeficiente de absorción que es la capacidad del semiconductor de absorber los fotones en su interior. Si α fuera cero los fotones atravesarían todo el material sin ser absorbidos, depende de la energía de gap del semiconductor y de su naturaleza, si es de gap directo o indirecto, y se calcula a través de la ley de Lambert en función de la distancia (x) y la longitud de onda (λ). Φ_0 es el flujo de fotones incidentes que dependen también de la longitud de onda cuando x=0. La expresión de la ley viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{\phi(x,\lambda) = \phi_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda)\cdot x}\ ,\phi(0,\lambda) = \phi_0} \qquad \text{(Ec 7)}$$

El silicio es un semiconductor de gap indirecto, ya que para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción exige que el momento varíe o bien que la energía del mismo sea superior a la Eg (energía de gap), ya que la energía mínima de la banda de conducción no coincide con la energía máxima de la banda de valencia.

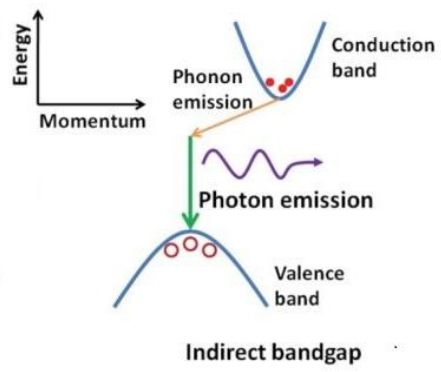


Figura 5 Diagrama de bandas de gap indirecto [26]

Se puede describir el funcionamiento eléctrico de una célula solar, teniendo en cuenta las perdidas. Estos efectos se modelan a través de resistencias que disminuyen la eficiencia de la célula solar mediante la disipación de energía en las mismas. El principal efecto de las resistencias es la reducción de Fill Factor (FF).

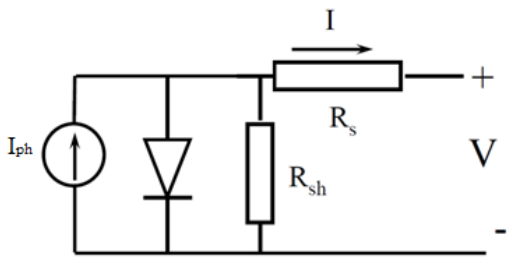


Figura 6 Circuito equivalente

La resistencia serie (R_s) es causada por los contactos metálicos del emisor y la base, las caídas óhmicas en la base y el emisor, esta resistencia influye directamente en la

corriente de cortocircuito y en el FF. La resistencia paralelo o shunt (R_{SH}) engloba las fugas de corriente debido a los defectos producidos durante la fabricación.

1.3. Mecanismos de pérdidas

Son mecanismos que limitan el funcionamiento ideal de una célula solar, creando pérdidas en el proceso de conversión fotovoltaico, tales como:

a) La reflexión de la luz en la superficie y la no absorción del espectro, estas se dan cuando la luz incidente no puede generar pares electrón-hueco, bien porque refleja en la superficie de la célula o bien porque no puede ser absorbida. Estas pérdidas afectan disminuyendo la densidad de corriente en corto circuito J_{sc}.

b) El Fill Factor depende de la conductividad del material.

c) Las pérdidas de recombinación afectan directamente al parámetro de eficiencia cuántica (QE) definido como el número de portadores colectados J_{ph} y el número de fotones incidentes Φ_0 para una longitud de onda determinada. y a su vez reduce la tensión en circuito abierto.

$$\boldsymbol{QE(\lambda)} = \frac{\boldsymbol{J_{ph}(\lambda)}}{\boldsymbol{q \cdot \phi_0\,(\lambda)}} \qquad \text{(Ec 8)}$$

1.4. Recombinación

La recombinación de portadores se define como cada uno de los fenómenos que eliminan electrones y huecos, debido a que un electrón de la banda de conducción pasa a ocupar un hueco de la banda de valencia.

Las pérdidas de recombinación se dan en dos regiones: la interna producida por los defectos e irregularidades de la estructura interna del cristal de silicio generando centros de recombinación, ésta viene determinada por la calidad de la oblea y su dopado. La segunda se produce en la superficie por enlaces rotos del propio cristal debido a la interrupción de la simetría de la estructura cristalina del silicio o a las impurezas depositadas en la superficie u oxido que se forma en la capa más superficial debido a las reacciones de estas impurezas con el entorno.

Cuando coexisten diversos mecanismos de recombinación, la recombinación total neta es la suma de las diferentes recombinaciones netas.

La recombinación (U) es definida como la relación entre el exceso de portadores minoritarios (Δn) y el tiempo de vida (τ).

$$U = \frac{\Delta n}{\tau} \quad \text{(Ec 9)}$$

1.4.1 Recombinación radiativa

La recombinación radiativa es un proceso donde un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia, la energía sobrante de la recombinación se transforma en un fotón, es el principio básico de funcionamiento de los LASER's y LED's. El tiempo de vida de los portadores asociado a la recombinación radiativa para sustratos tipo p:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B \cdot (N_A + \Delta n)} \quad \text{(Ec 10)}$$

Esta ecuación para alta inyección se puede aproximar:

$$\tau_{rad,hi} = \frac{1}{B \cdot \Delta n} \quad \text{(Ec 11)}$$

Para baja inyección se puede aproximar:

$$\tau_{rad,li} = \frac{1}{B \cdot N_A} \quad \text{(Ec 12)}$$

Donde N_A es la densidad de impurezas aceptadoras en un sustrato tipo p, Δn es el exceso de portadores minoritarios electrones y B es el coeficiente de recombinación radiativa. Constante que depende del material, en el caso del silicio es un valor muy pequeño del orden de $10^{-15} cm^3 s^{-1}$ a 300K, al ser un material con gap indirecto la transición radiativa requiere de un fonón que ha de conservar la energía y el momento.

Generalmente este tipo de recombinación es muy pequeño en el silicio comparado con los otros mecanismos de recombinación ya que durante el proceso necesita la participación de tres partículas (hueco, electrón y fonón) por ser un semiconductor de gap indirecto.

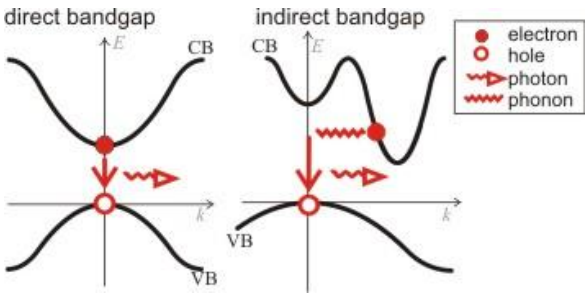


Figura 7 Recombinación radiativa en gap directo e indirecto [27]

1.4.2 Recombinación Auger

Este mecanismo se origina cuando un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco de la banda de valencia dando lugar a un exceso de energía que se transfiere a otro portador (electrón o hueco), esta tercera partícula atenúa su energía dentro de su banda para alcanzar su estado de equilibrio absorbiendo o emitiendo fonones.

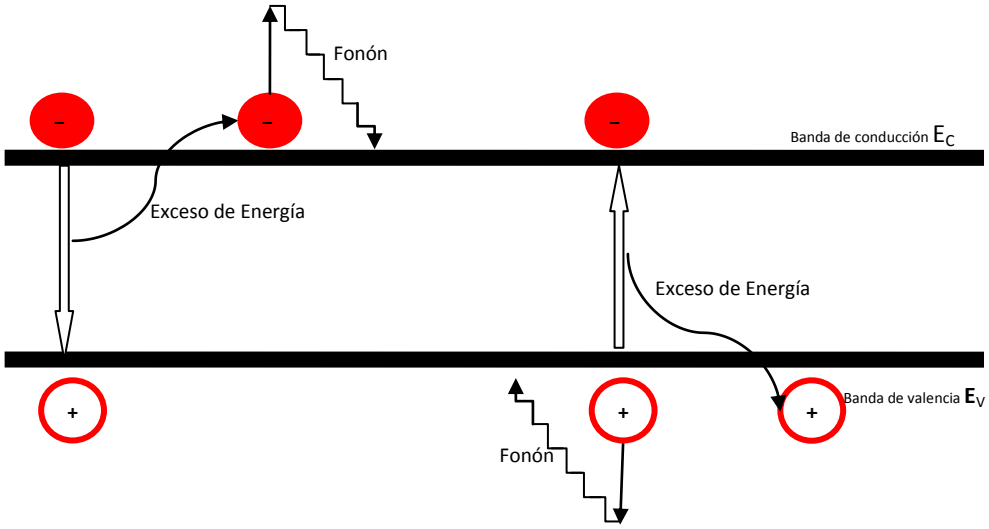


Figura 8 Recombinación Auger

Este mecanismo suele ser dominante cuando el dopado es muy elevado ya que necesita una concentración elevada de portadores. Se distinguen dos tipos de recombinación en función del tipo de portadores involucrados en el proceso, U_{eeh} cuando hay dos electrones y un hueco, U_{ehh} cuando hay un electrón y dos huecos, la suma de ambas nos proporciona la recombinación total de Auger:

$$\boldsymbol{U_{Auger} = U_{eeh} + U_{ehh}} \qquad \text{(Ec 13)}$$

Donde

$$\boldsymbol{U_{eeh} = C_n \cdot \left(n^2 \cdot p - n_0^2 \cdot p_0\right)} \qquad \text{(Ec 14)}$$

$$\boldsymbol{U_{ehh} = C_p \cdot \left(n \cdot p^2 - n_0 \cdot p_0^2\right)} \qquad \text{(Ec 15)}$$

C_n y C_p son los coeficientes de Auger para electrones y huecos respectivamente, n_o y p_o son las densidades de electrones y huecos en equilibrio.

Considerando que las expresiones $n_0 \cdot p_0^2$ y $n_0^2 \cdot p_0$ proporcionan valores muy pequeños en consecuencia se pueden eliminar de la expresión.

$$\boldsymbol{U_{Auger} = C_n \cdot (n^2 \cdot p) + C_p \cdot (n \cdot p^2)} \qquad \text{(Ec 16)}$$

Para sustratos de tipo p donde se puede aproximar n≈Δn y p≈Δn+N_A, sustituyendo en la ecuación anterior, obtenemos la siguiente expresión:

$$\boldsymbol{U_{Auger} = \Delta n \cdot \left[C_n \cdot (N_A + \Delta n) \cdot \Delta n + C_p (N_A + \Delta n)^2\right]} \quad \text{(Ec 17)}$$

El tiempo de la recombinación Auger se puede aproximar para sustratos de tipo p, teniendo en cuenta (Ec 9), por la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{\tau_{Auger} = \frac{1}{C_n \cdot (N_A + \Delta n) \cdot \Delta n + C_p (N_A + \Delta n)^2}} \quad \text{(Ec 18)}$$

Donde N_A es la densidad de impurezas donadoras, Δn es el exceso de portadores minoritarios (electrones).

Bajo condiciones de baja inyección el tiempo de vida se puede aproximar a una constante que depende únicamente de la densidad de dopado, siempre que las densidades de dopado sean altas por encima de $5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ [4]:

$$\boldsymbol{\tau_{Auger,li} = \frac{1}{C_p \cdot N_A^2}} \quad \text{(Ec 19)}$$

En condiciones de alta inyección se puede aproximar:

$$\boldsymbol{\tau_{Auger,hi} = \frac{1}{C_a \cdot \Delta n^2}} \quad \text{(Ec 20)}$$

Donde C_a es el coeficiente ambipolar de Auger según la referencia [4] se define como $C_a = C_p + C_n$ con valores $C_n = 2.8 \cdot 10^{-31}$ $cm^6 \cdot s^{-1}$ y $C_p = 0.99 \cdot 10^{-31}$ $cm^6 \cdot s^{-1}$. Esta recombinación es un proceso intrínseco que depende del sustrato y que no se puede eliminar en los procesos de pasivación, por ello puede influenciar e incluso ser dominante dentro del sustrato del silicio cristalino, sobre todo en alta inyección y en regiones con un fuerte dopado.

1.4.3 Recombinación Shockley-Read-Hall

Este mecanismo de recombinación es debido a la presencia de impurezas o defectos en la estructura cristalina, genera inter-bandas o niveles de defectos situados dentro de la banda prohibida (bandgap) que actúan como centros de recombinación para electrones y huecos. Es el mecanismo dominante en el semiconductor de gap indirecto como el silicio.

Este mecanismo se ha de diferenciar cuando sucede en el sustrato del silicio de cuando ocurre en la superficie, que se describe en el siguiente apartado.

Depende sobre todo del método de fabricación del sustrato, el silicio monocristalino es el mejor por disponer de una estructura perfecta cristalina sin defectos. Sin embargo al añadir dopantes para crear el sustrato tipo p o n aparecen centros de recombinación.

Hay cuatro transiciones fundamentales asociadas a este mecanismo, que interactúan entre el nivel de defectos del electrón y el hueco.

1. Un electrón en la banda de conducción es capturado por un nivel de defectos o trampa vacío.

2. Un electrón en el nivel de defectos o trampa es emitido a la banda de conducción.

3. Un hueco en la banda de valencia es capturado por un nivel de defectos.

4. Un hueco situado en un nivel de defectos o trampa es emitido a la banda de valencia.

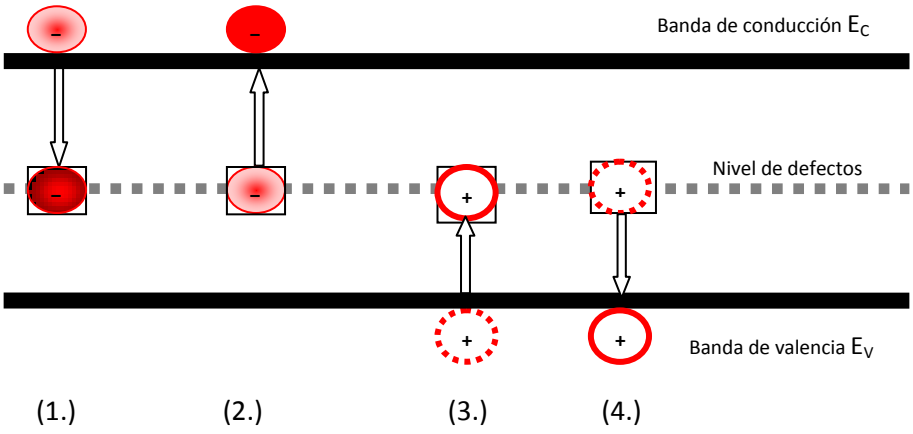


Figura 9 Las cuatro transiciones fundamentales de la recombinación SRH

El exceso de energía en estas transiciones normalmente se libera mediante la emisión de fonones.

El cálculo de la tasa de recombinación de Shockley-Read-Hall, para este análisis se basa en la probabilidad de cada posible interacción de la carga (electrón-hueco) con el nivel de defectos, teniendo en cuenta los siguientes supuestos, de acuerdo con la referencia [4]:

- No hay recombinación radiativa y recombinación de Auger.
- El semiconductor no está deteriorado.
- El nivel de defectos no depende de la carga (electrón o hueco).
- El tiempo de relajación de los portadores capturados por el nivel de defectos es muy pequeño comparado con el tiempo medio de los dos procesos de emisión.
- La concentración de defectos es muy baja comparado con la densidad de dopado.
- Se aplica la estadística de Fermi-Dirac.
- Los niveles de defectos no interactúan unos con otros.

Se puede calcular:

$$U_{SRH} = \frac{v_{th} \cdot N_t (n \cdot p - n_i^2)}{\frac{n+n_1}{\sigma_p} + \frac{p+p_1}{\sigma_n}} \quad \text{(Ec 21)}$$

Donde,

$$n_1 = n_i \cdot e^{\left(\frac{E_t - E_i}{k \cdot T}\right)}, \qquad p_1 = n_i \cdot e^{\left(\frac{E_i - E_t}{k \cdot T}\right)}$$

E_t es el nivel de energía de defectos, E_i es el nivel intrínseco de energía de Fermi, σ_n y σ_p son las secciones de captura de los electrones y huecos. Estas expresan la eficiencia de los defectos en capturar huecos o electrones, al incrementar aumenta la recombinación. N_t es la concentración de defectos por unidad de volumen, ν_{th} velocidad térmica de los portadores ($\sim 10^7$ cm·s^{-1} a 300K en el silicio), k constante de Boltzman, T temperatura, y n_i la concentración intrínseca.

Considerando que $\Delta n = \Delta p$ el tiempo de vida de la recombinación se puede expresar [4]:

$$\tau_{SHR} = \tau_{p0} \frac{n_0 \cdot n_1 + \Delta n}{n_0 \cdot p_0 + \Delta n} + \tau_{n0} \frac{p_0 \cdot p_1 + \Delta n}{n_0 \cdot p_0 + \Delta n} \quad \text{(Ec 22)}$$

Donde:

$$\tau_{n0} \equiv \frac{1}{\sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_t}, \tau_{p0} \equiv \frac{1}{\sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_t}$$

n_0 y p_0 son las concentraciones de electrones y huecos en estado de equilibrio.

Bajo condiciones de baja inyección $\Delta n << n_1, p_1$ se puede simplificar para sustratos de tipo p [4]:

$$\tau_{SRH,li} = \tau_{p0} \cdot \frac{n_1}{N_A} + \tau_{n0} \cdot \left(1 + \frac{p_1}{N_A}\right) \quad \text{(Ec 23)}$$

De estas ecuaciones se desprende que el tiempo de vida es constante en baja inyección, analizando con más estudio la referencia [4], se deduce que los defectos localizados en medio de la banda prohibida (defectos profundos) son mucho más activos y dan unas tasas mayores de recombinación que los defectos próximos a la banda de valencia o de conducción.

En condiciones de alta inyección $\Delta n >> N_A$, el tiempo de vida τ_{SRH} se puede calcular como [4]:

$$\tau_{SRH,hi} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad \text{(Ec 24)}$$

El tiempo de vida en alta inyección es constante y no depende del nivel de energía de defectos E_t, de lo que se desprende que todos los defectos contribuyen a la tasa de recombinación, en este caso los defectos profundos son menos eficientes mientras que

los defectos próximos a las bandas son más activos como mecanismo de recombinación. En alta inyección el tiempo de vida τ_{SRH} es independiente del dopado N_A.

1.4.4 Recombinación superficial

Se produce debido a los enlaces incompletos del propio cristal por la interrupción de la simetría de la estructura cristalina del silicio o a las impurezas depositadas en la superficie u óxido que se forma en la capa más superficial debido a las reacciones de éstas. Estos efectos dan lugar a niveles permitidos dentro de la banda prohibida que pueden actuar como centros de recombinación.

Debido a las mejoras en la fabricación de los materiales de las obleas la recombinación en la superficie supera a la del interior. Para modelar este fenómeno se define la velocidad de recombinación (S).

El proceso de la recombinación en la superficie puede ser explicado por la teoría de Shockley-Read-Hall anterior, equiparando la región del sustrato a la superficie.

Según la referencia [11], el proceso de recombinación en la superficie viene producido cuando un electrón desde la banda de conducción recombina con un hueco en la banda de valencia a través del nivel de defectos en la banda prohibida (bandgap) creando un nuevo estado superficial. Este mecanismo fue descrito en la teoría de Shockley-Read-Hall referencia [12], la tasa de recombinación superficial U_s del nivel de estado superficial con una energía E_t viene determinado por:

$$\boldsymbol{U_s = \frac{n_s \cdot p_s - n_i^2}{\frac{n_s+n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s+p_1}{S_{n0}}}} \qquad \text{(Ec 25)}$$

Donde,

$$n_1 \equiv n_i \cdot e^{\left(\frac{E_t - E_i}{k \cdot T}\right)}, \qquad p_1 = \frac{n_i^2}{n_1}$$

$$S_{n0} \equiv \sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_{st}\,, \qquad S_{p0} \equiv \sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_{st}$$

S_{n0} y S_{p0} son las velocidades de recombinación de electrones y huecos, n_s y p_s las concentraciones de electrones y huecos en la superficie, σ_n y σ_p son las secciones de captura de los electrones y huecos, N_{st} es el número de estados superficiales por unidad de área. Esta ecuación muestra la dependencia entre las propiedades de los estados superficiales y la recombinación en la superficie. Para reducir la recombinación en la superficie de un semiconductor caben dos alternativas tecnológicas, por un lado reducir N_{st} o bien disminuir la concentración de electrones o huecos en la superficie.

El N_{st} puede ser reducido por el depósito o crecimiento de una capa pasivante en la superficie del semiconductor y por sumergir las muestras en moléculas polares como el HF para eliminar el oxido en la superficie.

El proceso de recombinación SRH (Shockley-Read-Hall) implica un electrón y un hueco, la mayor tasa de recombinación sucede cuando hay la misma concentración de huecos y electrones en la superficie, si se disminuye la concentración de uno de los dos la recombinación se reduce. Esto se puede conseguir creando una carga que produce un campo eléctrico interno debajo de la superficie Q_f. Existen varias tecnologías para crear esta carga. Por un lado, introduciendo un perfil de dopado bajo la superficie para conseguir la no uniformidad en la concentración de dopantes de la estructura cristalina, para alcanzar este objetivo, se introduce dopante del mismo tipo que el sustrato, creando uniones más dopadas p^+ p si es de tipo p y n^+ n si es del tipo n, con ello se reduce tanto la recombinación superficial como la del sustrato (bulk). O bien utilizando la pasivación con campo eléctrico, al introducir un aislante superpuesto con cargas eléctricas. La pasivación térmica de óxido de silicio es un ejemplo de capa pasivante que a la vez reduce el N_{st} y crea un campo eléctrico introduciendo cargas positivas de oxido.

La tasa de recombinación superficial U_s también se puede definir en función de la velocidad de recombinación S.

$$\boldsymbol{U_s = S \cdot \Delta n_s} \qquad \text{(Ec 26)}$$

Donde Δn_s es el exceso de portadores en la superficie.

Las unidades de U_s son cm^{-2} s^{-1}, a diferencia de las otras recombinaciones que tienen unidad de volumen.

En condiciones de banda plana (flatband) en la superficie, donde la carga superficial es poco significativa debido a los defectos de la superficie, el exceso de portadores minoritarios huecos y electrones son iguales $\Delta n_s = \Delta p_s$ dando lugar a la velocidad de recombinación siguiente [11].

$$\boldsymbol{S(\Delta n_s) = \frac{n_o + p_o + \Delta n_s}{\frac{n_o + n_1 + \Delta n_s}{S_{po}} + \frac{p_o + p_1 + \Delta n_s}{S_{no}}}} \qquad \text{(Ec 27)}$$

Muestra que no solo depende de las propiedades de los estados superficiales tales como n_1, p_1, S_{n0} y S_{p0}, sino también del nivel de inyección de exceso de portadores minoritarios en la superficie Δn_s y concentraciones de huecos y electrones en equilibrio térmico p_0 y n_0. En la práctica los dispositivos tienen una curvatura de bandas de energía por lo que no se podría calcular a través de la ecuación anterior, se habría de utilizar (Ec 25).

1.4.5 Recombinación en zonas altamente dopadas (Emisores)

Las regiones fuertemente dopadas en células solares se usan como emisores, creando una unión p-n que provoca una separación entre las cargas fotogeneradas de pares electrón-hueco, a su vez se crea un fuerte campo eléctrico que presenta una zona de carga espacial. Por consiguiente aparece un voltaje entre las dos regiones. En condiciones de circuito abierto, el voltaje depende de las cargas fotogeneradas en el límite de la zona de carga espacial [13]. Se puede expresar:

$$\boldsymbol{n \cdot p \approx \Delta n(0) \cdot [N_A + \Delta n(0)] = n_i^2 \cdot e^{\left(\frac{q \cdot V_{oc}}{k \cdot T}\right)}} \qquad \text{(Ec 28)}$$

Donde N_A densidad de impurezas aceptadoras, Δn(0) es el exceso de portadores minoritarios en el límite de la zona de carga espacial. Esta expresión deja claro que para conseguir una tensión alta en circuito abierto es necesario un alto dopado en la base y en el emisor.

Desarrollando la ecuación anterior (Ec 28) podemos obtener la expresión de tensión en circuito abierto implícita:

$$\boldsymbol{V_{oc} = \frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{\Delta n(0) \cdot [N_A + \Delta n(0)]}{n_i^2}\right) = V_T \ln\left(\frac{\Delta n(0) \cdot [N_A + \Delta n(0)]}{n_i^2}\right)} \qquad \text{(Ec 29)}$$

La recombinación en el emisor es el resultado de varios mecanismos de recombinación con condiciones especiales, la presencia de estos procesos diversos y la no linealidad de los mismos hacen que sea muy difícil de tratar desde los principios básicos de los procesos de recombinación. Para simplificar se utiliza el modelo de una célula solar en circuito abierto, donde todos los portadores minoritarios entran en la región del emisor, desde la zona de carga espacial hasta la región de cuasineutralidad, han de recombinarse dado que no hay corriente de salida de la célula.

La recombinación consiste en una recombinación de corriente igual a la corriente de electrones que entran en la región n+ dentro del sustrato (base) tipo p. La recombinación de corriente es calculada como la corriente de cargas inyectadas al emisor para mantener constante el nivel de portadores minoritarios en la zona de carga espacial y la región de cuasineutralidad. Las ecuaciones se pueden resolver en función de la tensión aplicada.

La recombinación total de la unión p-n es descrita por un modelo que incluye dos diodos, un diodo de difusión y otro de recombinación [7], [28].

El diodo de difusión tiene en cuenta la recombinación en el emisor, principalmente debida al mecanismo de Auger, puesto que es una zona fuertemente dopada, es el proceso o diodo que domina en alta inyección.

El diodo de recombinación depende de la recombinación en la zona de carga espacial, debido mayoritariamente al mecanismo de Shockley-Read-Hall, es el diodo o proceso que domina en baja inyección.

Se pueden definir la densidad de corriente de difusión J_{diff} y la densidad de corriente de recombinación J_{rec}, de acuerdo a la referencia [7]:

$$J_{dif} = J_{oe} \cdot \left(e^{\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right)} - 1\right) \quad \text{(Ec 30)}$$

$$J_{rec} = J_{orec} \cdot \left(e^{\left(\frac{q \cdot V}{n_{rec} \cdot k \cdot T}\right)} - 1\right) \quad \text{(Ec 31)}$$

Donde J_{oe} y J_{orec}, corresponden a la densidad de corriente inversa de saturación que caracterizan los dos diodos, q es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura y V es la tensión aplicada.

En el silicio cristalino considerando un único nivel de defectos en el nivel intrínseco de energía de Fermi. En alta inyección el tiempo de vida de Shockley-Read-Hall, se puede definir:

$$\tau_{SRH} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad \text{(Ec 32)}$$

Considerando que el tiempo de vida de ambas cargas es igual ($\tau_{n0} = \tau_{p0}$), el factor n_{rec} se puede considerar igual a 2 [7].

Asumiendo que hay simetría en los emisores de ambos lados del sustrato con la estructura n+ p n+ o bien p+ n p+, en condiciones de circuito abierto la recombinación total del emisor se puede expresar:

$$q \cdot U_{emiter} = J_{oe}\left(e^{\left(\frac{q \cdot V_{oc}}{k \cdot T}\right)} - 1\right) + J_{orec}\left(e^{\left(\frac{q \cdot V_{oc}}{n_{rec} \cdot k \cdot T}\right)} - 1\right) \quad \text{(Ec 33)}$$

Esta ecuación tiene en cuenta todas las recombinaciones que suceden dentro del límite de la zona de carga espacial desde la base a través de todo el emisor hasta la superficie.

La recombinación total de la estructura n+ p n+ o bien p+ n p+ es la suma de todos los procesos de recombinación, en este caso están formados por un sustrato y dos emisores.

$$\frac{\Delta n \cdot W}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n \cdot W}{\tau_b} + 2 \cdot U_{emiter} \quad \text{(Ec 34)}$$

Esta ecuación considera el exceso de portadores minoritarios Δn igual en toda la estructura, esto es cierto cuando la longitud de difusión (L_n, L_P) de las cargas es más larga que el ancho de la oblea.

También teniendo en cuenta las premisas anteriores podemos definir el tiempo de vida τ_{diff} relativo a la densidad de corriente de difusión J_{diff} y el τ_{rec} relativo a la densidad de

corriente de recombinación J_{rec}, el desarrollo que nos permite alcanzar la siguiente expresión se encuentra explicado en la referencia [7]:

$$\frac{1}{\tau_{diff}} = \frac{2 \cdot J_{0e}(N_A + \Delta n)}{q \cdot W \cdot n_i^2} \qquad \text{(Ec 35)}$$

$$\frac{1}{\tau_{rec}} = \frac{2 \cdot J_{0rec}}{q \cdot W \cdot \Delta n} \left[\frac{(N_A + \Delta n) \cdot \Delta n}{n_i^2} \right]^{1/n_{rec}} \qquad \text{(Ec 36)}$$

Para un emisor difundido en una oblea tipo p en baja inyección con una densidad de impurezas N_A, la relación entre velocidad de recombinación efectiva S_{eff} y J_{oe} la densidad de corriente inversa en saturación es la siguiente.

$$S_{eff} = \frac{J_{oe} \cdot N_A}{q \cdot n_i^2} \qquad \text{(Ec 37)}$$

Donde N_A es la densidad de impurezas aceptadoras, q es la carga del electrón y n_i es la concentración intrínseca.

2. Dispositivos y procesos de la sala blanca

2.1. Horno de recocido

El horno tiene como objetivo principal para este proyecto hacer un recocido térmico para activar y difundir el dopado del fósforo depositado en el sustrato y crear así el emisor, recristalizar los átomos de la estructura cristalina, mejorando sus propiedades eléctricas.

Está constituido por un tubo de cuarzo que permite generar un ambiente térmico controlado sin que las muestras se contaminen.

El horno dispone de unas resistencias calefactoras distribuidas a lo largo de la longitud del tubo, agrupadas en tres zonas A1, A2 y A3, una central y dos laterales. Para que la temperatura de una zona sea constante las resistencias se agrupan en zonas para obtener una zona lo más extensa posible a una temperatura constante. Como el horno alcanza temperaturas muy altas las resistencias calefactoras están soportadas por un elemento cerámico. Además dispone de unos sensores térmicos que permiten controlar la temperatura del proceso. El principio de funcionamiento es el efecto Joule, al circular corriente por un conductor parte de la energía de los electrones al chocar se transforma en calor.

El horno tiene un sistema de control que permite crear recetas, creando funciones variables de temperatura en forma de rampas crecientes o decrecientes, regulando las resistencias calefactoras mediante los sensores de temperatura.

Los gases se introducen en el horno por la parte posterior y estos están controlados por válvulas que permiten o no el paso del gas y por caudalímetros que dejan pasar un determinado flujo de gas, los cuales se pueden regular para controlar el proceso. El gas inerte como el nitrógeno N_2 al circular en el interior del tubo permite distribuir uniformemente la temperatura por todo el volumen del tubo, para que el dopado penetre de manera homogénea en toda la oblea.

La profundidad de difusión del fósforo en el sustrato de silicio depende del tiempo y la temperatura. La concentración del dopante disminuye a medida que se aleja de la superficie.

Figura 10 Horno de tubo de cuarzo

2.2. RCA-1 método de limpieza de la superficie

El método de limpieza RCA es un estándar de eliminación de contaminantes en las obleas descubierto por W. Kern y D.A. Poutinen mientras trabajaban en RCA (Radio Corporation of America) [29]. Consta de dos partes denominadas RCA-1 y RCA-2.

Este método de limpieza de la superficie de la oblea, en este estudio solamente utilizaremos la primera parte el RCA-1, tiene como finalidad la eliminación de la contaminación de la superficie de la oblea mediante un ataque químico que afecta a la recombinación superficial.

Dentro de la superficie del sustrato crece una fina capa de óxido nativo SiO_2 debido a la contaminación aérea.

El RCA-1 según la referencia [22], es una mezcla de hidróxido de amonio NH_4OH (29%), peróxido de hidrógeno H_2O_2 (30%) y agua desionizada H_2O a una temperatura de 70ºC a 80ºC, para que exista una activación térmica esta no debe sobrepasar de 80ºC para evitar la descomposición rápida de H_2O_2 y la pérdida del NH_3 al evaporarse.

1) <u>Peróxido de hidrógeno</u> (H_2O_2) tiene un alto PH y es un poderoso oxidante, descomponiéndose en $H_2O + O_2$.

2) Hidróxido de amonio (NH_4OH) es un compuesto disociado que no se encuentra aislable. Sólo lo encontramos como ion amonio e ion hidróxido, puede disolver metales contaminantes como (oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), níquel (Ni), cadmio (Cd), zinc (Zn), etc..)

Poco a poco las partículas son desprendidas de la superficie del sustrato. El óxido nativo que se crea tiene un efecto de autolimpiado y ayuda a la eliminación de las partículas pasivando la superficie y por tanto menos susceptible a las contaminaciones orgánicas. Esta composición puede generar un efecto de rugosidad en la superficie debido a la no uniformidad del ataque químico.

La solución de ácido fluorhídrico (HF) (49%) junto con agua desionizada H_2O es usado para eliminar la capa dióxido de silicio SiO_2 nativo, que recubre el sustrato de la oblea, o cristales de silicato como los fosfosilicatos y otros contaminantes que son depositados en la superficie por la contaminación del entorno y estos a su vez son absorbidos y atrapados durante el crecimiento del dióxido de silicio nativo de la oblea. El cambio de las características de humedad de la superficie indica cuando se ha eliminado el óxido completamente, quedando una superficie hidrófuga, propiedad molecular de no presentar interacciones de atracción con las moléculas de agua, repeliendo el agua de tal manera que la superficie queda en apariencia seca. El resultado es una superficie con bajos niveles de partículas metales y libre de materiales orgánicos, pero susceptible a la contaminación de partículas del entorno.

La reacción de las moléculas de HF con el dióxido de silicio:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

De esta reacción se desprende que las moléculas de HF atacan los enlaces de Si-O insertando átomos entre el silicio y el oxido. Atrae los iones F^- y Si^+ y libera agua H_2O. Es una reacción altamente exotérmica que desprende energía en forma de calor.

De los estudios de las referencias [22] y [23] se desprende el siguiente procedimiento para realizar un limpieza eficiente y optimizando los recursos.

Finalizada la sumersión de la oblea en la primera mezcla RCA-1 de H_2O, H_2O_2 y NH_4OH, donde en la práctica se usa amoniaco NH_3. Se debe diluir esta solución en el fluir constante de agua desionizada durante 5 minutos proceso denominado quenching cuya finalidad es hacer descender la temperatura, eliminar el amoniaco y la suciedad que ha quedado en suspensión en la mezcla. Durante este proceso crece una capa muy fina de óxido de silicio, al reaccionar el oxígeno del peróxido con la superficie de la oblea, en el que quedan atrapadas las impurezas y que hay que eliminar. Para ello se realiza un ataque ácido con ácido fluorhídrico HF diluido al 5% durante 1 o 2 minutos. Tras el ataque con ácido fluorhídrico la oblea queda hidrófoba.

Figura 11 Banco químico

2.3. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

Es un método que consiste en el depósito de un material utilizando un gas precursor cuyas moléculas están ionizadas mediante un campo eléctrico dentro de una cámara de vacío a una determinada temperatura. Para la generación del plasma se usa un generador de RF entre dos electrodos, que permite romper las moléculas de los gases y transformarlos en plasma, donde las moléculas de estos están ionizadas formando electrones, iones y radicales libres.

Consta de un sistema de inyección de gases precursores, un sistema que mantiene la presión reducida durante el proceso, una fuente de calor que activa la reacción, unos electrodos con un generador RF que generan un campo eléctrico intenso y un sustrato sobre el que se deposita el material.

La técnica de PECVD trabaja con presiones reducidas entorno a 10^{-5} y 1 Torr por lo que esta técnica ofrece la ventaja de la uniformidad en el recubrimiento. Una de las variables más importantes es la densidad de potencia de la descarga ya que los tiempos de vida medios de los componentes del plasma son más cortos por lo que hay que suministrar constantemente la energía necesaria para regenerar y mantener la

concentración adecuada de estos. Otro de los objetivos fundamentales es aumentar la densidad de plasma con objeto de obtener mayor concentración de electrones, iones y radicales y así conseguir una mayor velocidad de reacción. El aumento de la densidad del plasma permite trabajar con presiones más reducidas con lo que se aumenta la direccionalidad de los iones y de otros elementos con carga eléctrica, dando lugar así a un bombardeo más intenso sobre el substrato. Este bombardeo a veces se hace necesario para aumentar la energía de llegada de los átomos que se condensan y por tanto su movilidad sobre la superficie.

La activación del plasma usando PECVD reduce la temperatura de trabajo y es adecuada en aquellas aplicaciones donde debido a los límites térmicos impuestos por el sustrato, no es posible activar la reacción térmicamente a temperaturas típicamente superiores a 600ºC. Además la activación de estas moléculas mediante una descarga en forma de plasma permite aumentar considerablemente la velocidad de depósito y mejorar la eficiencia de reacciones o realizar procesos a gran escala. Al utilizar temperaturas de trabajo inferiores y tiempos de depósito menores que otras técnicas de fabricación permite disminuir el consumo energético en la producción de células solares.

Los electrones pueden seguir el campo eléctrico más rápido que los iones positivos, debido a su mayor movilidad, en consecuencia el potencial es positivo dentro del plasma comparándolo con alguno de los dos electrodos. Esto crea una capa entre los electrodos y el plasma llamada sheath layer [4], en esta capa el campo electromagnético es más alto lo que acelera los iones contra los electrodos, haciendo que el sustrato de la oblea sufra un bombardeo de iones hasta que son absorbidos por los electrodos. Por otro lado los radicales en el plasma son formados por la interacción de las moléculas de gas y los electrones. Estos radicales se esparcen a través de la sheath layer para alcanzar los electrodos. La acción combinada de los iones y los radicales permiten el crecimiento de una densa capa en la superficie de la oblea.

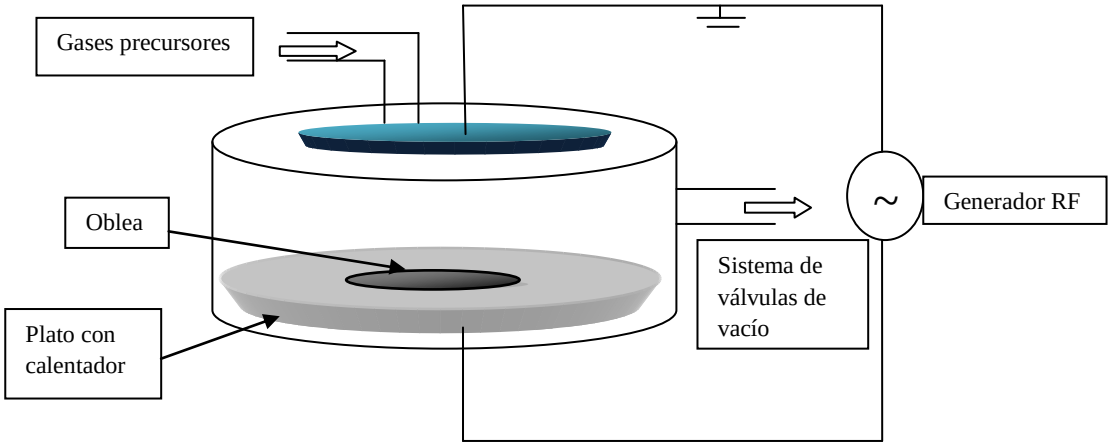


Figura 12 Diagrama esquemático del PECVD plasmalab DP-80

2.3.1 Gases precursores

Los gases precursores contienen los átomos o subproductos de la reacción que formaran parte del material depositado en la composición de la capa que tienen que reaccionar con el sustrato, estos deben ser volátiles en las condiciones de presión y temperatura. A partir de mezclas de silano (SiH_4) se consigue como precursor el silicio, del amoniaco (NH_3) el nitrógeno, del metano (CH_4) el carbono, de la fosfina (PH_3) el fósforo dopante que genera los emisores de tipo n.
Los gases precursores que se han utilizado para la elaboración de las muestras son:

Silano (SiH4): a temperatura ambiente es un gas pirofórico, entra en combustión espontáneamente con la presencia de aire sin necesidad de una fuente de ignición. Sin embargo hay quienes creen que el silano es estable y que la formación natural de silanos más grandes durante su producción es la causa de su piroforicidad. Por encima de los 420°C el silano se descompone en silicio e hidrógeno. Los silanos consisten en una cadena de átomos de silicio unidos covalentemente a átomos de hidrógeno.

Fosfina (PH3): es un gas incoloro, inflamable, explota a temperatura ambiente, es una molécula polar , es una propiedad de las moléculas que representa la separación de las cargas eléctricas en la misma cuando la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces es nula, es poco soluble en el agua y se reconoce por su olor aliáceo. Es un poderoso reductor que se apropia del oxígeno de muchos cuerpos para transformarse en ácido fosfórico. Por esta propiedad es extremadamente venenoso, pues deja al cuerpo humano sin oxígeno necesario. La descomposición tiene lugar en temperaturas superiores a los 375ºC, en nuestro caso la fosfina es mezclada con el silano en una fracción de un 5%.

Metano (CH_4): los átomos de hidrógeno están unidos al carbono por medio de un enlace covalente. Es una sustancia no polar que se presenta en forma de gas a temperatura y presión ambiente. Es incoloro, inodoro e insoluble en agua. La reacción de descomposición del metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300ºC, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores.

Nitrógeno (N_2): es un elemento químico, que en condiciones normales forma un gas diatómico. El nitrógeno reacciona difícilmente a temperatura ambiente y generalmente son necesarias temperaturas altas, por lo que se emplea como gas inerte, se emplean en reacciones químicas en las que hay que evitar la presencia de un gas reactivo.

2.3.2 Proceso de depósito

Las muestras se han realizado con el reactor Plasmalab DP-80 de Oxford Instruments con un generador de RF a 13.56MHz.

Los parámetros que intervienen en un depósito realizado con este reactor son:

a) El flujo de gas (Gas Flow) (sccm): los gases precursores son el silano, la fosfina y el metano, cuyos flujos son independientes controlados por MFC (Mass Flow Controllers).

b) La presión total de la cámara durante el depósito: es controlada manualmente por una válvula y puede variar de 100mTorr a 1000mTorr.

c) La temperatura del sustrato: es controlada por un calentador encima del electrodo puede alcanzar una temperatura de 400ºC.

d) La densidad de potencia de RF (W/cm^2) : puede ser incrementada hasta $0.77W/cm^2$.

e) El tiempo de depósito: es el tiempo que el generador de RF esta activo.

Dispone de un plato con calentador de 25 cm de diámetro donde dejar la oblea. Este proporciona una potencia máxima de 350W y una densidad de potencia máxima de $0.77W/cm^2$

Para la variación de la composición de la capa se puede variar el flujo de gas de manera independiente, el tiempo de depósito y la potencia RF.

El efecto del starving plasma [4], [30] se produce bajo condiciones de baja densidad de potencia RF y alto flujo de gases precursores como el silano (SiH_4) y metano (CH_4). Las moléculas de silano se rompen mientras que las de metano se mantienen debido a su alta estabilidad, todos los átomos de carbono que se depositan en la capa provienen de reacciones secundarias entre los radiales del silano y las moléculas del metano.

Figura 13 Plasmalab DP-80 de Oxford Instruments

2.4. Estimación del tiempo de vida efectivo a través de medidores de fotoconductividad

2.4.1 Tiempo de vida efectivo

El tiempo de vida se puede definir teniendo en cuenta dos procesos, la recombinación, como el tiempo de vida que tarda en cancelarse un par electrón-hueco, o bien la generación como aquel tiempo de vida que necesita para generarse un electrón-hueco. El tiempo de vida es una relación entre los portadores y las propiedades del semiconductor.

El tiempo de vida efectivo dentro de este proyecto lo consideraremos como el tiempo de vida medio de un portador desde que se genera hasta su recombinación. En condiciones de baja inyección, el tiempo de vida efectivo de los portadores minoritarios coincide con el tiempo de vida medio de los portadores.

Bajo unas condiciones de equilibrio termodinámico en el interior del sustrato la recombinación y la generación de pares electrón-hueco son ecuánimes. Por lo que la generación se produce por la presencia de una fuente de luz externa.
Con una intensidad de luz constante, el semiconductor genera un exceso de portadores. Para un sustrato tipo p, la recombinación se puede definir:

$$\boldsymbol{U = \frac{\Delta n}{\tau}} \qquad \text{(Ec 38)}$$

Donde τ es el tiempo de vida y Δn es el exceso de minoritarios, electrones.

Los diferentes mecanismos de recombinación que actúan dentro del sustrato se pueden sumar y se obtiene el total de la recombinación neta como:

$$\boldsymbol{U = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH} = \frac{\Delta n}{\tau_{Rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Aug}} + \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} = \frac{\Delta n}{\tau_b}} \qquad \text{(Ec 39)}$$

U_{Rad} , U_{Aug}, U_{SRH} hacen referencia a las tasas de recombinación radiativa, de Auger y de Shockley-Read-Hall. τ_{Rad}, τ_{Aug}, τ_{SRH} corresponden al tiempo de vida de cada mecanismo de recombinación. Es definido τ_b como el tiempo de vida dentro del sustrato, bulk. El cual se puede calcular como:

$$\boldsymbol{\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}} \qquad \text{(Ec 40)}$$

2.4.2 Técnica de decaimiento de la fotoconductividad en régimen cuasiestacionario QSS-PC

La fotoconductividad $\Delta\sigma$ es el fenómeno de aumento de la conductividad de un material bajo los efectos de la iluminación. Este efecto varía con la mayor intensidad de la luz generando más electrones y huecos, aumentando así las conductividades eléctricas de estos materiales.

Existen métodos para medir el tiempo de vida basados en la iluminación de las muestras y el exceso de portadores, ya que cambia la conductividad (fotoconductividad), la medida tiene lugar en diferentes estados de iluminación y cuando no hay iluminación.

Cuando un pulso de luz dado tiene una duración mayor que el tiempo de generación del exceso de los portadores minoritarios, se emplea la técnica de medición que se denomina fotoconductividad en el estado cuasi-estacionario, QSSPC. En estas condiciones se establece un exceso en la concentración de electrones y huecos en el material que cumple $\Delta n = \Delta p$, donde Δn y Δp son las variaciones en las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente.

Los supuestos, conclusiones y detalles de los cálculos son extraídos de la referencia [4], donde se expone los siguientes supuestos que se han tenido en cuenta para la medición del tiempo de vida:

a) Las dimensiones “y” y “z” de la oblea son mucho más largas que la dimensión “x”.

b) El tiempo de vida en el sustrato τ_b es constante y la velocidad de recombinación en la superficie de la parte frontal y trasera (S_{eff}) tiene el mismo valor.

c) El índice de fotogeneración $G_{ext}(t)$ es constante a través de todo el grosor de la oblea y debe haber un perfil simétrico de concentración de portadores en exceso (Δn).

d) Cada fotón genera el mismo número de electrones y huecos, ($\Delta n = \Delta p$).

e) Una oblea de sustrato tipo P sus cargas minoritarias son electrones.

f) La muestra está bajo condiciones de circuito abierto.

g) En el interior del sustrato tipo P, el campo eléctrico es muy pequeño, principio de casi neutralidad.

Bajo estos supuestos se puede simplificar el tiempo de vida efectivo, τ_{eff}:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n_{av}}{G_{ext}(t) - \frac{\partial \Delta n_{av}}{\partial t}} \quad \text{(Ec 41)}$$

Donde Δn_{av} es el exceso de la densidad de portadores fotogenerados respecto a los que existen en el equilibrio, $G_{ext}(t)$ es el índice de fotogeneración.
Bajo el régimen cuasiestacionario el tiempo de decaimiento de la fuente de luz es suficientemente lento para permitir que el índice de fotogeneración este igualado con el total de la recombinación en el interior de la oblea en cada instante de tiempo. Así las variaciones de $G_{ext}(t)$ son mucho más lentas que el tiempo de vida τ_{eff}, por lo que el termino de la derivada es mucho menor y se puede simplificar en la siguiente ecuación [4]:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n_{av}}{G_{ext}(t)} \quad \text{(Ec 42)}$$

Donde podemos relacionar la fotoconductancia $\Delta\sigma$ con Δn_{av} mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta\sigma = W \cdot q \cdot (\mu_n + \mu_p) \cdot \Delta n_{av} \quad \text{(Ec 43)}$$

W es el grosor de la muestra, q es la carga del electrón, μ_n y μ_p representan las movilidades de los electrones y los huecos. $\Delta\sigma$ se mide en Siemens (S). Se obtiene así:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta\sigma / W \cdot q \cdot (\mu_n + \mu_p)}{G_{ext}(t)} \quad \text{(Ec 44)}$$

Para medir el tiempo de vida, se ha empleado el equipo WCT-120 de Sinton consulting.

El equipo utiliza el acoplamiento inductivo con un puente RF. Las espiras generan un campo electromagnético en la zona donde se coloca la muestra a medir. Al inyectar luz, gracias a un flash fotográfico en la oblea y en la célula solar calibrada, se generan portadores en la muestra que hacen variar su conductividad. Estas variaciones en la conductividad, modifican el valor del campo electromagnético, relacionando de esta manera el voltaje de salida con la fotoconducción en la oblea. La utilización de una serie de filtros, nos sirve para obtener distintas luminosidades que corresponden con diferentes niveles de inyección (Δn). Por otro lado, la célula solar calibrada mide la intensidad de la luz externa.

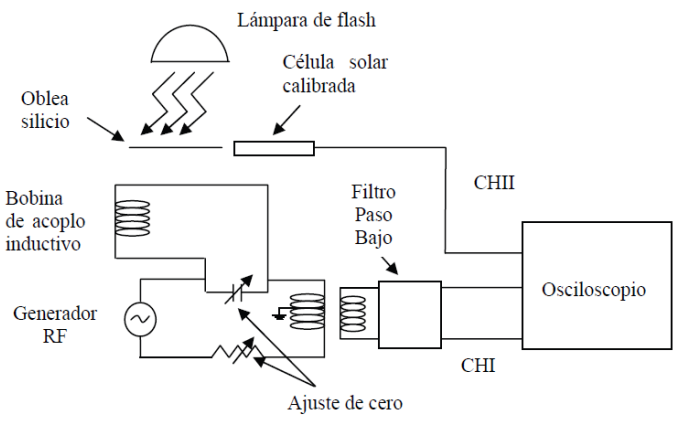


Figura 14 Esquema del circuito Sinton WCT-100

Las principales ventajas que presenta este método de medida son:
- Es un método simple y barato, que sólo necesita un flash y circuitos electrónicos sencillos.
-El tiempo de vida τ_{eff} se puede calcular directamente desde el valor absoluto de la fotoconductancia, eliminando el término de la derivada.
- Ajustando la duración del flash se puede menospreciar o no el término de la derivada pudiendo autocalibrar el tiempo de vida efectivo.

Los inconvenientes a tener en cuenta:
- Se puede perder sensibilidad en frecuencias altas. Limitado principalmente por las características del osciloscopio y los amplificadores utilizados.
- Otro error es la estimación de G_{ext} (t), debido a que se mide la irradiación del flash a través de un corto circuito de la célula solar calibrada. Esto puede afectar a la respuesta de la célula y en la distribución espectral de la luz.

El instrumento sirve fundamentalmente para obtener el tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) en función del nivel de inyección (Δn_{av}).
Para la obtención de la medida del tiempo de vida eficaz, se utiliza esta técnica basada en un circuito de acoplo inductivo que permite obtener una tensión proporcional a la conductividad de la muestra sin contactos. Este hecho supone una ventaja del sistema ya que permite la medida de tiempo de vida en estructuras precursoras de célula solar sin acabar. En consecuencia, se puede seguir la evolución del dispositivo conforme se realizan sus pasos de fabricación. Por otro lado, una célula solar calibrada colocada justo al lado de la muestra nos permite obtener una señal proporcional a la intensidad de iluminación que le llega a la muestra.
Se puede medir de una manera sencilla un emisor de tipo n dentro de una base tipo p. Para ello se necesita tener dos estructuras simétricas con dos idénticos emisores una a cada lado de la oblea.
Siguiendo con el análisis realizado en el apartado 1.4.5 para la estructura simétrica con dos emisores n+p-n+. Teniendo en cuenta las ecuaciones (Ec 34) y (Ec 35) y considerando que la recombinación del emisor proviene principalmente por el

mecanismo de Auger en zonas altamente dopadas, el tiempo de vida del emisor viene determinado por τ_{diff}, uniendo las anteriores ecuaciones obtenemos la siguiente ecuación resultante:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + 2 \cdot \frac{J_{oe}}{q \cdot W \cdot n_i^2}(N_A + \Delta n) \qquad \text{(Ec 45)}$$

τ_b es la recombinación total del sustrato teniendo en cuenta los mecanismos de recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH) , Auger y radiativa. J_{oe} densidad de corriente inversa de saturación, W grosor de la oblea y N_A densidad de impurezas aceptadoras.

Esta ecuación nos permite cuantificar el tiempo de vida efectivo y caracterizar el emisor de la célula precursora mediante la densidad de corriente inversa de saturación J_{oe} [A/cm2].

Figura 15 Equipo WTC-120 de Sinton Consulting.

2.5. Medición de resistencias a cuatro puntas o método Kelvin

El método de cuatro puntas sirve para medir la resistencia de cuadro de una oblea mediante el cociente de la tensión y la corriente. Es una técnica que elimina la contribución de la resistencia de cableado y los potenciales de contacto, es muy útil para medir resistencias de bajo valor óhmico.

La resistencia (R) se define como la propiedad que tienen los materiales de oponerse al paso de la corriente eléctrica. La resistencia dentro de un prisma rectangular se puede expresar con la siguiente ecuación [32]:

$$\boldsymbol{R = \rho \cdot \frac{W}{L \cdot t}} \qquad \text{(Ec 46)}$$

Donde ρ es la resistividad, L la longitud, W la anchura y t la profundidad.

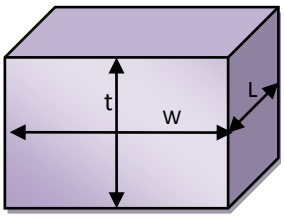


Figura 16 Resistencia en forma de prisma rectangular

La resistencia de cuadro se define para el caso particular cuando W es igual a L, es decir por un prisma formado por una base cuadrada de profundidad (t), por lo que viene definida por la siguiente expresión $R = \frac{\rho}{t}$

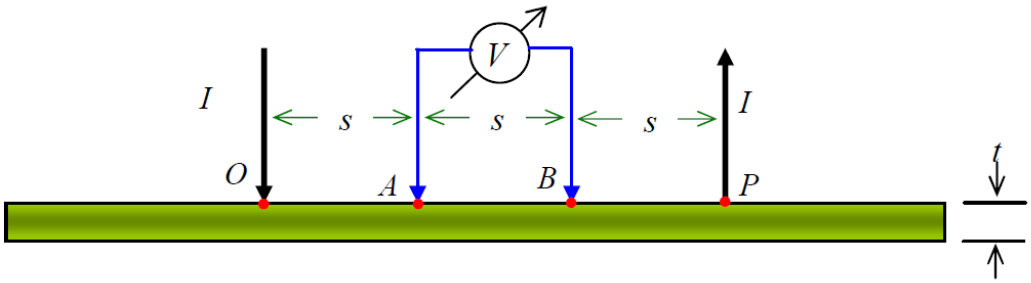


Figura 17 Esquema de un medidor de cuatro puntas [24]

Se inyecta a la superficie de la muestra una corriente conocida entre los dos contactos el O y el P y se mide la caída de tensión entre los contactos A y B. Las cuatro puntas se sitúan a una misma distancia s equidistante una de las otras y consideramos la resistividad de una muestra con geometría bidimensional conductora plana de extensión infinita, para ello el diámetro de la oblea debe ser mucho mayor que la distancia s, cuyo espesor es t y su resistividad es ρ.

Si la corriente se distribuye uniformemente y teniendo en cuenta la geometría se puede calcular considerando las siguientes distancias de las puntas:

p= 3s (la distancia de O a P)

a= s (la distancia de O a A)

b=2s (la distancia de O a B)

La diferencia de potencial entre el punto A y B viene determinado por la expresión [31]:

$$\boldsymbol{\Delta V(A,B) = I \cdot \frac{\rho}{t \cdot 2\pi} \cdot ln\left[\frac{b}{a}\left(\frac{p-b}{p-a}\right)\right] = I \cdot \frac{\rho}{t \cdot \pi} \cdot ln(2)} \qquad \text{(Ec 47)}$$

Donde $\frac{\rho}{t}$ es la resistencia de cuadro y el factor de corrección es $CF = \frac{\pi}{\ln(2)} = 4.53$, finalmente la resistencia de cuadro se puede simplificar con la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{R = \frac{\rho}{t} = 4.53 \cdot \frac{\Delta V}{I}} \text{ con unidades } \Omega/\text{sq} \qquad \text{(Ec 48)}$$

Figura 18 Medidor de resistencia de 4 puntas

3. Pasivación

El proceso de pasivación consiste en añadir una fina capa que restablezca los enlaces rotos de la estructura cristalina de la oblea. La composición de estas capas puede ser SiO_2, SiN, SiC, a-Si, etc... Para una perfecta unión de los enlaces, esta capa ha de tener la misma constante de red y propiedades similares para unir los enlaces rotos, por ello se utilizan capas ricas en silicio.

Mediante la pasivación se reduce el número de enlaces sueltos o no completos, minimizando el valor de la velocidad de recombinación en la superficie, parámetro íntimamente ligado al voltaje en circuito abierto y a la corriente en cortocircuito.

Además se puede combinar con una capa antireflectante para disminuir las pérdidas producidas por la reflexión de la luz en la superficie. Esta capa consiste en un material dieléctrico cuyo índice de refracción y grosor son tal que la energía neta reflejada tiende a cero.

La efectividad de la pasivación se puede cuantificar analizando el tiempo de vida efectivo. Una buena pasivación de superficie es aquella en que la velocidad de recombinación de los portadores minoritarios es baja.

Los métodos de pasivación en los últimos años han tenido una gran relevancia dentro de la fabricación de las células solares, en gran medida por la tendencia de la industria de utilizar obleas de silicio cada vez más finas, gracias a los avances tecnológicos en el corte de los lingotes de silicio se han conseguido grosores alrededor de 150 µm incluso de pocas micras que permiten una mayor flexibilidad, un menor peso y coste. Además la utilización de materiales de bajo coste como el silicio multicristalino han propiciado un auge en las diversas técnicas de pasivación, para minimizar la recombinación superficial de estos materiales de peor calidad, buscando un compendio entre rentabilidad económica y eficiencia energética.

3.1. Diferentes métodos de pasivación

Los diferentes métodos de pasivación persiguen reducir la recombinación superficial para ello siguen las dos estrategias mencionadas anteriormente:

- La reducción del número de los estados superficiales por unidad de área (N_{st}).
- La disminución de la concentración de electrones y huecos libres en la superficie, creando un campo eléctrico interno en la superficie.

3.2. Pasivación con óxido térmico de silicio

La pasivación con oxido de silicio se genera a través de una oxidación térmica, es una reacción química entre el silicio de la superficie y una sustancia oxidante, creando oxido de silicio.

El óxido de silicio (SiO_2) es uno de los materiales aislantes más importantes en la fabricación de semiconductores con tecnología planar. Dispone de las siguientes propiedades:

- Mecánicas, es un recubrimiento duro y que se adhiere bien a la superficie del silicio.
- Eléctricas, es un excelente dieléctrico.
- Ópticas, es totalmente transparente.
- Químicas, se puede obtener en forma de capa muy uniforme, por oxidación de la superficie del silicio, es muy estable, pero cuando conviene se puede atacar con el ácido fluorhídrico HF el cual no afecta al silicio.

La oxidación térmica consiste en exponer el sustrato de silicio a un ambiente oxidante a altas temperaturas que rondan desde los 700ºC a 1300ºC produciendo capas de óxido en el silicio. Este proceso tiene lugar en un horno clásico de infrarrojos IR a muy altas temperaturas. Hay dos tipos de oxidación térmica:

- <u>La oxidación térmica seca:</u> se realiza con oxígeno puro a una temperatura de 1200°C. Es un proceso más lento pero por el contrario produce menos defectos y ofrece un mayor control sobre el proceso. El óxido producido con la oxidación seca es de mayor calidad. La expresión de la reacción química.

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$

- <u>La oxidación húmeda</u>: se realiza a través de vapor agua a una temperatura de 900°C a 1000°C. El crecimiento es más rápido pero presenta como desventajas mayores defectos y menor control sobre la oxidación.

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

Para que el proceso de oxidación térmica sea más eficiente en tiempo, ya que la oxidación seca es un proceso muy lento, por lo que se combina con la oxidación húmeda a pesar de que tenga peores propiedades electrónicas. La velocidad de crecimiento del óxido disminuye cuando la capa crece.

Mediante el óxido de silicio se reduce principalmente el número de los estados superficiales por unidad de area (N_{st}), reduciendo la recombinación superficial. El análisis de la densidad de cargas revela que la densidad de carga positiva se fija en el interior de la capa del dieléctrico, combinado con la densidad de estados en el interfaz que se cargan negativamente, esto hace que se genere un débil campo eléctrico en el interior, con una concentración similar de huecos y electrones por lo que incrementa la recombinación SRH (Shockley-Read-Hall) en la superficie debida a los defectos de la estructura. Por este motivo la limpieza de la oblea previa al proceso es crucial. En los procedimientos estándares de fabricación, la oblea recibe una limpieza RCA, donde el último paso es sumergir la oblea en HF para eliminar el oxido nativo previo a cualquier proceso de pasivación.

Los valores de la densidad de carga introducida con la oxidación térmica son proporcionales a la densidad de estados dentro del midgap (estados intermedios en la banda prohibida), lo que resulta que al incrementar esta carga, no beneficia al efecto de campo eléctrico de pasivación para disminuir la recombinación de la superficie.

El crecimiento térmico del SiO_2 permite velocidades de recombinación por debajo de 10 cm s^{-1} para sustratos tipo p y n de alta resistividad mayor de 100 $\Omega\cdot$ cm [16], sin embargo para obleas de baja resistencia las más utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas, depende del tipo de semiconductor si es de tipo n se mantiene pero los de tipo p funcionan peor. Esto es debido a la polaridad positiva de la carga fija introducida en la oxidación entre SiO_2 y el Si, por lo que la baja resistividad en el sustrato tipo p, permite que haya la misma concentración de electrones que huecos, lo que incrementa la recombinación superficial. Para mejorar esta fenómeno se introduce una capa de aluminio evaporado sobre el SiO_2 seguido de un recocido a 400ºC durante 20 minutos, esta técnica se denomina alneal [4]. En el recocido los átomos de hidrógeno creados por la oxidación del aluminio debido a las moléculas del agua formadas durante el crecimiento de SiO_2, este hidrógeno reduce el número de los estados superficiales por unidad de área (N_{st}) y fortalece el campo eléctrico interno de la pasivación, dos fenómenos que disminuyen la recombinación superficial.

A pesar de la excelente pasivación de superficie debido al crecimiento de SiO_2 a altas temperaturas, no puede utilizar obleas de silicio de calidades inferiores como el Czochralski, multicristalino etc… puesto que el tiempo de vida del sustrato se degrada seriamente [14]. Con lo que esta técnica no es adecuada para los procesos industriales de bajo coste. Otra desventaja es la necesidad de introducir una capa antireflejante, su índice de reflexión es demasiado pequeño.

Presenta la desventaja respecto al depósito de capa que hay un consumo del sustrato. La ventaja es que el óxido así generado es de más calidad.

Es la técnica más eficaz para la pasivación de la superficie combinada con otras técnicas permite fabricar estructuras como PERL (Passivated Emitter Rear Locally Difussed) que ostenta el record de eficiencia de 24.7%. [33]

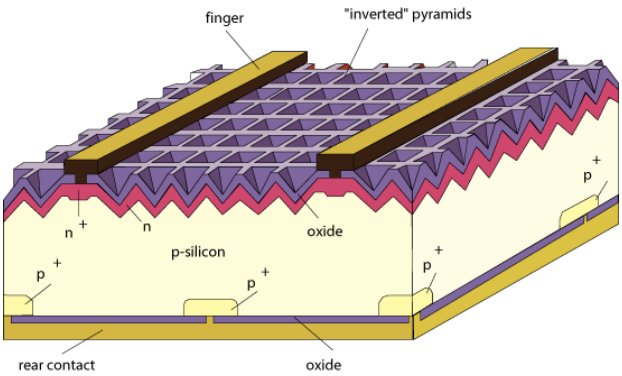


Figura 19 Estructura de la célula solar PERL [19]

3.3. Compuestos con silicio amorfo

Es una técnica que consiste en fabricar capas pasivantes a través de silicio amorfo, para ello utiliza nitruro de silicio SiN, silicio amorfo a-Si, carburo de silicio SiC y compuestos con estos materiales. El principio de funcionamiento es utilizar estas capas ricas en silicio para restablecer los enlaces rotos en la estructura cristalina al tener la misma constante de red, al mezclar con otros compuestos se consigue mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de estas capas con el fin de conseguir un mejor funcionamiento de la célula solar.

Un método que permite el depósito de estos compuestos a baja temperatura es el Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Este método utiliza unos gases precursores para obtener la capa pasivante, la descomposición de estos gases genera una gran cantidad de hidrógeno que contribuye a mejorar la superficie de pasivación, saturando los enlaces incompletos y también beneficia la pasivación de los defectos en el sustrato. Permite ser una opción más propicia para los procesos industriales, ya que las capas se depositan a una temperatura inferior o igual a 400ºC, muy inferior a las temperaturas de fabricación del óxido de silicio entre 700ºC a 1300ºC.

Hay otras técnicas de depósito para desarrollar capas de pasivación como la pulverización catódica (sputtering), se basa en la vaporización de los átomos de un material sólido denominado blanco (target) mediante el bombardeo de éste por iones energéticos en estado de plasma. Hot Wire CVD (Chemical Vapour Deposition) consiste en la descomposición de gases usando altas temperaturas alrededor de 1600ºC. Estas técnicas no se emplean en este estudio.

Son una alternativa a la pasivación mediante el óxido de silicio térmico SiO_2.

3.3.1 Silicio amorfo a-Si:H

Para la creación de una capa de silicio amorfo a-Si:H, se deposita a través de la técnica de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), utilizando como gases precursores una mezcla de hidrógeno H_2 y Silano SiH_4. Se utilizan temperaturas de depósito relativamente bajas de 200º a 250º debido al efecto del hidrogeno, al tener una movilidad muy alta tanto su molécula como átomo, se desprenden de la unión del enlace capturado, lo que conlleva a un aumento de la recombinación de la superficie.

Su principal problema es la inestabilidad a los procesos térmicos. Según la referencia [17] ha llegado a alcanzar velocidades de recombinación por debajo de 3 cm s^{-1} con obleas de una resistividad de 1.5 Ω·cm aplicada en la parte de atrás de una célula solar que adquirió una eficiencia de 20.1%.

El principio de pasivación está basado en la saturación de los enlaces rotos de la superficie del sustrato, por consiguiente en la reducción del número de los estados superficiales por unidad de área N_{st}.

Esta capa pasivante se puede transformar en un emisor añadiendo a los gases precursores fosfina PH_3 o diborano B_2H_6, para introducir impurezas de fósforo o boro y así obtener un emisor tipo n o tipo p.

Otro método para realizar esta capa es utilizar la técncia del Hot Wire CVD (Chemical Vapour Deposition) donde las moléculas de silano SiH_4 se rompen al pasar por el Hot Wire hecho de tungsteno.

3.3.2 Pasivación con nitruro de silicio a-SiN_x:H

Se basa en la creación de una capa de nituro de silicio a-SiN_x:H a través de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), utilizando como gases precursores silano SiH_4, amoníaco NH_3 y nitrógeno N_2. Permite optimizar las velocidades de recombinación en la superficie S_{eff} por debajo de 10 cm s^{-1} obtenido con sustratos tipo p con una resistividad 1Ω·cm, el record con este mismo sustrato se encuentra en 4 cm s^{-1} según la referència [10].

El índice de refracción oscila entre 1.9 y 2.3 de acuerdo con la referencia [4] y se puede controlar a través de la cantidad de silicio en el interior de la capa. Además para mejorar se puede combinar añadiendo una capa antireflejante creando una doble capa.

La capa de nitruro de silicio durante el recocido en el horno a temperatura entre 600ºC a 800ºC genera una gran cantidad de hidrógeno, que es capaz de penetrar en el interior del

sustrato y mejorar considerablemente el tiempo de vida de éste (τ_b). Con esta técnica no solo se pasiva la superficie sinó también el sustrato.

El nitruro de silicio ofrece una buena pasivación superficial, estable bajo la luz ultravioleta y resistente a tratamientos térmicos a alta temperatura.

La calidad de la pasivación en la superficie se basa en el efecto campo en la pasivación que viene determinado por una carga Q_f, la carga fija interna en el interfaz. Según la referencia [4], permite que en obleas tipo p en la superficie la concentración de minoritarios (electrones) sea inferior a la concentración de mayoritarios (huecos). Respecto a N_{st} el número de los estados superficiales por unidad de área el mínimo alcanzado es mucho mayor al logrado en las capas de SiO_2.

La introducción de nitrógeno N_2 dentro del sistema PECVD a parte del silano y el amoniaco, produce capas transparentes y con mejores valores de velocidad de recombinación.

Aparte de el método de PECVD, también se depositan capas de nitruro de silicio utilizando el método de pulverización catódica (sputtering), utilizando Nitruro de silicio solido SiN como target cuyas moléculas se vaporizan y se depositan en el sustrato.

3.3.3 Pasivación con carburo de silicio a-SiC_x:H

La capa pasivante con carburo de silicio utiliza un deposito de PECVD donde se introducen como gases precursores metano CH_4, silano NH_3, estos se descomponen y forman la capa. También se puede añadir fósforo con la fosfina PH_3 o bien boro con el diborano B_2H_6, para hacer que la capa pasivante se transforme en un emisor tipo n o p dependiendo del dopado.

Dentro del plasma se generan las condiciones que llevan al starving plasma, que permite la incorporación de átomos de carbono a través de reacciones secundarias dentro del plasma con radicales de silano y moléculas de metano.

Las investigaciones realizadas por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT de la Universitat Politècnica de Catalunya, demostraron las excelentes propiedades de pasivación, obteniendo una velocidad de recombinación por debajo de 30 cm s^{-1} para un sustrato tipo p con una conductividad de 3.3 $\Omega\cdot$cm [2]. Se observa que en función de la temperatura de trabajo del PECVD, teniendo el límite en 400ºC, por un lado la velocidad de recombinación disminuye, mientras que la Qf, densidad de carga en el interfaz aumenta mejorando el efecto de campo de pasivación [4].

Esta capa es mejorada cuando se hace un recocido (FGA Forming Gas Anneal) dentro de una atmosfera de 5% H_2 y 95% N_2 a 400ºC durante 30 min, la velocidad de recombinación disminuye por debajo de 27 cm$\cdot$ s^{-1} [4]. Se concluye que las mejoras son

producidas porque se reduce el número de los estados superficiales por unidad de área (N_{st}), debido a que los átomos de hidrógeno son distribuidos y se reenganchan en los enlaces rotos.

3.3.4 Pasivación con carbonitruro de silicio a-SiC_xN_y:H

Consiste en una capa pasivante creada por PECVD donde se han añadido como gases precursores metano CH_4, silano SiH_4 y nitrógeno N_2. También se puede añadir fosfina PH_3 para crear después de un proceso de difusión del fósforo depositado en la capa un emisor tipo n, o bien diborano B_2H_6 para conseguir un emisor tipo p.

Se observa en el estudio de referencia [3], que el hecho de añadir a los gases precursores nitrógeno N_2 mejoraba la velocidad de recombinación S_{eff} de 54 cm s^{-1} con capas de a-SiC_x:H a 16 cm s^{-1} con a-SiC_xN_y:H, de las medidas realizadas con la espectroscopia infrarroja se observo que el flujo de nitrógeno N_2 incrementaba el contenido de carbono en las capas para la misma proporción de metano CH_4 y silano SiH_4, probablemente porque el impacto de las moléculas de nitrógeno en la superficie del sustrato permite una disociación de las moléculas de metano.

Los bajos niveles de la velocidad de recombinación al introducir N_2 se pueden deber a que por un lado aumenta Q_f el valor fijo de la carga del interfaz, creando el efecto campo en la pasivación.

A través del estudio realizado en la referencia [9], se analiza la combinación de una capa pasivante con carbonitruro de silicio a-SiC_xN_y:H y una capa antireflejante. Esta bicapa está compuesta por una capa antireflejante con un índice de refracción n=2.3 y un grosor de 70 nm, la capa pasivante con un índice de refracción n= 3.6 y un grosor de capa de 16 nm, con esta bicapa se obtiene una velocidad de recombinación S_{eff} para obleas tipo p de 12 cm s^{-1} y tipo n 7 cm s^{-1}, conjuntamente las dos capas tienen un índice de refracción de 2.57. Esta doble capa ofrece una buena solución que compensa las propiedades de la pasivación de la superficie y la antireflexión para obtener una mayor penetración de la luz en el semiconductor. Al recocer el depósito de la bicapa en un horno a una temperatura de 720ºC durante 35s, la velocidad de recombinación fue mejor en la doble capa que en las capas simples con las mismas condiciones de recocido, se atribuye al hecho de que entre la capa pasivante y la antireflejante con la difusión de hidrógeno se crea una barrera que dificulta la recombinación.

Esta capa pasivante depositada de carburo de silicio hidrogenado con nitruro cuando se le añade fosforo a través de la fosfina PH_4 en una concentración de un 5% con el silano [7], actúa de la siguiente manera:

- La composición de esta nueva capa hace que se creen las condiciones de starving plasma, por lo que el carbono introducido en la capa proviene de las reacciones secundarias entre los radicales de silano y las moléculas de metano.
- La dilución de hidrógeno en la mezcla de gases mejora la incorporación de carbono en la capa. Además el hidrógeno reengancha los enlaces rotos de los defectos de la superficie, mejorando la densidad de los estados en el interfaz (entre la capa pasivante y el sustrato) dentro de la banda prohibida de gap, D_{it}, los causantes de las pérdidas por recombinación en la superficie. También se mejora la Q_f la carga fija en el interfaz creando un efecto campo de pasivación, todos estos efectos contribuyen a una mejora de la velocidad de recombinación.
- Al añadir flujo de nitrógeno N_2 como gas precursor contribuye a disminuir la velocidad de recombinación [18].
- Al añadir un 5% fosfina al silano como gas precursor permite que el fósforo depositado en el sustrato tipo p después de un proceso de horno éste se difunda y pueda crear un emisor tipo n+. Este dopado mejora la superficie de pasivación.

4. Procesos de pasivación con PEVCD para la obtención de emisores

4.1. Emisores creados a través de una capa pasivante de carburo de silicio a-SiC_x:H

Estudios realizados por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT de la Universitat Politècnica de Catalunya, con varios años de investigación sobre la pasivación de las células solares, demostraron la posibilidad de fabricar emisores en transistores bipolares, haciendo un recocido de fósforo dopado con carburo de silicio (a-SiC:H(n)), depositado en plasma utilizando el método PECVD [6]. Posteriormente se utilizó este método para realizar emisores dentro de la unión p-n de células solares de acuerdo con la referencia [1]. Utiliza el fósforo de la misma capa pasivante que contiene silano fosfina (SiH_4 + PH_3), para realizar emisores, mediante la difusión del fósforo en el silicio cristalino creando una unión p-n después de un proceso de recocido en el horno, que incrementa su conductividad.

Este proceso tiene múltiples ventajas, por un lado se obtiene una buena pasivación en la parte trasera de la superficie de la oblea, una baja corriente inversa de saturación y al mismo tiempo se puede recocer para generar el emisor y metalizar con screen printing. También mejora la recombinación superficial, permite depositar la capa a baja temperatura de operación inferior o igual a 400ºC, el depósito de la capa se realiza en un corto periodo de tiempo, con lo que permite una reducción del coste en la producción. Además se puede usar tanto en obleas tipo p como n.

Las muestras del estudio referencia [1] se realizaron utilizando obleas de silicio fabricadas con la técnica de zona flotante, donde no se considera la recombinación de Shockley-Read-Hall en el sustrato al ser muy baja, con una resistividad de 0.8 Ω·cm. Previamente en la oblea se realizo una limpieza con H_2SO_4 + H_2O_2 en proporciones de 2:1 durante 10 min, después se sumergieron en 10 s dentro HF (5%). Seguidamente fueron introducidas el reactor Plasmalab DP-80 de Oxford Instruments con un generador de RF 13.56MHz para el depósito de la capa pasivante. Después las obleas de nuevo fueron sumergidas en HF, posteriormente se hizo un depósito en el reactor con las mismas condiciones en la otra cara de la oblea, para conseguir dos estructuras simétricas n-p-n. Finalmente se hizo una difusión en el horno de cuarzo envuelto en una atmosfera de N_2, se introdujeron a una temperatura de 500ºC incrementando con una rampa fija de 15ºC/min hasta alcanzar un valor de temperatura de 810ºC. Los resultados de este estudio para valores típicos de resistencia de cuadro en células solares R_{sq}=100-

150Ω/sq, se obtiene una densidad de corriente inversa de saturación J_{oe} de 200 a 300fA cm^{-2} y una velocidad de recombinación S_{eff}=6 x 10^4cm s-1.

Los parámetros de depósito de esta capa:

Tdep (ºC)	$SiH_4 + PH_3$ (SCCM)	CH_4 (SCCM)	RF power (mW cm^{-2})	Presión (mTorr)	Grosor (nm)
400	21	18.5	31	335	50

Tabla 1 Parémetros de depóstio de la capa a-SiC_x:H

4.2. Emisores creados a través de una capa pasivante de carbonitruro de silicio a-SiC_xN_y:H

Continuando con los estudios y experimentos realizados por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT, sobre la capa pasivante mejorada añadiendo fósforo de la referencia [3], ya citada en el apartado 3.3.4 se persigue la creación de un emisor y a su vez combinar con una capa antireflejante que mejore las propiedades ópticas [7]. Está constituida por la descomposición de tres gases, por un lado silano con un 5% de fosfina SiH_4+PH_3, metano CH_4 y nitrógeno N_2.

Las condiciones de depósito de las capas dentro del PECVD son a una temperatura de depósito de 400ºC, una presión base de 300mTorr, y el uso de un 10% de la potencia de RF 30W, las mismas que hemos utilizado para hacer las muestras en este proyecto. De acuerdo con resultados obtenidos se estimó dentro del estudio [3] un tiempo de depósito de plasma de 5 min, ya que tiempos de depósito superiores no se obtenía una mejora significativa en la superficie de pasivación, con ello se obtenía un grosor de capa de 40nm con una velocidad de crecimiento de 8nm min^{-1}. Previo al depósito de muestras en el PECVD, se realizó una limpieza utilizando el método piraña, consiste en una inmersión de las muestras en una solución formada por ácido sulfúrico H_2SO_4 en un 98% y peróxido de hidrógeno H_2O_2 en un 30% y después en ácido fluorhídrico HF. Seguidamente las muestras se introducen dentro del reactor PECVD, se realizan dos depósitos simétricos en las dos caras, con obleas de tipo P con una resistividad de 0.95 Ω·cm se obtienen valores de velocidad de recombinación por debajo de 5cm s^{-1} en alta inyección únicamente bajo el depósito de la capa pasivante.

Después se analiza la combinación de la capa pasivante con la capa antireflejante en la referencia [7], utilizando para ambos lados de la oblea una temperatura de 400ºC del PECVD, mientras que la capa antireflejante se mantiene a 70nm, se hace un estudio de la capa pasivante variando el grosor de 8 a 24nm, al reducir la capa pasivante la velocidad de recombinación incrementa, los índices de reflexión varían de 2.44 a 8nm hasta 2.67 a 24nm.

Para el estudio de la pre-difusión de emisores [7], se utiliza un depósito de capa de 1 y 2 minutos con un grosor de 8nm y 16nm previa una limpieza con RCA de las muestras y una inmersión en ácido fluorhídrico HF, el valor de densidad de corriente inversa es muy bajo en ambos casos, para que el valor sea fidedigno ha de hallarse la muestra en alta inyección, donde domina el mecanismo del diodo de difusión. Se comprueba que hay cierto grado de recombinación en la zona de carga espacial dando relativamente altos valores de densidad de corriente de recombinación J_{orec} sobre 2.5nA cm^{-2} pero experimentalmente es difícil de determinar si se encuentra en baja inyección donde este mecanismo de diodo de recombinación prima. Para la construcción de los emisores haciendo que el fosforo se active dentro del sustrato, primeramente se sumerge en HF 5% y después se introduce en un proceso de oxidación térmica durante 30 min a 900ºC, aunque el proceso reduce parte del fósforo de la superficie, también se reduce el número de los estados superficiales por unidad de área, y mejora la profundidad de la unión p-n.

Finalmente dentro del estudio de estrés térmico [7] se realiza un depósito de una capa pasivante de 1 y 2 minutos con un grosor de 8nm y 16nm, la capa antireflejante se mantiene en un grosor de 70nm, los perfiles de estrés térmico tienen un pico de temperatura de 720ºC durante 35s y 900ºC durante 10s, se consigue una velocidad de recombinación en obleas de tipo p con una capa pasivante de 2 minutos después del estrés térmico de 200 cm s^{-1}. Bajo estas premisas para ambos estrés térmicos consiguen una densidad de corriente inversa de saturación (J_{oe}) por debajo de 50 fA/cm^2.

5. Estudio de emisores utilizando capas amorfas de carbonitruro de silicio

El objeto del estudio es utilizar el fósforo de la fosfina de la capa pasivante depositada con PECVD, para generar emisores tipo N dentro de un sustrato tipo P. Para ello se hace en primera instancia un estudio con diferentes tiempos de depósito de plasma para obtener diferentes grosores de la capa pasivante y escoger el más óptimo. Seguidamente se realiza un estudio de la difusión del emisor en el horno a diferentes temperaturas y tiempos para determinar cuál es el perfil de horno más idóneo.

Siguiendo los estudios realizados por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT de la Universitat Politècnica de Catalunya, expuestos en los artículos [1] [2] [3] [7] [9], sobre la pasivación de la superficie usando diferentes carburos de silicio hidrogenados, depositados a través de plasma utilizando la técnica PECVD. Describen dos capas una antirreflejante y otra pasivante ambas permiten por un lado alcanzar una excelente pasivación de la superficie y por otro obtener unas buenas propiedades antirreflejantes.

Esta técnica de fabricación de emisores implica un bajo coste y una fácil implementación industrial.

Para realizar estos estudios hemos utilizado Obleas del tipo P de Montco Silicon pulidas de una cara con los siguientes parámetros proporcionados por el fabricante:

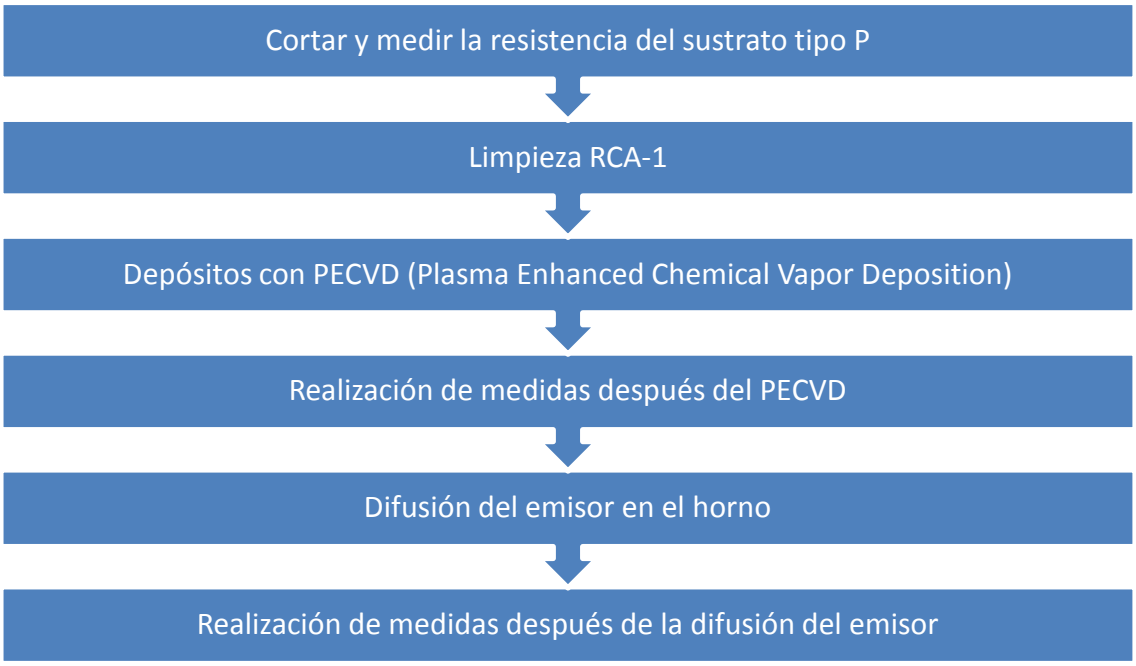
- Diametro → 100 $\pm$ 0.5 mm
- Resistencia → 1 – 3 Ω·cm
- Tipo P con impurezas de Boro y orientación <100>
- Grosor → 368 µm – 392 µm

El silicio cristalino de estas obleas se ha generado a través del método Czochralski (CZ), la cristalización del material se consigue mediante la fusión del silicio en un crisol, este tiene un punto de contacto con una muestra del material monocristalino, denominada germen (seek), suspendido en la superficie y con un desplazamiento lento hacia arriba y acompañado de una rotación, arrastra el silicio fundido, se enfría y solidifica. Se incorporan las impurezas en el silicio de partida en nuestro caso es Boro para obtener un sustrato de tipo-p, a medida que el dopante crece aumenta la cantidad de dopante en la masa fundida y ello causa una variación de la concentración de impurezas a lo largo del lingote, lo que lleva a tener una diferencia en los valores de conductividad.

Aunque es de peor calidad que el silicio de zona flotante FZ (float-zone), con el que se han realizado la mayoría de los estudios previos sobre los efectos de la pasivación en las investigaciones de la UPC, nos permitirá observar las ventajas de la capa pasivante frente a materiales con mayor recombinación en el sustrato.

5.1. El procedimiento para la obtención de las muestras

Esquema de los pasos utilizados a la hora de realizar las muestras de los dos estudios dentro del laboratorio de la sala blanca:



Paso 1: Cortar y medir la resistencia del sustrato tipo P

Se inicia el procedimiento cortando cada oblea en 4 fracciones iguales, para obtener más muestras con las que poder experimentar. Medimos la conductividad de la oblea, utilizando el método de cuatro puntas o método de Kelvin, ya que nos proporciona una mayor precisión.

Paso 2: Limpieza RCA-1

Para realizar la limpieza se utiliza el banco químico que dispone la sala blanca:

Lo primero es comprobar la resistencia del agua desionizada o desmineralizada H_2O, como mínimo tiene que tener un valor 17MΩ, ya que la resistividad del agua desionizada es de 18,2 MΩ. Este tipo de agua que se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc.. mediante un proceso de intercambio iónico, lo que significa que al agua le han quitado todos los iones excepto el hidrógeno H+, o más concretamente hidronio o oxonio H_3O+ y el hidroxilo OH^-, pero puede contener pequeñas cantidades de impurezas no iónicas como compuestos orgánicos. El agua desionizada es bastante agresiva con los metales, incluso con el acero inoxidable, por lo tanto debe

utilizarse plástico o vidrio para su almacenaje y manejo. Esta es el agua que se usará durante todo el proceso de limpieza.

Distribución del banco químico

Éste está compuesto por cuatro tanques y tres interruptores dos de ellos accionan los drenados de los tanques y dos PID que controlan la temperatura del calentador.

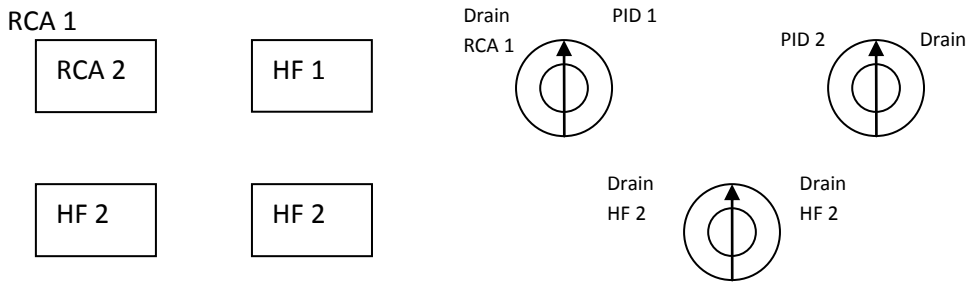


Figura 20 Esquema del banco químico

Seguidamente se procede a hacer una limpieza de todos los elementos a utilizar en el tanque RCA 1, el porta obleas y la tapa del tanque utilizando el agua desionizada para eliminar las posibles impurezas que se hayan podido depositar.

Se introducen las siguientes concentraciones en el tanque RCA 1 de agua, peróxido de hidrógeno y amoníaco para iniciar la limpieza RCA.

	Cantidad	Nivel del tanque
H_2O (agua desionizada)	**3000ml**	**3000ml**
H_2O_2 (peróxido de hidrógeno)	**500ml**	**3500ml**
NH_3 (amoníaco)	**500ml**	**4000ml**

Se coloca el porta obleas con las muestras en el tanque RCA 1 y se tapa, se enciende el PID 1, este calentador del tanque RCA 1 está programado para subir a una temperatura de 71ºC, para ello tarda aproximadamente 10 min. Las muestras se mantienen 10 min a esta temperatura, posteriormente se cierra el PID 1. Seguidamente se vacía el tanque RCA 1 con las sustancias químicas del RCA, para depositar agua desionizada H_2O dentro del tanque y hacer quenching durante 5 min, con ello se desciende la temperatura, elimina el amoniaco y la suciedad que ha quedado en suspensión.

A continuación se limpian los tanques HF 1 y HF 2 con la pistola de agua desionizada H_2O.

Para eliminar el oxido de silicio y las impurezas atrapadas dentro del sustrato se hace un ataque de ácido fluorhídrico (HF), al tratarse de una solución altamente corrosiva al

vidrio se ha de colocar en un vaso de precipitados de plástico hecho de teflón introduciendo las siguientes concentraciones:

	Cantidad	Nivel del vaso de precipitados
H_2O	920ml	920ml
HF	80ml	1000ml

Se llena el tanque HF1 con 3000ml de agua desionizada y se añade la concentración del vaso de precipitados para obtener la siguiente concentración total:

	Cantidad	Nivel del tanque	
H_2O	3000ml	3000ml	
H_2O	920ml	3920ml	vaso de precipitados
HF	80ml	4000ml	

Seguidamente se coloca el porta obleas con las muestras en el tanque de HF1 durante 1min, una vez transcurrido el tiempo se llena el tanque HF2 con agua desionizada para colocar el porta obleas con las muestras y hacer quenching con la pistola de agua desionizada durante 5 min, al sacar las muestras quedan hidrófugas.

Paso 3: Depósitos con PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Los depósitos se han realizado en el reactor Plasmalab DP-80 de Oxford Instruments con un generador de RF 13.56MHz, siguiendo el siguiente procedimiento:

En primer lugar se enciende el reactor para que haga el test y verifique el correcto funcionamiento del sistema, se abren las diferentes válvulas de agua y nitrógeno, se encienden la bomba rotatoria y el rough para mantener el reactor en estado activo para iniciar los procesos.

Seguidamente se ventea la cámara de vacío y se enciende el plato con calentador hasta alcanzar una temperatura de 200ºC, se colocan las muestras y se comienza a activar el vacío accionado el rough. Se configuran los parámetros del proceso elevando la temperatura del calentador a 400ºC, poniendo la potencia a un 10% de la potencia máxima 350W, obteniendo una potencia 0.043 W/cm^2. Seguidamente se abren las válvulas de seguridad de los gases que se utilizan en el proceso: el silano SiH_4, la fosfina PH_3, el metano CH_4 y el nitrógeno N_2. Se comprueban las líneas encamisadas para colocarlas todas a su nivel, se introduce la configuración de los gases de la primera capa pasivante (ver tabla 2), a continuación se espera a que la presión de base alcance aproximadamente 8mTorr, es la presión que consigue el reactor Plasmalab DP-80, actualmente en el mercado existen reactores que obtienen presiones base muy inferiores próximas a los 10^{-5}Torr. Una vez se consigue una buena presión de base se activan los

gases. Se leen las presiones parciales de los gases y se activa el plasma. Se minimiza la potencia reflejada haciendo girar el "tune" para que se sitúe por debajo del cero, normalmente se encuentra a -5W, se verifica el flujo SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute) y se comprueba que el proceso se mantenga a una presión constante de 300mTorr. Por último se enciende el cronómetro con el tiempo de depósito de la capa.

Finalizado el tiempo de depósito se abre la válvula de vacío para absorber los gases del primer depósito, la capa pasivante, se espera hasta que se vuelva a alcanzar la presión base de 8mTorr.

Se continua con la capa antirreflejante, se introduce la configuración de los gases de esta capa (ver tabla 2), se cierra la válvula poco a poco hasta alcanzar los 300mTorr del proceso, se verifican las presiones parciales de los gases y se activa el plasma, se minimiza la potencia reflejada con el "tune", y se espera el tiempo de depósito definido. Finalmente se apaga el plasma y se abre la válvula de vacío hasta alcanzar los 8mTorr de presión base.

Para hacer el depósito de la siguiente cara que ha quedado debajo del calentador, se ha de crear un venteo para poder abrir la cámara y girar las obleas, para ello se abre la válvula de nitrógeno N_2 para que rompa el vacío y se pueda accionar la palanca de abrir la cámara. Se vuelve a cerrar el nitrógeno N_2 y ya se puede abrir la cámara completamente y manipular las muestras para girarlas e iniciar el proceso de nuevo. Ambas caras del sustrato han de ser simétricas ya que es necesario para realizar las medidas con la técnica de decaimiento de la fotoconductividad en régimen cuasiestacionario QSS-PC.

Capas	**SiH_4 (5% PH_3) (SCCM)**	**CH_4 (SCCM)**	**N_2 (SCCM)**
Pasivante	30	20	15
Antireflejante	3	2	25

Tabla 2 Parámetros de depósito de las capas de silicio a-SiC_xN_y:H

Paso 4: Realización de medidas después de la depósito del PECVD

Se realizan las medidas colocando las muestras en el equipo WCT-120 de Sinton consulting, utilizando la técnica de decaimiento de la fotoconductividad en régimen cuasiestacionario QSS-PC, donde se puede medir el tiempo de vida (τ_{eff}), la tensión en circuito abierto V_{oc}, la densidad de corriente de saturación inversa en el emisor J_{oe}.

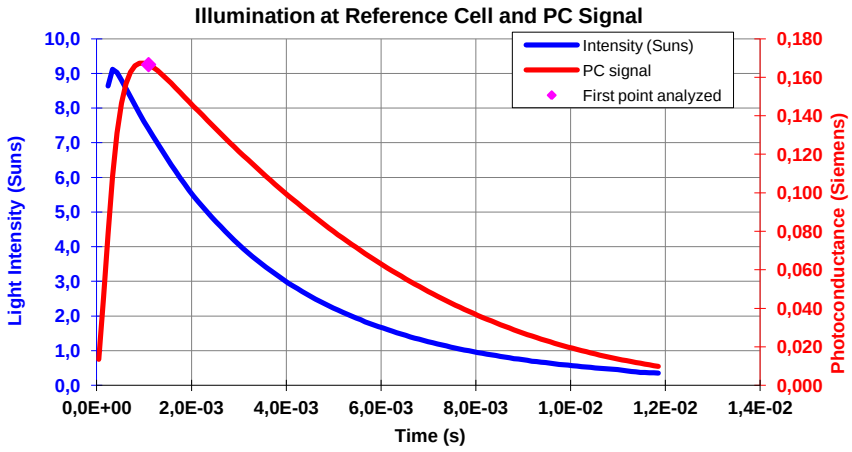
El procedimiento para realizar las medidas es el siguiente:

1) Se coloca la muestra sobre el acoplamiento inductivo.

2) El puente RF se calibra automáticamente poniendo el error a cero.

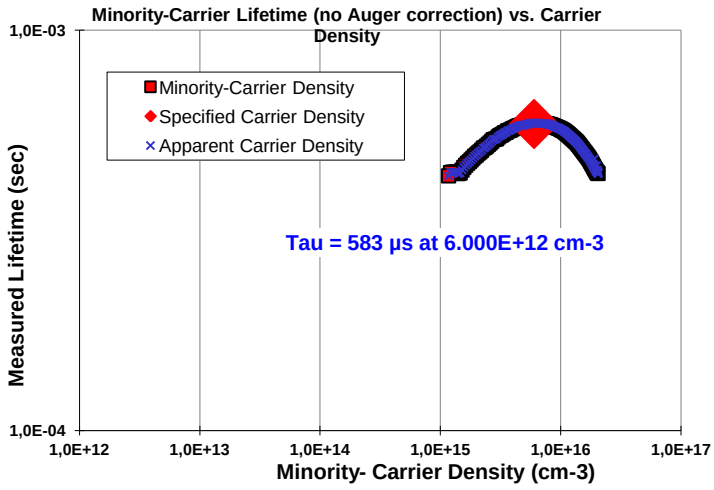
3) Diversos flashes de luz reducen el ruido de la medida realizando la media de las señales resultantes.

4) Las señales de fotoconductancia y de intensidad de la luz son introducidas en una hoja de cálculo que visualiza los resultados obtenidos con el WCT-120 como muestra las siguientes gráficas, aplicando las ecuaciones descritas en el apartado 2.4:



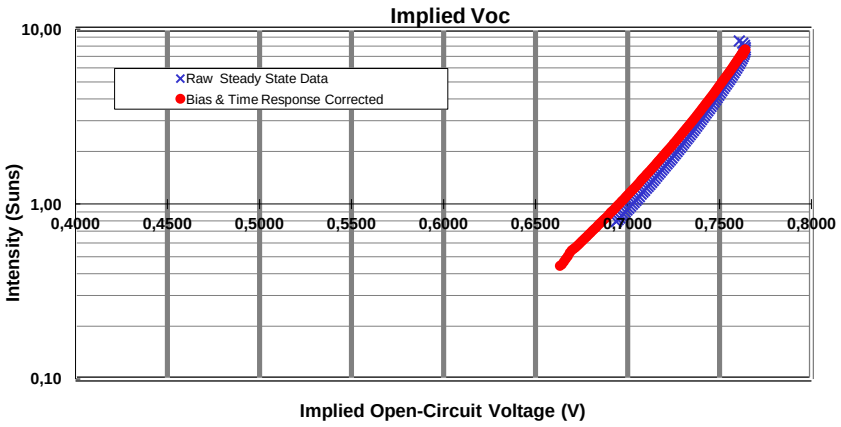
Gráfica 2 Decaimiento de la fotoconductividad y la intensidad de la luz en función del tiempo

La gráfica 2 muestra el decaimiento de la fotoconductancia ($\Delta\sigma$) siguiendo a la intensidad de la luz generada (G_{ext}) por la lámpara flash.



Gráfica 3 Tiempo de vida en función de la densidad de minoritarios

La gráfica 3 muestra los valores del tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) en función del exceso de la densidad de portadores minoritarios fotogenerados (Δn_{av}). El valor obtenido en esta gráfica a un sol es de 571µs.



Gráfica 4 Voc en función de la intensidad de luz

La gráfica 4 muestra la intensidad de la luz en función de la tensión en circuito abierto implícita (V_{oc}), esta tensión se calcula de acuerdo con la ecuación (Ec 29). Ésta medida a un sol tiene un valor de 702mV de V_{oc}.

Para el cálculo de J_{oe}, la densidad de corriente inversa de saturación en el diodo de difusión, se utiliza un modelo de cálculo de ajuste elaborado por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT que tiene en cuenta los mecanismos de recombinación, definidos en el apartado 1.4, con ello se consigue obtener una estimación precisa del valor de J_{oe}. Una vez medidos los valores de tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) con el WCT-120 en un margen amplio de niveles de inyección (Δn). Estos datos son introducidos en el modelo de cálculo, considerando las siguientes premisas:

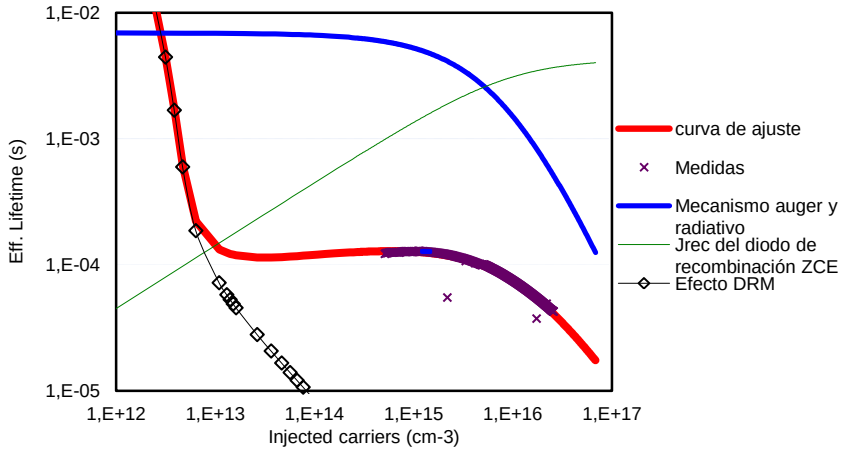
1) El diodo de difusión está definido por J_{oe} en el apartado 1.4.5, modela la recombinación fuera de la zona de carga espacial en el volumen del emisor.

2) El diodo de recombinación definido por J_{orec}, explica la recombinación en la zona de carga espacial y tiene un factor de idealidad n_{rec}=2, descrito en el apartado 1.4.5.

3) La recombinación en el sustrato tiene en cuenta el mecanismo de Auger y radiativo.

4) El efecto de zona de deplexión (Depletion Region Modulation) DRM, es el efecto que se produce cuando hay una desigualdad en la población de los portadores minoritarios fotogenerados, es decir $\Delta n \neq \Delta p$, se produce en baja inyección.

A continuación se muestra la gráfica que ajusta estos efectos:



Gráfica 5 Ajuste del valor de Joe

En esta gráfica se puede observar el ajuste del tiempo de vida en función de la inyección de carga. Los diferentes mecanismos vienen definidos en las diferentes curvas grafiadas, dando como resultante la curva de ajuste, modificando los valores de J_{oe} obtenidos con el WTC-120 y introduciendo un valor de J_{orec} se consigue adaptar las medidas τ_{eff} a la curva de ajuste, obteniendo un valor de J_{oe} mucho más preciso de 14pA/cm^2 y una J_{orec} de 6nA/cm^2. Estos valores se ajustan mucho más a la realidad que los valores obtenidos directamente con el WTC-120.

También se mide la resistencia de cuadro R_{sq} utilizando el medidor de cuatro puntas, utilizando la ecuación (Ec. 48). Aunque los valores obtenidos son elevados entre 2000 y 5000Ω ya que todavía no está creado el emisor.

<u>Paso 5: Difusión del emisor en el horno</u>

Antes de encender el horno hay que comprobar las válvulas generales de N_2, H_2O y la válvula de nitrógeno interna del horno, poniendo el caudalímetro a 5 l/min. Seguidamente se ha de programar la receta en función del tiempo y de la progresión en temperatura para difundir paulatinamente el emisor en el sustrato, utilizando rampas de subida y bajada. A continuación se enciende el horno con la receta indicada, se espera hasta que el horno alcance la temperatura inicial deseada. Las muestras se limpian con H_2O y se secan con la pistola de aire por si hubiera alguna impureza depositada en el tránsito de los procesos, se colocan en la gaveta y se introducen en el horno para que se vayan adaptando progresivamente a la temperatura. Se dejan durante 5 minutos en la boca del horno para que vayan adaptándose a la temperatura de forma gradual. Después se introducen hasta el límite marcado por la pala del horno, donde estudios anteriores utilizando sensores de temperatura han situado la zona del horno más óptima, aproximadamente situada a la mitad donde la temperatura es más estable, debido a que el flujo de nitrógeno distribuye uniformemente la temperatura por toda la sección del

horno, y se coloca el tapón. Durante el recocido se va verificando el seguimiento de la receta introducida comprobando la temperatura y el tiempo.

Paso 6: Realización de medidas después de la difusión del emisor

Se vuelven a realizan las medidas tal y como se ha indicado anteriormente en el paso 4, en este momento ya se ha creado el emisor, con lo cual ya se consigue medir con el WTC-120 un valor de la densidad de corriente de saturación inversa en el emisor J_{oe}, y se inicia el proceso de ajuste indicado en el paso 4.

Todos estos pasos han de estar sincronizados y ser consecutivos para evitar tiempos innecesarios a la exposición de impurezas del entorno o reacciones químicas producidas por el ambiente antes de la difusión y creación del emisor en el horno.

5.2. Estudio del grosor de la capa pasivante

El siguiente estudio hace un análisis del grosor de la capa pasivante, utilizando emisores profundos con una baja resistencia de cuadro entre 55Ω y 30Ω, para ello se utiliza un perfil de horno con una temperatura elevada de 950ºC a diferentes tiempos de recocido de 15 y 20 minutos, utilizando rampas de subida para que suavicen el choque térmico de utilizar una temperatura tan alta e intentar disminuir las explosiones que aparecen después del recocido.

Para la creación de las muestras se utiliza el procedimiento establecido en el apartado 5.1. En un primer paso se mide la resistividad de las obleas que vamos a utilizar, obteniendo unos valores entre 2.2 a 2.6 Ω·cm. Seguidamente, todas las muestras pasan por un proceso de limpieza RCA-1 con HF, descrito en el paso 2 del apartado anterior.

A continuación de la limpieza se realiza el depósito con PECVD detallado en el paso 3, donde se depositan diferentes grosores de capa pasivante, considerando el índice de depósito de 8nm/min [9], se crean los siguientes grosores de 20nm, 40nm, 60nm, 80nm y 100nm. Mientras que la capa antireflejante se mantiene con el mismo grosor de 70nm [7]. Para ello utilizamos los siguientes tiempos de depósito de capa pasivante de 2.5 min, 5 min, 7.5 min, 10 min y por último de 12.5 min.

Se ha de crear una estructura simétrica en ambos lados de la oblea del tipo n+ p n+ para cumplir con las premisas de la técnica de decaimiento de la fotoconductividad del apartado 2.4.2, y poder así realizar las medidas con el equipo WTC-120 de Sinton consulting:

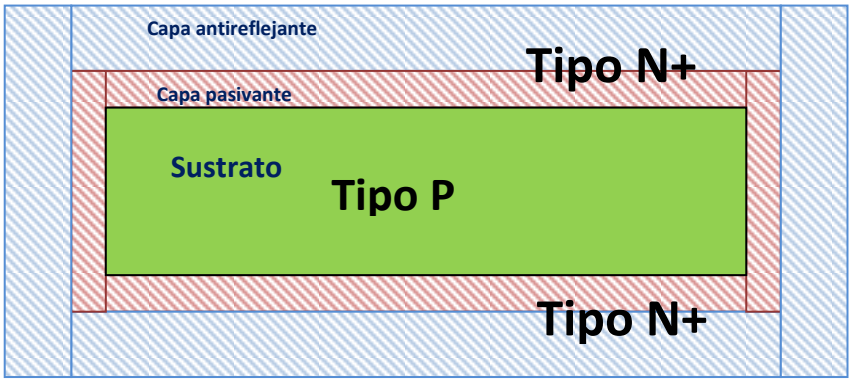
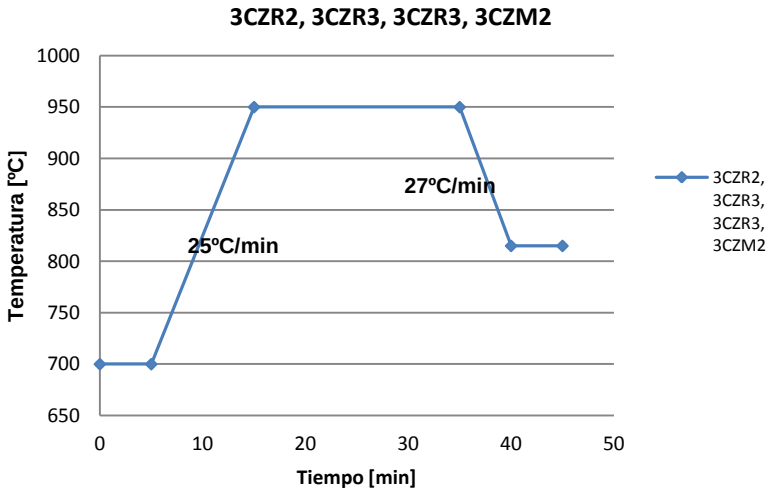


Figura 21 Estructura simétrica en ambos lados de la oblea del tipo n+ p n+

Esta estructura deja en circuito abierto la unión PN creada, lo que permite medir la tensión en circuito abierto implícita (V_{oc}) de la célula precursora.

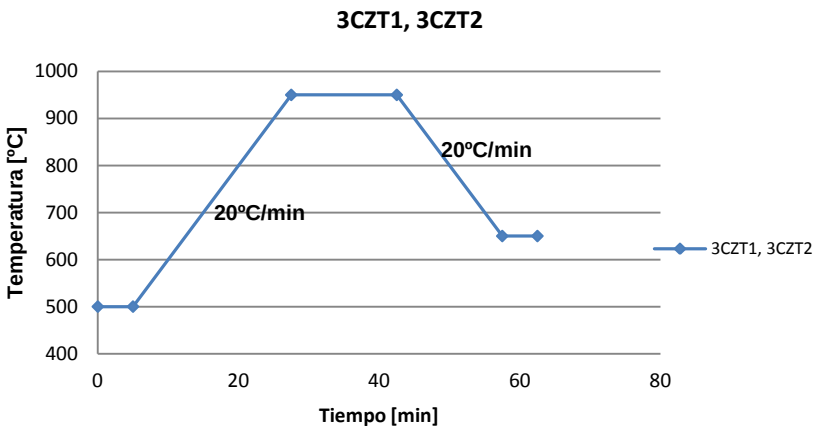
Después del depósito se hace un recocido, descrito en el paso 5 del aparado 5.1. Utilizando dos procesos térmicos diferentes.

En el primer recocido se someten las muestras con los siguientes grosores 20nm, 40nm, 60nm y 80nm. Utilizando el perfil en temperatura en función del tiempo de la siguiente gráfica.



Gráfica 6 Perfil del horno de muestras con grosores : 20nm, 40nm, 60nm y 80nm

En el segundo recocido se someten las muestras con los grosores de 60nm y 100nm, siguiendo el perfil del horno determinado por la gráfica 7.



Gráfica 7 Perfil del horno de muestras con grosores de 60nm y 100nm

Se realiza una simulación con el programa SUPREM, éste nos proporciona el valor teórico de la resistencia de cuadro para un perfil de horno determinado dando una idea de la resistencia de cuadro que deberíamos tener y la profundidad de penetración del fósforo en el sustrato. Simulando los perfiles de horno de las gráficas anteriores, se obtienen las siguientes resistencias teóricas y las profundidades de penetración asociadas. Para verificar los resultados teóricos se realizan las medidas de la resistencia de cuadro con el método de cuatro puntas definido en el apartado 2.5, utilizando la expresión (Ec 48) después del recocido.

muestra	Grosor [nm]	Resistencia de cuadro medida [Ω/sq]	Resistencia de cuadro teórica SUPREM [Ω/sq]	Profundidades de penetración SUPREM [µm]
3CZR2	40	43.45	26.9816	0.969956
3CZR3	20	39.26	26.9816	0.969956
3CZR4	60	47.37	26.9816	0.969956
3CZM2	80	52.38	26.9816	0.969956
3CZT1	60	36.18	29.8404	0.874899
3CZT2	100	31.06	29.8404	0.874899

Tabla 3 Resistencia teórica y profundidad de penetración con SUPREM y resistencia medida

Se observa que los resultados de algunas resistencias, tales como 3CZT2 y 3CZT1, al tener un perfil de horno mucho más suave, ya que se inicia con una temperatura de 500ºC durante 5 minutos con una rampa de un pendiente más sosegado de 20ºC/min, y se mantiene durante 15 minutos a 950ºC, también el descenso de temperatura se hace con una rampa más lenta durante 15 minutos a 20ºC hasta alcanzar los 650ºC. Se considera que el hecho de no sufrir un choque abrupto térmico en la estructura cristalina, hace que el fósforo se recristalice mejor y penetre en el interior del sustrato, proporcionado una resistencia de cuadro muy parecida a la teórica. Lo que permite determinar que la distancia de penetración del fósforo de la muestra 3CZT2 del SUPREM se aproxima al valor real.

Mientras que las muestras 3CZR2, 3CZR3, 3CZR4 y 3CZM2 distan más del valor teórico puesto que han tenido un perfil de horno más abrupto, con mayores rampas ascendentes y descendentes y con una temperatura inicial de 700ºC. Estas condiciones han ocasionado cambios bruscos de temperatura en la estructura cristalina lo que provoca estructuras con capas más explosionadas y con menor penetración del fósforo de lo esperado, puesto que es un parámetro ligado a la resistencia de cuadro. Cuanto mayor es la resistencia de cuadro menor es la penetración del fósforo, ya que hay menor conductividad.

También se observa la independencia entre la conductividad del emisor y el grosor de la capa, puesto que no hay una variación de la resistencia en función del grosor de la capa. La resistencia que introduce la capa depositada es mucho más pequeña que la introducida por el emisor difundido. Esto se debe a que el grosor de la capa pasivante sea del entorno de nanómetros y la penetración del fósforo formando el emisor esté entorno a un micrómetro como muestra la gráfica 8, esta gran diferencia de grosores hace que la corriente inyectada por el medidor de cuatro puntas, traspase con una resistencia menor el grosor de la capa pasivante por la punta 1 y conduzca atravesando la sección del emisor la distancia hasta la punta 2 del medidor como describe la siguiente figura. Recordando la definición de resistencia es igual a la resistividad (ρ) del material por la longitud del material (L) y dividida por el área de la sección transversal del mismo (S). Considerando la geometría de la resistencia en la capa pasivante:

$$\frac{L}{S} \approx \frac{nm}{(\pi \cdot r^2)/_4} \approx 5 \cdot 10^{-7}\ [m^{-1}]$$

Donde L es longitud, S es la sección transversal que atraviesa la corriente, r es el radio de la oblea recordando que la muestra es un cuarto de una oblea (≈5 cm ya que utilizamos obleas de 4 pulgadas) y la geometría de la resistencia del emisor:

$\frac{L}{S} \approx \frac{0.01}{r \cdot \mu m} \approx 2 \cdot 10^5\ [m^{-1}]$ considerando 0.01 metros la distancia entre la punta 1 y la 2.

Observando las dos geometrías de las resistencias aproximadas, el emisor tiene una geometría casi 12 órdenes de magnitud respecto de la capa pasivante. Considerando una resistencia de emisor de 40Ω/sq (una media aproximada de los valores medidos en la tabla 3) y el grosor (t) de 1µm, se obtiene una resistividad de $\rho = R \cdot t = 40 \cdot 10^{-6}\Omega \cdot m$, la resistividad de la capa pasivante esta entorno $\rho = 5 \cdot 10^5 \Omega \cdot cm$ [38] , teniendo en cuenta estos valores obtenemos las siguientes resistencias aproximadas en el emisor de 8Ω y 2.5 10^{-3}Ω en la capa pasivante, lo que proporciona un orden de magnitud de más de 1000 de diferencia.

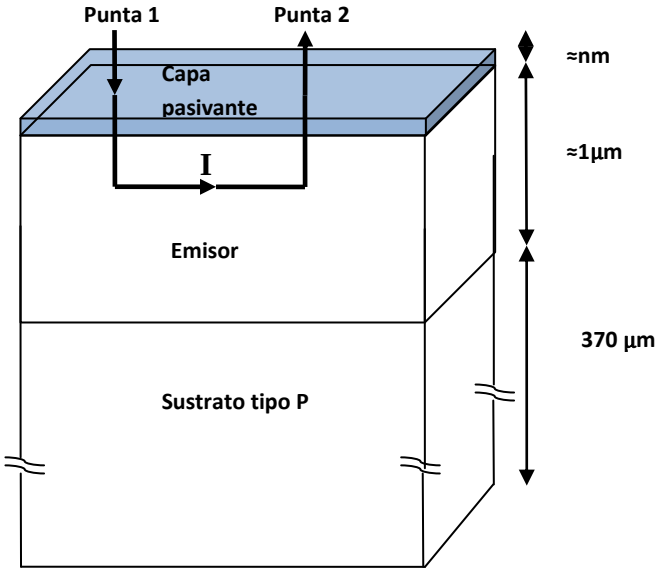
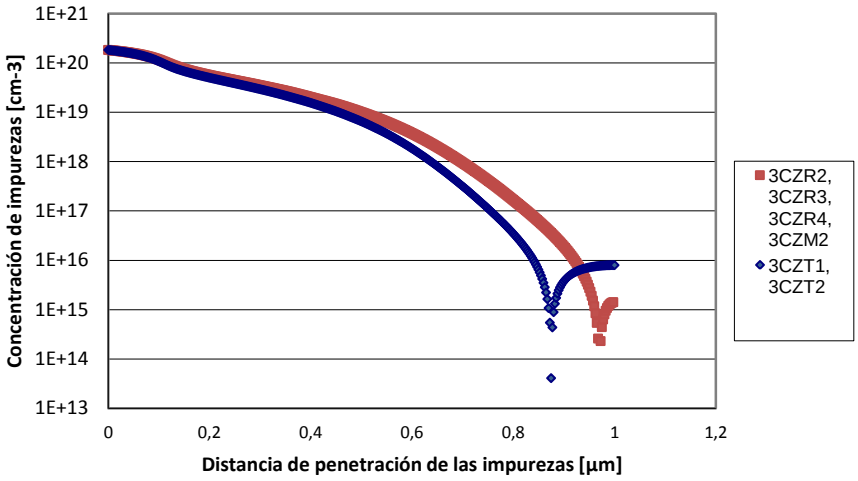


Figura 22 Conducción de corriente por el emisor

La siguiente gráfica representa los datos obtenidos con el programa SUPREM y muestra como las impurezas del fósforo penetran en el sustrato hasta alcanzar la distancia máxima de penetración, creando el emisor N.



Gráfica 8 Concentración de las impurezas de fósforo en función de su profundidad de penetración

En la gráfica 9 se observa el tiempo de vida medido después del depósito de PECVD justo antes del recocido y después del recocido. Las medidas se realizan siguiendo el paso 4 y paso 6 respectivamente del apartado anterior. Se puede comprobar como disminuye el tiempo de vida, debido a la activación del emisor con la difusión del fósforo en el interior del sustrato. Esto provoca un aumento de la recombinación en el emisor que se modela y cuantifica con el valor J_{oe} y también de la recombinación en la zona de carga espacial cuantificada con el J_{orec}.

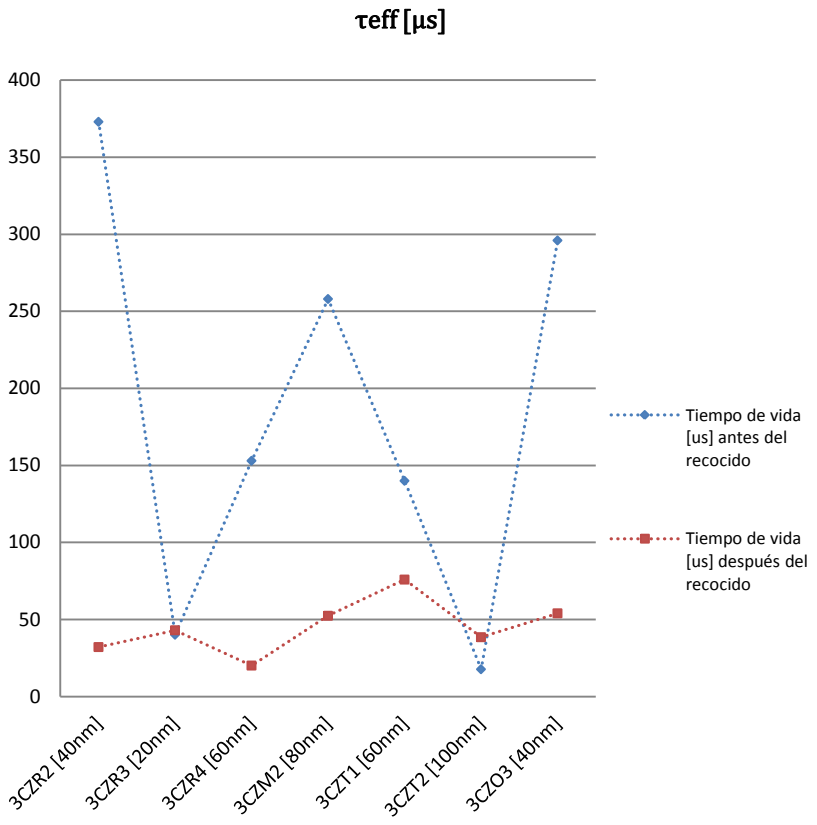
El tiempo de vida efectivo tiene unos valores después del depósito muy bajos, la mejor muestra 3CZR2 alcanza 373µs con un grosor de 40nm. Se puede apreciar en la gráfica que el hecho de aumentar el grosor no mejora el comportamiento de τ_{eff}. Las muestras de los extremos de grosor a 20nm y a 100nm tienen las peores τ_{eff}. Aunque después del recocido al tener unos tiempos de vida tan bajos mejoran un hecho curioso ya que en todas las demás muestras realizadas en ambos estudios empeoran.

El tiempo de vida efectivo después del recocido decae, en parte consideramos que es debido al perfil de horno utilizado por ser demasiado abrupto, como demuestra que la mejor muestra es 3CZT1 con una τ_{eff} de 75.9µs y un grosor de 60nm sometida al perfil más suave gráfica 7. La otra muestra realizada con el mismo perfil de horno con un grosor de 100nm 3CZT2 ya parte de una τ_{eff} muy baja de 17.7 µs mejora después del recocido a 38.5 µs.

Especialmente en nuestro caso esta disminución también se debe a las microscópicas explosiones o perforaciones que aparecen en las caras de las muestras después del recocido. Supuestamente parte del hidrógeno introducido durante el proceso de depósito, proveniente de la descomposición del silano, la fosfina y el metano, no se enlaza correctamente con la estructura cristalina y por lo tanto se separa de ésta dejando pequeñas explosiones en la muestra. Este fenómeno se agrava con cambios bruscos de temperatura.

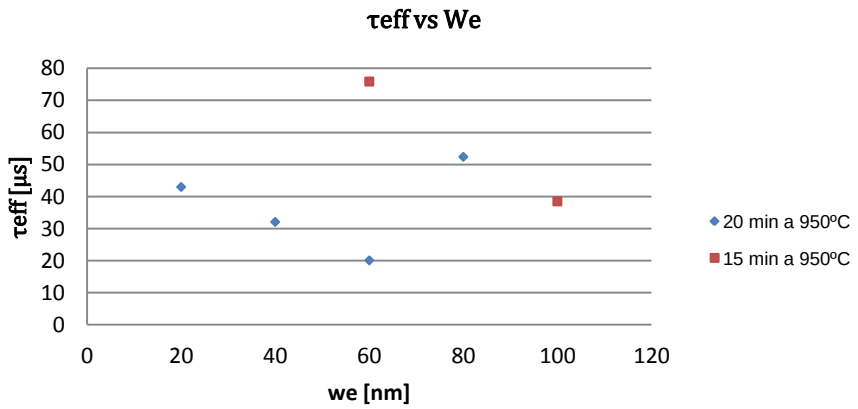
En algunas muestras después del proceso de depósito ya aparecen escasas perforaciones en forma de gotas minúsculas y prácticamente inapreciables, pero después del proceso térmico de recocido se hacen patentes y su nombre aumenta considerablemente.

Se comprueba que en aquellas muestras que poseen más explosiones el tiempo de vida disminuye considerablemente y la resistencia de cuadro es más difícil de medir, debido a su alta variabilidad e inestabilidad. Se ha de situar el dispositivo de medida en un punto que no haya perforaciones. También aumenta considerablemente J_{orec}, la muestra con el peor τ_{eff} después del recocido (3CZR4) con 20.1 µs tiene la J_{orec} más elevada entorno a 160nA/cm^2. Mientras que la muestra con el mejor τ_{eff} después del recocido (3CZT1) 75.9 µs tiene la J_{orec} más baja de todas las muestras alrededor de 17 nA/cm^2.



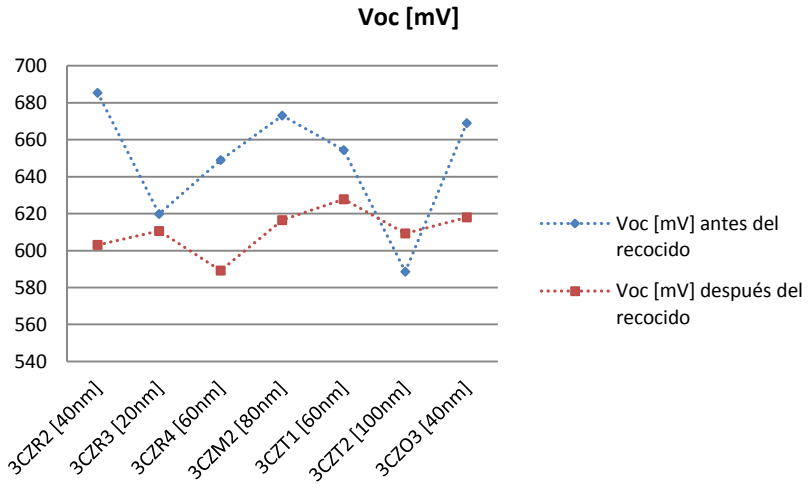
Gráfica 9 Tiempo de vida antes y después del recocido

La gráfica 10 muestra el tiempo de vida efectivo después del recocido en función del grosor de la capa pasivante (We). Donde a 60nm en función del perfil de horno la τ_{eff} pasa del mejor tiempo de vida al peor, lo que nos lleva a pensar en la influencia de una correcta elección del perfil del horno. Se observa que los valores no varían significativamente en función del grosor de la capa pasivante.



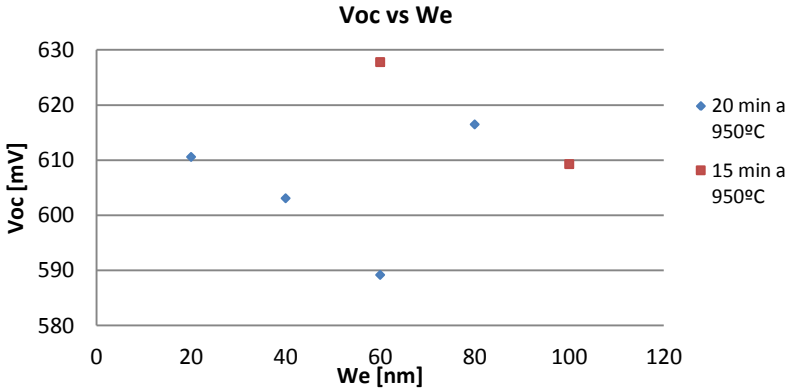
Gráfica 10 Tiempo de vida en función del grosor capa pasivante

La gráfica 11 refleja la variación de la tensión en circuito abierto implícita después del PECVD y antes del recocido frente a la Voc después del recocido. Con el proceso térmico del horno disminuye la tensión en todas las muestras excepto en la capa gruesa de 100nm (3CZT2) donde aumenta ligeramente, este efecto también se había observado con la τ_{eff} en las gráficas anteriores.



Gráfica 11 Voc antes y después del recocido

La gráfica siguiente describe las variaciones de tensión en circuito abierto implícita en función del grosor de la capa pasivante, en las muestras con un grosor de 60nm se vuelve a observar la influencia del perfil del horno elegido como ya se había observado con la τ_{eff}, cada vez se aprecia más su influencia determinante en los parámetros de la célula precursora.

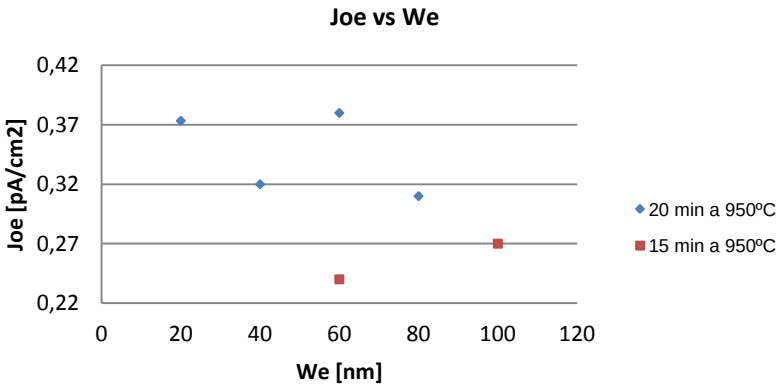


Gráfica 12 Tensión en circuito abierto (Voc) en función del grosor de la capa pasivante (We)

Finalmente la última gráfica de este estudio muestra la densidad de corriente inversa de saturación del diodo de difusión (J_{oe}) en función del grosor de la capa pasivante, este parámetro determina la activación del emisor de la célula precursora. Está relacionado con el tiempo de vida a través de la expresión (Ec 45), cuanto mayor es la τ_{eff} menor es

la J_{oe}. Las medidas se han realizado siguiendo el paso 6 y utilizando el modelo de ajuste descrito en el apartado 5.1.

Se observa que la J_{oe} no mejora significativamente aumentando el grosor de la capa pasivante, también hay que tener en cuenta que al aumentar el grosor disminuye la luz que penetra en el interior de la unión PN que forma la célula solar. Analizando las premisas anteriores el grosor óptimo estaría entre 40nm y 60nm, considerando el menor tiempo de pasivación nos impulsa a continuar el estudio utilizando un grosor de 40nm. Como se ha indicado anteriormente en esta gráfica también se percibe la importancia del proceso térmico de recocido ya que hace aumentar o disminuir significativamente el valor de J_{oe} como se comprueba en las muestras con un grosor de 60nm.



Gráfica 13 Joe en función del grosor de la capa pasivante

Los altos valores de J_{oe} vienen determinados por las explosiones que han padecido las muestras provocadas por el abrupto choque térmico a altas temperaturas, las impurezas introducidas durante el proceso de pasivación, debido a residuos de otros depósitos que permanecen en el reactor PlasmaLab incluso después de su limpieza, éstas crean centros de recombinación que reducen el tiempo de vida efectivo y V_{oc}.

5.3. Estudio de difusión del emisor en el horno

Para mejorar la eficiencia de la célula solar es necesario obtener una baja densidad de corriente de saturación inversa en el emisor J_{oe} y una alta tensión en circuito abierto V_{oc}. Para ello es necesario obtener una buena pasivación de superficie, que disminuya la recombinación y consecuentemente aumente el tiempo de vida.

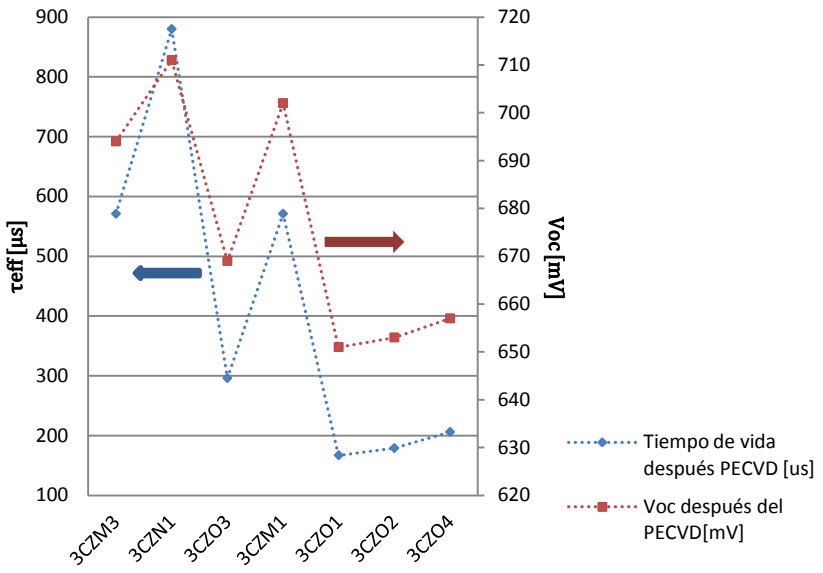
La penetración de la difusión del fósforo en el sustrato tipo P depende del tiempo y la temperatura en el horno de difusión. La concentración de dopante disminuye al alejarse de la superficie.

Un indicativo de la penetración y la concentración de dopado es la medida de la resistencia de cuadro, cuanto mayor es el dopado, mayor conductancia presenta el material y por lo tanto menor resistencia.

Para la realización de todas las muestras de este estudio, se utiliza el procedimiento descrito en el apartado anterior 5.1. En el paso 1, se mide la resistividad de las obleas, al utilizar la misma tipología de obleas Czochralski, da el mismo valor de resistividad que en el anterior estudio entre 2.2 a 2.6 Ω·cm. Posteriormente a todas las muestras de este estudio se realiza una limpieza RCA-1 con HF detallada en el paso 2.

Se continua con el paso 3 el depósito de PECVD donde se realiza la pasivación con carbonituro de silicio a-SiC_xN_y:H descrita en el apartado 3.7, para ello se hacen dos depósitos uno de la capa pasivante, la cual tiene un índice de depósito 8nm/min, la depositamos durante 5 min para conseguir un grosor de 40nm y otro depósito de una capa antireflejante con un grosor de 70nm, el índice de refracción de ambas capas es 2.57 [7]. Los parámetros de depósito son los indicados en la tabla 2. Se crea la misma estructura simétrica indicada en la figura 21.

Las medidas realizadas siguiendo el paso 4 justo después del depósito de PECVD, se obtienen los valores más altos del tiempo de vida (τ_{eff}) y de tensión en circuito abierto implícita (V_{oc}), y prácticamente no se aprecia el valor de J_{oe} porque todavía el emisor no está activo. Los valores obtenidos se reflejan en la siguiente gráfica.



Gráfica 14 Tiempo de vida y Voc después PECVD

Se consigue un máximo de τ_{eff} de 880µs en la muestra 3CZN1 y una V_{oc} alrededor de 711mV.

Todo y realizar el mismo procedimiento de limpieza y depósito, el tiempo de vida (τ_{eff}) varía mucho entre las muestras. Lo que hace más latente que hay efectos externos al

mismo que introducen impurezas en las muestras, como partículas de otros depósitos del Plasmalab DP-80 que permanecen en los tubos y se transfieren a las muestras. Esto hace aumentar significativamente los mecanismos de recombinación y por lo tanto disminuir el tiempo de vida. Lo que sí es apreciable, es que aquellas muestras que tanto la limpieza como el depósito se realizaron a la vez como 3CZO1, 3CZO2, 3CZO3 y 3CZO4 tienen tiempos de vida similares, lo mismo sucede 3CZM1 y 3CZM3. En cambio la tensión en circuito abierto (V_{oc}) de todas las muestras tienen valores muy parecidos entre 650mV y 711mV.

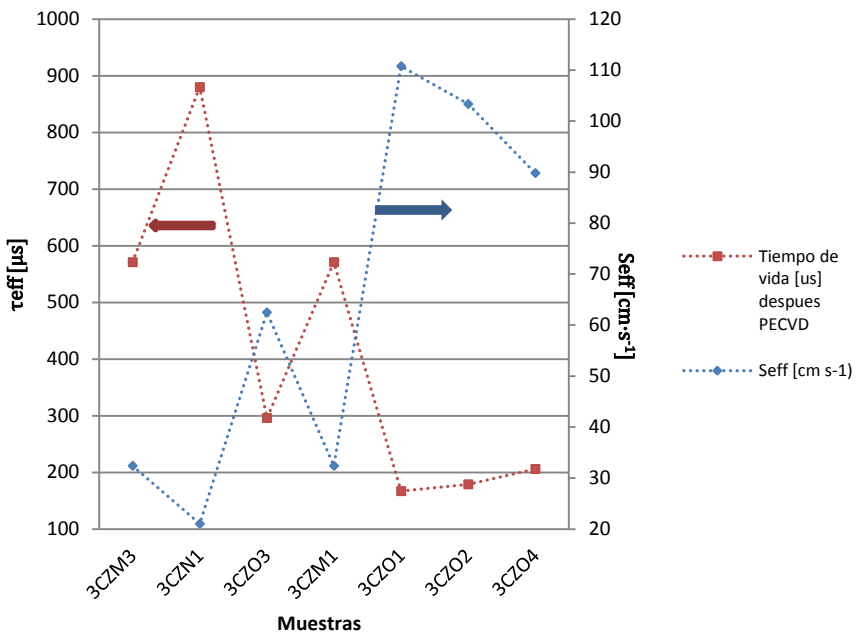
La recombinación total de una estructura n+ p n+ (figura 21) viene determinada por la ecuación 34. Considerando que la recombinación en el sustrato es mucho menor que la recombinación de los dos emisores. Supuesto que más se aproxima a la realidad en función de la calidad del sustrato, las obleas se procesan con diferentes técnicas de fabricación para minimizar la recombinación de sustrato (bulk), se encuentran las de mayor calidad las obleas de zona flotante FZ (float-zone) y después están las del método Czochralski CZ son de menor calidad que las anteriores, pero son las que utilizaremos durante este estudio. La expresión se puede aproximar teniendo en cuenta el error introducido por no considerar la recombinación en el sustrato:

$$\frac{\Delta n \cdot W}{\tau_{eff}} = 2 \cdot U_{emiter} \qquad \text{(Ec 49)}$$

Por otro lado teniendo en cuenta la ecuación 26 que define la tasa de recombinación superficial $U_s = S \cdot \Delta n_s$, suponiendo que los perfiles de carga son relativamente uniformes a través de toda la estructura pudiendo igualar $\Delta n = \Delta n_s$. Y a su vez se puede aproximar la velocidad de recombinación superficial justo después del depósito con la siguiente expresión:

$$S_{eff} = \frac{W}{2 \cdot \tau_{eff}} \qquad \text{(Ec 50)}$$

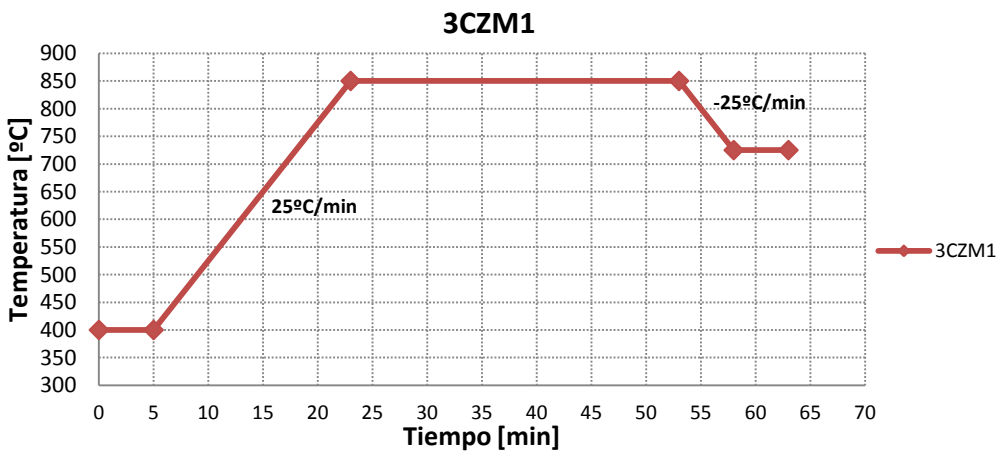
W es el grosor de la oblea, el grosor de las obleas que se utiliza para nuestro estudio tiene un valor medido de 370µm. Esta ecuación permite determinar la velocidad de recombinación junto con el tiempo de vida medido τ_{eff}.



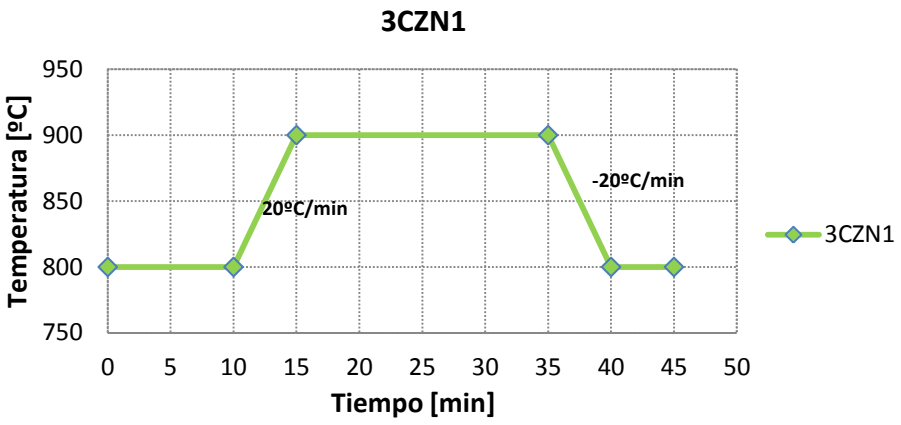
Gráfica 15 Tiempo de vida y velocidad de recombinación después del depósito de PECVD

En la gráfica se puede observar que la muestra 3CZN1 que dispone del mejor tiempo de vida, tiene una velocidad de recombinación próxima a 20 cm/s, un valor que pone de relieve una excelente propiedad de pasivación de la capa a-SiC_xN_y:H(n).

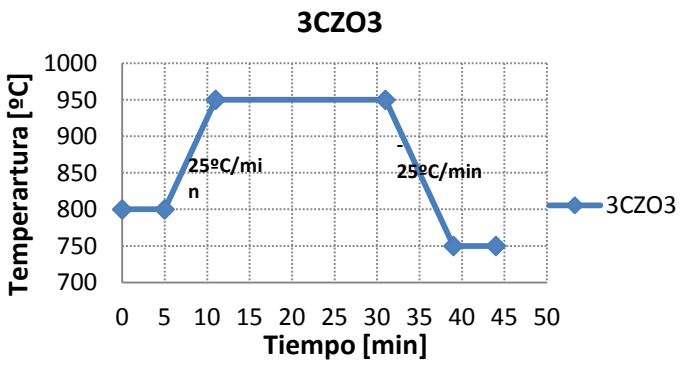
Después del depósito de las capas se someten a un recocido en el horno de cuarzo descrito en el apartado 2.1 inmerso en un ambiente de nitrógeno N_2, siguiendo el procedimiento descrito en el paso 5 del apartado 5.1, para crear la difusión del emisor y activarlo, con diferentes temperaturas y rampas de subida y bajada. A continuación se muestra las gráficas de los perfiles térmicos de las muestras con las diferentes variaciones de temperatura en función del tiempo:



Gráfica 16 perfil de horno muestra 3CZM1

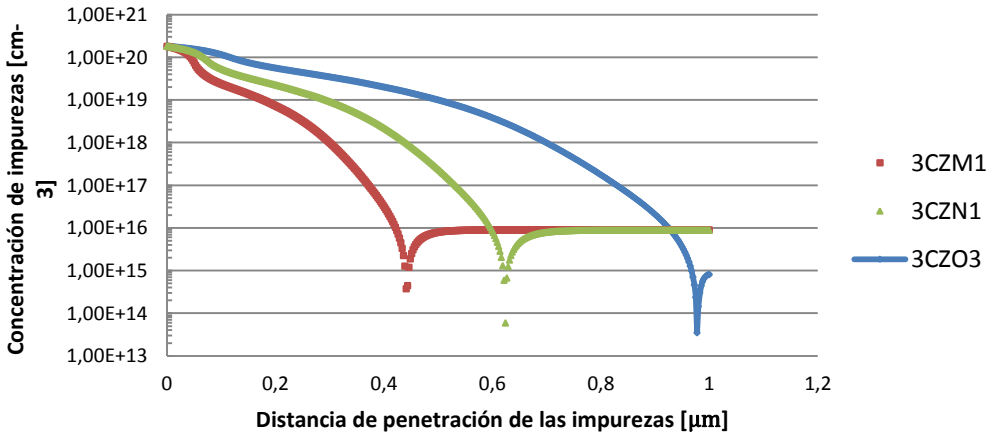


Gráfica 17 perfil de horno muestra 3CZN1



Gráfica 18 perfil de horno muestra 3CZO3

Se analiza el resultado teórico obtenido después del proceso de difusión del emisor en la gráfica 19 siguiendo las funciones de temperatura descritas anteriormente para las muestras 3CZM1, 3CZN1 y 3CZO3 usando el programa SUPREM. Muestra la concentración de impurezas del fósforo que se difunden en el sustrato en función de la distancia de penetración, la concentración de impurezas superficial es de $1{,}82 \times 10^{20} cm^{-3}$:



Gráfica 19 Concentración de las impurezas de fósforo en función de su profundidad de penetración

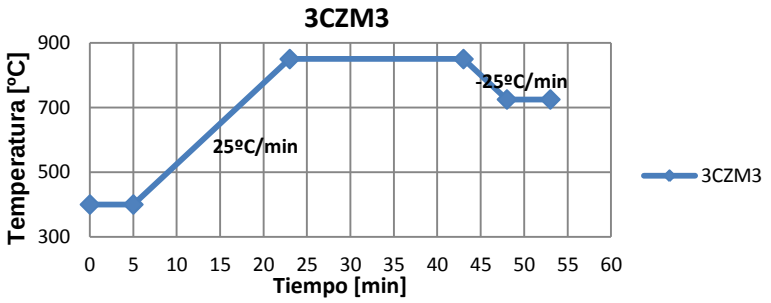
La resistencia teórica obtenida con el programa SUPREM y la resistencia de cuadro medida con el método de cuatro puntas descrito en el apartado 2.5 después del recocido da los siguientes valores.

Muestras	Resistencia de cuadro teórica SUPREM [Ω/sq]	Resistencia de cuadro medida [Ω/sq]	Distancia de penetración SUPREM [µm]
3CZM1	81. 2846	80.60	0.442248
3CZN1	48.7099	49.87	0.874899
3CZO3	26.9101	30.70	0.977930

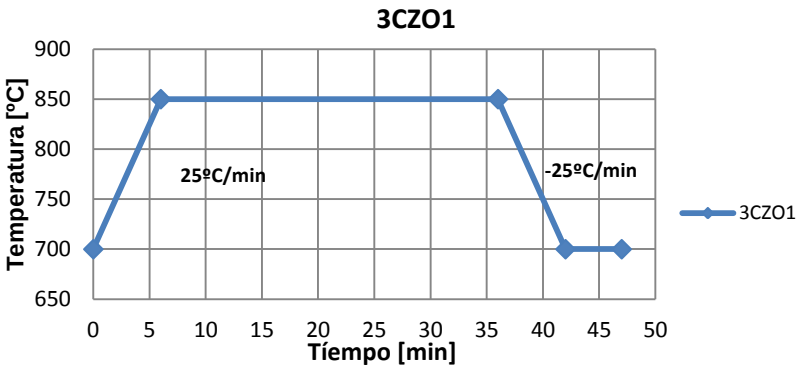
Tabla 4 Resistencia Teórica con SUPREM y resistencia medida

Se puede observar que los valores medidos y los teóricos no distan mucho lo que lleva a la conclusión que la distancia de penetración teórica del SUPREM se aproxima al valor real. De la gráfica 19 se extrae que cuanto menor es la resistencia, mayor es la penetración del dopante dentro del sustrato. También se advierte que la muestra que más se aproxima a la resistencia de cuadro medida al valor teórico, 3CZM1 es aquella que posee el perfil de horno más suave, como ya se había visto en el estudio anterior.

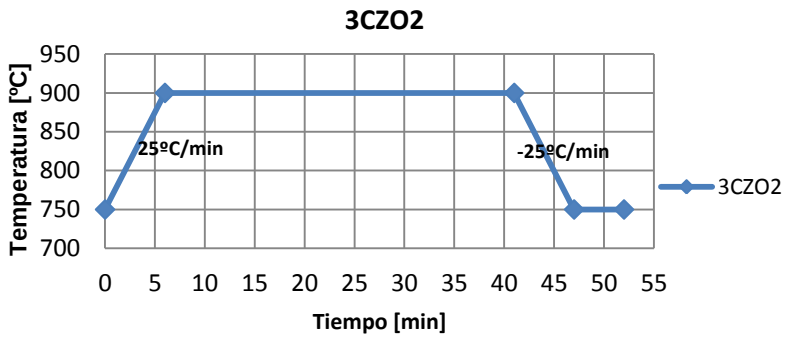
Para ampliar el estudio hemos sometido otras muestras a los siguientes procesos térmicos con las siguientes gráficas:



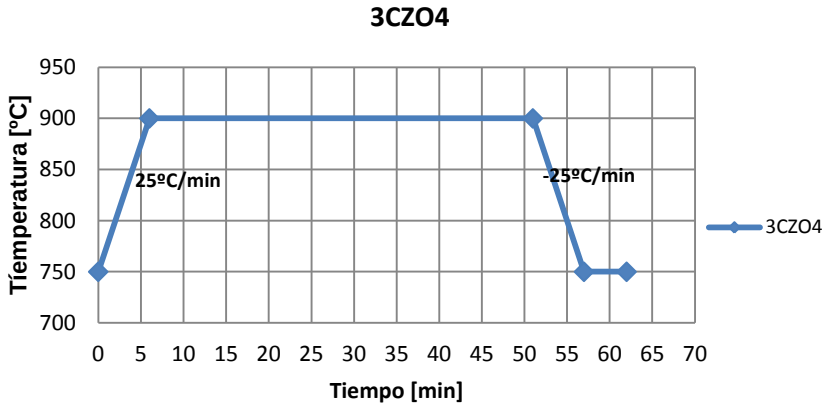
Gráfica 20 perfil de horno muestra 3CZM3



Gráfica 21 perfil de horno muestra 3CZO1

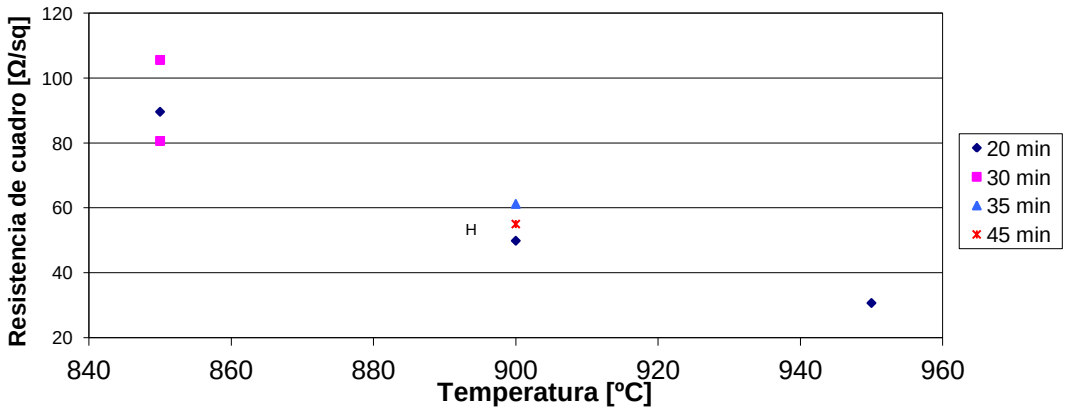


Gráfica 22 perfil de horno muestra 3CZO2



Gráfica 23 perfil de horno muestra 3CZO4

La siguiente gráfica refleja la relación entre temperatura máxima en el horno y el tiempo máximo de recocido a esa temperatura en función de la resistencia de cuadro medida con el método de cuatro puntas.



Gráfica 24 resistencia de cuadro en función de la temperatura

Se puede observar que la resistencia de cuadro disminuye en función de la temperatura.

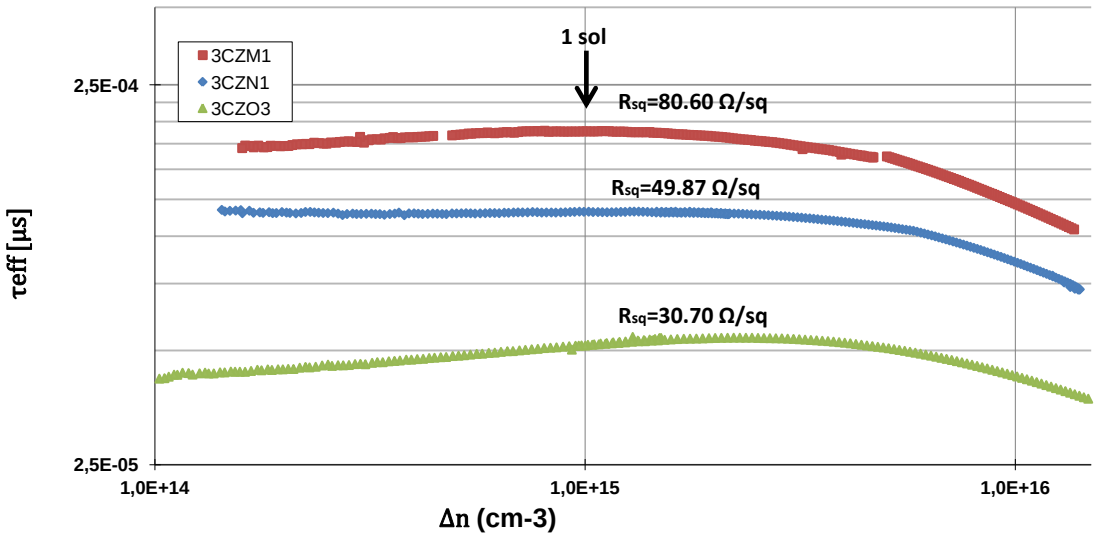
Nombre muestra	temperatura 20 min	Resistencia de cuadro medida [Ω/sq]
3CZM3	850	89.60
3CZN1	900	49.87
3CZO3	950	30.70
	temperatura 30 min	
3CZM1	850	80.60
3CZO1	850	105.56
	temperatura 35 min	
3CZO2	900	61.22
	temperatura 45 min	
3CZO4 **	900	55.01

Tabla 5 de Resistencia de cuadro medidas con el método de cuatro puntas

(**) Esta muestra (3CZO4) durante el depósito de plasma con la PECVD contiene las concentraciones de gases precursores indicadas en la tabla 2, más hidrógeno H_2 que se introdujo dentro de la línea encamisada del nitrógeno N_2, por lo que no tiene la misma composición que el resto de muestras.

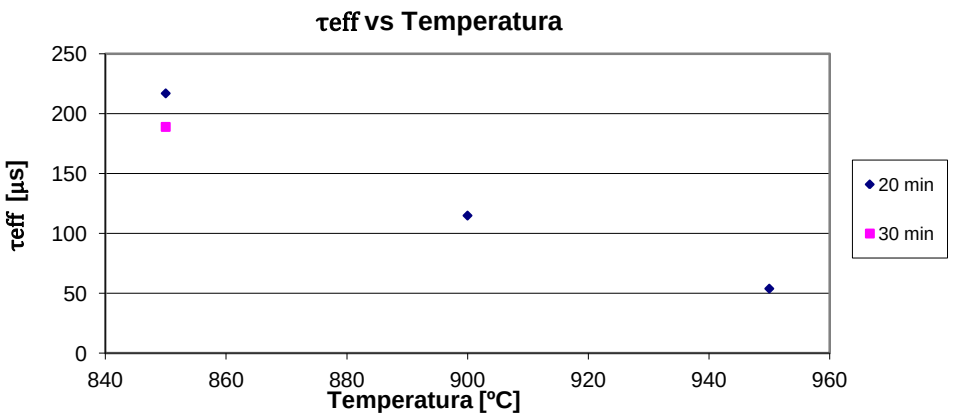
Después del proceso térmico de recocido en el horno se activa el emisor y se vuelve a medir el tiempo de vida con el dispositivo WCT-120. Aparece la recombinación en el emisor descrita en el apartado 1.4.5, en consecuencia se crea la corriente inversa de saturación J_{oe} del diodo de difusión, por lo que el tiempo de vida viene determinado por la ecuación (Ec. 45).

La siguiente gráfica muestra los resultados experimentales obtenidos del τ_{eff} en función del Δn, el exceso de portadores minoritarios.



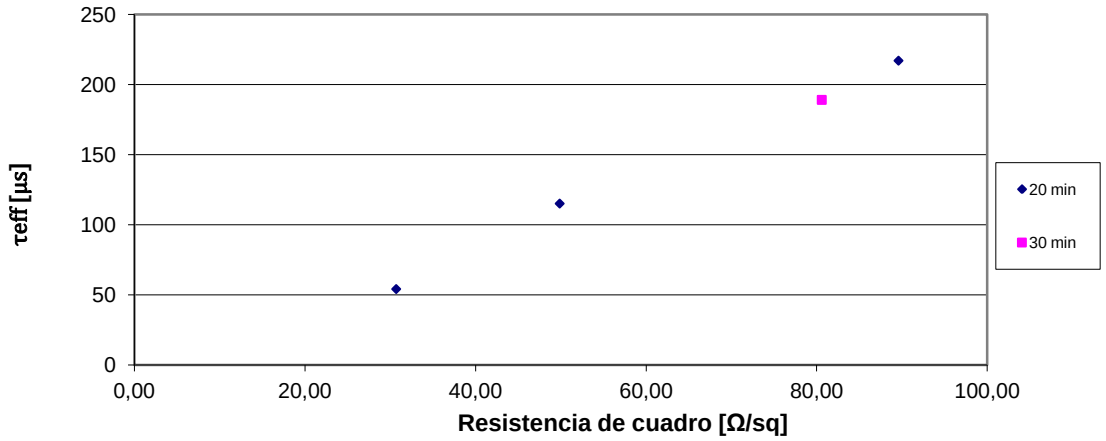
Gráfica 25 Tiempo de vida efectivo en función del exceso de portadores minoritarios y para las diferentes resistencias de cuadro

De la gráfica se extrae que τ_{eff} disminuye en función de la resistencia de cuadro (R_{sq}) del emisor. Por lo tanto también disminuye en función de la temperatura y el tiempo de recocido, como demuestra la siguiente gráfica. Se han quitado las muestras que después del recocido tienen más microexplosiones, puesto que inducían a resultados erróneos (3CZO1, 3CZO2, 3CZO4) ya que poseen un tiempo de vida muy bajo y una J_{orec} muy elevada entre 70nA/cm^2 y 40 nA/cm^2 al tener una gran recombinación.



Gráfica 26 Tiempo de vida en función de la temperatura y el tiempo de recocido

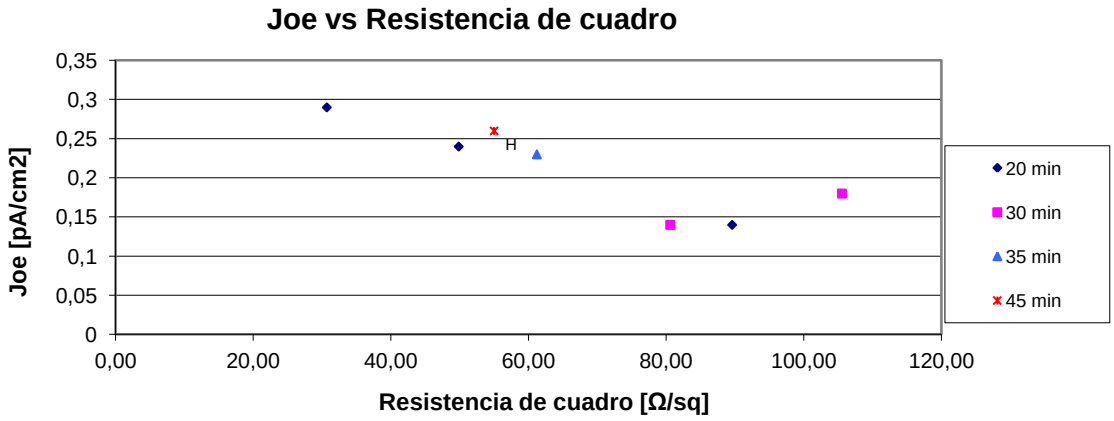
A continuación se observa que el τ_{eff} aumenta en función de la R_{sq}, tal y como se comprueba en la gráfica 25. Se obtiene un valor máximo de τ_{eff} de 217 µs con una R_{sq} igual a 89.60 Ω/sq.



Gráfica 27 Tiempo de vida en función de la resistencia de cuadro

Una vez ya creado el emisor, se estudia y mide J_{oe} utilizando el método de ajuste descrito en el paso 4 del apartado 5.1. En la gráfica siguiente, se comprueba la relación entre la J_{oe} y la resistencia de cuadro. Donde se puede apreciar que cuanto más disminuye la resistencia más aumenta la J_{oe}. Esto nos lleva a una resistencia óptima entre 70 y 100 Ω/sq donde se obtiene una J_{oe} igual a 0.14pA/cm^2. Se han vuelto a añadir las muestras con más microexplosiones (3CZO1, 3CZO2, 3CZO4), porque no influyen

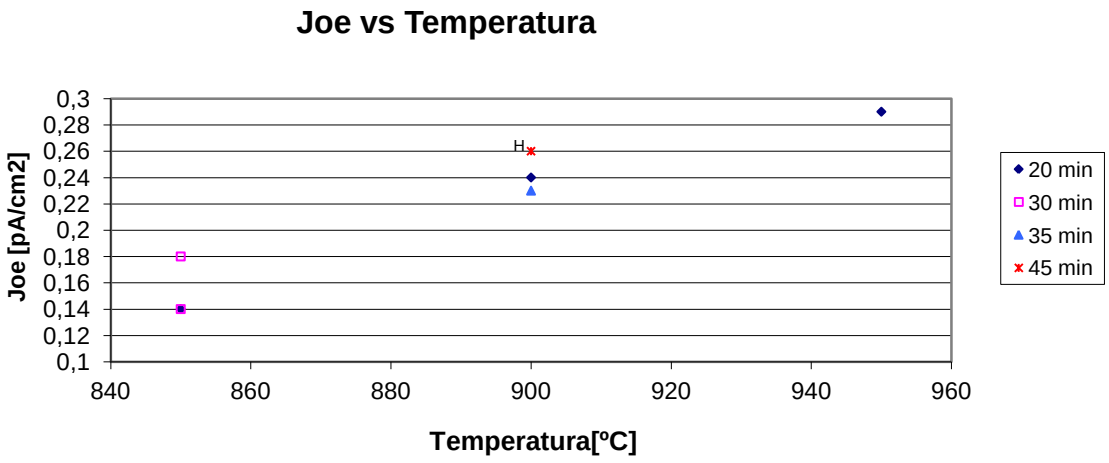
en la tendencia de la J_{oe}, ésta se mantiene independientemente del aumento de la recombinación de la capa que afecta principalmente a J_{orec}, τ_{eff} y V_{oc}.



Gráfica 28 Joe vs Resistencia de cuadro

La J_{oe} está íntimamente relacionada con la recombinación en el emisor fuera de la zona de carga espacial, su valor interesa que sea lo más pequeño posible para minimizar su efecto y con ello aumentar el tiempo de vida, se puede constatar con la gráfica 27, coincide el valor más pequeño de J_{oe} a 0.14pA/cm^2 con el valor máximo de τ_{eff} de 217µs.

A continuación se observa que la J_{oe} disminuye en función de la temperatura, también se comprueba que el tiempo de recocido a una misma temperatura no influye prácticamente en su valor.

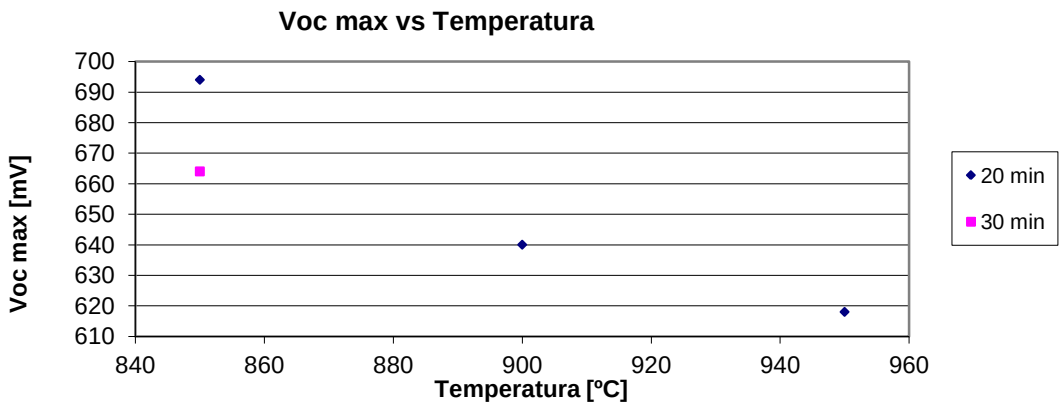


Gráfica 29 Joe vs Temperatura

Las medidas de la tensión implícita en circuito abierto realizadas a un sol después del recocido, siguiendo el paso 6 del apartado 5.1, se muestran en las siguientes gráficas, quitando las muestras más explosionadas (3CZO1, 3CZO2, 3CZO4), ya que la

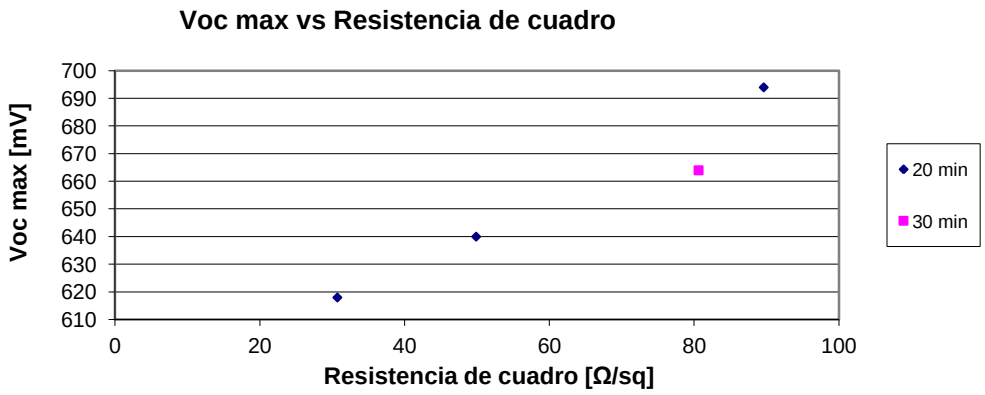
recombinación generada por este efecto disminuye el valor de V_{oc} considerablemente impidiendo vislumbrar una tendencia clara.

En la gráfica 30 se constata que V_{oc} disminuye en función del aumento de temperatura igual que τ_{eff}. Todas las muestras se sitúan en un margen de tensión entre 600 a 700mV.



Gráfica 30 Voc vs temperatura

La V_{oc} en función de la R_{sq} tiene una tendencia a aumentar con la resistencia como se puede observar en la siguiente gráfica. Con los datos obtenidos se evidencia la relación entre el τ_{eff} y la V_{oc} , ya que la muestra con mayor tiempo de vida es la que posee una mayor tensión, un valor de 694mV con un τ_{eff} a 217µs.



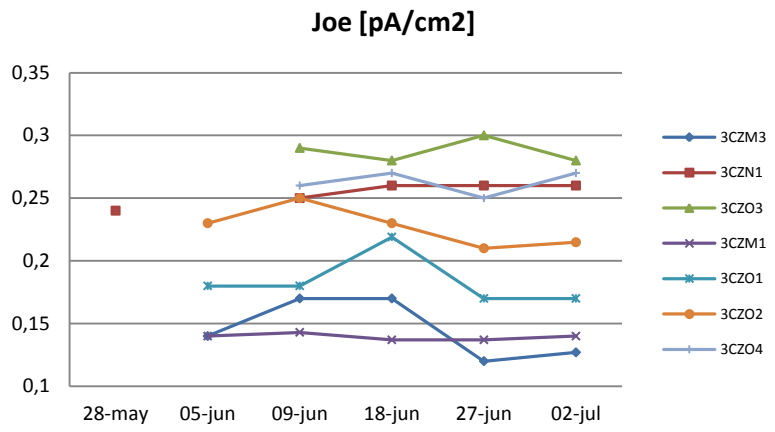
Gráfica 31 Voc en función de la resistencia de cuadro

Se ha realizado medidas durante aproximadamente un mes para ver la degradación de los parámetros en función del tiempo y la estabilidad de la estructura una vez creado el emisor.

En la siguiente gráfica se presenta las variaciones J_{oe} en función del transcurso del tiempo, se puede comprovar que la máxima variación entre medidas de una misma muestra (ΔJ_{oemax}) es de 0,05pF/cm^2 con una variación relativa de 35.71%, que tiene lugar en 3CZM3. La variación mínima entre medidas (ΔJ_{oemin}) se obtiene en la muestra

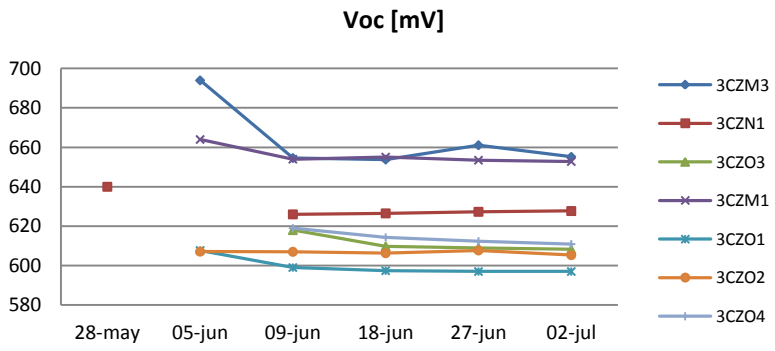
3CZM1 donde solo dista 0,006pF/cm2 con una variación relativa de 4.28% entre sus valores medidos.

La tendencia es que las diferentes medidas de Joe se mantienen relativamente constantes en el tiempo.



Gráfica 32 Medidas de Joe en diferentes días

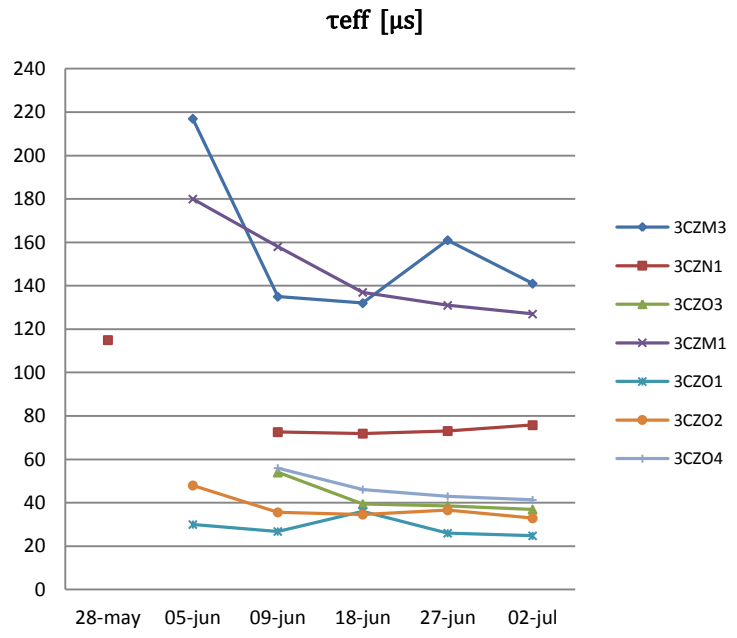
A continuación se observa la gráfica de V_{oc} en diferentes días, donde podemos comprovar la variación entre una medida máxima y la mínima de una misma muestra en diferentes días de medida. Se observa que la muestra 3CZM3 es la que más varia su medida pero con el paso del tiempo cae hasta una cierta estabilización, alcanzando una variación máxima entre medidas (ΔV_{ocmax}) de 40.2mV con una variación relativa de 6.03%. El resto de muestras no sufre prácticamente variaciones desde la medida inicial realizada, igualmente la que tiene una menor variación es 3CZO2 con 2.4mV con una variación relativa de 0.4%.



Gráfica 33 Voc en función de diversas medidas en el tiempo

En el tiempo de vida se observa que son más estables aquellas que tuvieron un τ_{eff} menor en la medida inicial, frente a las que tuvieron un τ_{eff} mayor que tiene una tendencia a decrementar este a lo largo del tiempo hasta que alcanza un cierto valor estable. 3CZM3 es la que tiene una mayor variación entre medidas de 85µs con una

variación relativa de 52.8% y 3CZO1 tiene una mínima variación de 11.2µs con una variación relativa de 38.62%.



Gráfica 34 Tiempo de vida medido en diferentes días

En conclusión la muestra con mayor τ_{eff}, menor J_{oe} y mayor V_{oc} 3CZM3, es la que tiene una mayor variación entre sus medidas que van decayendo hasta alcanzar una cierta estabilidad.

5.4. Análisis de los dos estudios

Analizando los resultados obtenidos en los dos estudios anteriores se puede concluir que utilizando este método de fabricación de emisores nos permite obtener una célula precursora con una V_{oc} implícita de 694 mV, una J_{oe} entorno a 0.14 pA/cm^2, un tiempo de vida de 217 µs y una resistencia de cuadro 89.60 Ω. Estos valores se logran con la muestra 3CZM3, observando su estabilidad en las gráficas 32, 33 y 34, se comprueba que sufre la mayor variabilidad en el tiempo comparado con el resto de muestras, decayendo el τ_{eff} hasta alcanzar los 140 µs con una variación máxima ($\Delta\tau_{eff}$) igual 85 µs, seguido de la V_{oc} alrededor de los 660 mV con una ΔV_{oc} igual 40.2 mV y por último la J_{oe} se mantiene en 0.14 pA/cm^2 con una oscilación máxima en el tiempo (ΔJ_{oe}) de 0.05 pA/cm^2. Considerando la muestra 3CZM1, no alcanza los buenos resultados de la anterior pero es mucho más estable. Consigue τ_{eff} de 180 µs, con una variación máxima de ($\Delta\tau_{eff}$) 53 µs pero mostrando una tendencia a estabilizarse en 130 µs, la V_{oc} tiene un valor máximo de 664 mV con una variación máxima (ΔV_{oc}) de 11.2 mV, pero también muestra esta tendencia de permanecer estable con un valor de 654 mV. Finalmente la J_{oe}

tiene un valor muy estable alrededor de 0.14 pA/cm^2 con una ΔJ_{oe} de 0.006 pA/cm^2 y con una resistencia de cuadro 80.60 Ω/sq.

Examinando los perfiles de horno de estas muestras (3CZM3 y 3CZM1) ambas empiezan con una temperatura inicial de 400ºC durante 5 minutos la misma temperatura de depósito del PECVD, es la diferencia fundamental con el resto de muestras ya que se iniciaron con temperaturas superiores entorno a 700ºC. Otro factor importante es la temperatura máxima de recocido, estas muestras (3CZM3 y 3CZM1) estuvieron sometidas a una temperatura máxima de 850ºC, frente al resto de muestras que se sometieron a temperaturas superiores (exceptuando 3CZO1 que se inicio con una temperatura de 700ºC y alcanzó una temperatura máxima de recocido de 850ºC). Suponemos que el hecho de sufrir choques térmicos abruptos de temperatura inicial elevada acompañado de rampas de subida y bajada rápidas y temperaturas máximas superiores a 900ºC, afectan considerablemente la recristalización y la unión de los enlaces rotos en la estructura cristalina de la oblea, ello provoca microscópicas explosiones y perforaciones. Se considera que son provocadas principalmente por el hidrógeno que se separa de la estructura cristalina debido a su volatilidad dejando tras de sí pequeñas explosiones o perforaciones.

Aumentando los tiempos de recocido y temperatura en el horno disminuye la resistencia de cuadro (R_{sq}) y el tiempo de vida tiene una tendencia a disminuir (gráfica 25 y 27), lo que hace aumentar la velocidad de recombinación (S_{eff}), la capa depositada cristaliza dentro del sustrato de silicio, disminuye la energía de gap y se crea el emisor difundido.

En la muestra de 3CZO1 todo y tener el mismo tiempo de recocido que 3CZM1 (30 minutos a 850ºC) su resistencia de cuadro se mantiene en 105.56 Ω/sq mientras que 3CZM1 tiene 80.60 Ω/sq. La resistencia teórica calculada con SUPREM para el perfil de horno de 3CZO1 es de 81.35 Ω/sq, mucho más baja que la medida, lo que demuestra que temperaturas iniciales bajas mejoran la penetración del fósforo en el sustrato creando el emisor y aumentando su conductividad.

Comparando los resultados obtenidos con los alcanzados en el estudio de la referencia [1] donde se obtenía una J_{oe} de 200 fA/cm^2 a 300 fA/cm^2 con resistencias de cuadro de 100 a 150 Ω/sq, en este estudio se obtiene para valores de R_{sq} de 105.56 Ω/sq un valor de J_{oe} de 180 fA/cm^2 y para resistencias más bajas entorno de 80 a 90 Ω/sq valores de 140 fA/cm^2, son pues ligeramente mejores.

La capa pasivante proporciona una buena pasivación del sustrato obteniendo una velocidad de recombinación relativamente baja en un entorno de 20 cm·s^{-1}. Hay que tener en cuenta que las muestras se han realizado con obleas tipo p obtenidas con el método Czochralski (CZ), mientras que los estudios previos realizados con la misma capa o similares por el grupo de Micro y Nanotecnologías MNT de la Universidad Politècnica de Catalunya se han desarrollado utilizando obleas de zona flotante FZ de mejor calidad y con menor recombinación en el sustrato. Comparando con el estudio

realizado en la referencia [9] que utiliza la combinación de capa pasivante y antireflejante con los mismos parámetros de depósito (tabla 2) alcanza valores de velocidad de recombinación en obleas tipo p de 12 cm s^{-1} con un grosor de 16 nm.

Las microexplosiones o perforaciones en las muestras hacen disminuir el tiempo de vida deseado, especialmente después del recocido. Las impurezas depositadas provenientes de otros depósitos, alienas al proceso hacen aumentar los mecanismos de recombinación en la célula precursora reduciendo el τ_{eff} y V_{oc}. Éste fue uno de los motivos por los que el laboratorio del grupo de Micro y Nanotecnologías MNT decidió cambiar el reactor por uno nuevo de la marca EllectroRavva con mejores prestaciones alcanzando una presión base entorno a 10^{-5}Torr con lo que se consiguen depósitos de plasma de mejor calidad, logrando capas amorfas eléctricamente conductoras directamente después del PECVD sin recocido posterior.

La muestra hidrogenada comparada con el resto de muestras no proporciona unos valores significativamente diferentes, que se pueda considerar una mejora en el proceso introducir H_2 como gas precursor dentro del PECVD.

El DRM (Depletion Region Modulation) es un efecto que no se llega a vislumbrar, por un lado las muestras llegan ligeramente a la zona de baja inyección donde es latente y por otro lado no se aprecia en la curva que aumente el codo en esa dirección.

Los valores más bajos de J_{orec} se consiguen en las muestras que tienen menos recombinación y por tanto mejor tiempo de vida como es el caso de 3CZM1 y 3CZM3, obteniendo 5nA/cm^2 para 3CZM1 y 15 nA/cm^2 3CZM3.

6. Conclusiones

El hecho de que el mercado de las células fotovoltaicas intente reducir los costes de la producción fabricando células de un grosor cada vez más delgado, hace que tenga especial relevancia los mecanismos de recombinación en la superficie, por lo que la pasivación de la superficie alcanza a ser un proceso fundamental en la fabricación de las mismas.

La utilización de perfiles de horno con rampas más suaves y una menor temperatura inicial, permiten una mejor adaptación térmica de la estructura cristalina de las capas depositadas con el sustrato, disminuyendo las perforaciones o microexplosiones de dicha capa. A su vez mejora el tiempo de vida, disminuye la densidad de corriente en inversa de saturación de las células y aumenta su tensión en circuito abierto.

Las dobles capas de carbonitruro de silicio dopadas con fósforo ofrecen una buena solución al combinar propiedades antireflejantes y pasivantes de la superficie y a su vez crear un emisor.

La técnica de depósito por plasma (PECVD), es adecuada debido al bajo coste industrial que permite trabajar a bajas temperaturas (inferiores a 400ºC) y realizar un rápido depósito (de unos 8nm/min de velocidad). Además, permite reducir el tiempo de fabricación al realizar un doble depósito de PECVD con un posterior recocido a temperaturas máximas de 850ºC. Se consigue de esta manera unos tiempos de proceso de 70 a 80 minutos (5 min de capa pasivante, 12 min de capa antireflejante, y entre 53 y 63 min de recocido). Y una disminución del consumo energético frente a procesos que necesitan temperaturas más elevadas y mayor tiempo de proceso.

Se ha comprobado que el grosor de la capa pasivante no afecta a la resistencia de cuadro y por lo tanto se puede disminuir el grosor utilizando el mínimo necesario que permita la difusión del fósforo en el interior del sustrato para crear el emisor manteniendo el tiempo de vida y V_{oc} conseguidos.

Las capas más explosionadas o perforadas producen un incremento en la densidad de corriente de recombinación, que producen una disminución del tiempo de vida y de la tensión en circuito abierto, pero no en la densidad de corriente de difusión, es decir de la recombinación en el interior del emisor fuera de la zona de carga espacial.

Hemos conseguido fabricar capas precursoras con muy buenas pasivaciones superficiales (20cm/s) que al ser recocidas permiten obtener unas bajas densidades de corriente inversa de saturación de 140 fA/cm2 que producen tensiones en circuito abierto muy cercanas a 700mV. Con emisores de estas características se pueden conseguir fabricar células con un rendimiento alrededor del 22%, pero dependerá de la metalización y la recombinación del sustrato.

Líneas futuras de investigación pueden continuar el estudio, finalizando la célula solar con el proceso de metalización descrito en el apéndice siguiente y realizando un nuevo estudio disminuyendo el grosor de la capa pasivante para conseguir mejorar el rendimiento, ya que grosores más delgados permiten que una mayor cantidad de luz atraviese la capa pasivante.

Apéndice: Métodos de metalización para la creación de la célula solar

Una vez creado el emisor faltaría realizar el proceso de metalización para construir la célula solar. Creando unos contactos por donde extraer los portadores minoritarios generados. Para disminuir las pérdidas resistivas, es necesario tener una resistencia de cuadro del emisor baja y una resistencia de contacto también pequeña. Ésta está asociada al número de dedos que forma parte del entramado de conexión de la parte frontal de la célula, mayor número de dedos implica menor resistencia de contacto pero aumenta el factor de sombra dificultando que el sol penetre a través de la célula, existe pues un número óptimo que compense los dos efectos.

Los emisores profundos con una pequeña resistencia de cuadro alrededor de 40 Ω/sq son aptos para la metalización de los contactos a través de la técnica screen printing [34]. Es una técnica utilizada en la fabricación industrial de células solares utilizando técnicas de serigrafía para obtener los contactos. La parte frontal consiste en usar una pasta líquida que contiene plata junto con disolventes, esta pasta se sitúa sobre una pantalla y cae sobre la célula a través de unos huecos definidos en la misma. Una vez dibujada la malla de metalización, la célula pasa a un horno de secado en el que los disolventes se evaporan de la superficie a unos 300ºC. Tiene ciertas desventajas: resistencia de contacto alta debido a la presencia de elementos no metálicos y alto factor de sombra debido a la anchura de los dedos es mayor que con el uso de técnicas de fotolitografía. El contacto posterior se realiza a nivel industrial mediante un proceso serigráfico, se utiliza una pasta de aluminio ya que la plata no hace un buen contacto óhmico con el silicio del sustrato tipo p. Tras el secado de ambas pastas por separado, se procede a realizar un recocido denominado firing para que el metal del contacto frontal atraviese la capa antireflejante y pasivante y haga un buen contacto con el emisor, además el metal de la parte trasera profundiza y realiza un buen contacto con la base y disminuye la recombinación en la cara trasera de la célula solar mediante la creación de un campo eléctrico repulsivo de los portadores minoritarios de la base denominado back surface field. Dependiendo del espesor de la capa de aluminio puede producir arqueo denominado bowing pudiendo llegar a fracturar la célula si esta es muy delgada.

El uso de esta técnica como estudio futuro a realizar, permitiría unificar en un solo recocido la creación del emisor y hacer el firing del screen printing que se realiza a una temperatura próxima 830ºC [36].

Para resistencias de cuadro entorno a 100 Ω/sq se pueden crear los contactos mediante evaporación [34] en alto vacío de metales de alta pureza (titanio, paladio, alumnio y plata) utilizando técnicas de fotolitografía. Así se pueden conseguir dedos de anchura

menor en la cara frontal que con la anterior técnica, disminuyendo el factor de sombra y la resistencia en serie.

La evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del metal que se pretende depositar. El vapor del metal se condensa en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del sustrato, utiliza presiones entorno 10^{-5}-10^{-6} mbar [23].

También se puede usar la técnica de evaporación por haz de electrones (electron beam) [35]. Esta técnica es una forma de depósito por vapor en el que se bombardea, en alto vacío un ánodo con el material a depositar con un haz de electrones emitido por un filamento de tungsteno, el impacto del haz de electrones hace que los átomos salgan despedidos, proyectando las partículas del metal al sustrato.

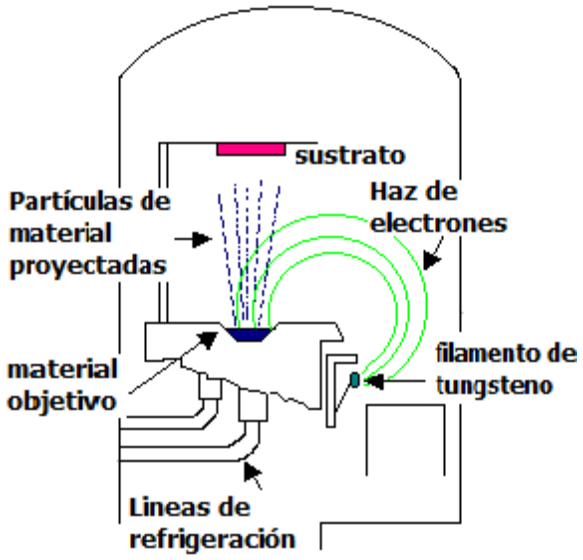


Figura 23 Esquema del depósito mediante electron beam [35]

A diferencia de la evaporación térmica o sputtering las partículas del material a depositar impactan con más fuerza sobre el sustrato, la adherencia del metal es superior pero el daño superficial de la estructura de la red cristalina es mayor lo que afecta a sus propiedades físicas, este efecto puede revertirse mediante un proceso térmico de recocido que propicia la reordenación de la red cristalina. Utiliza un proceso de fotolitografía y se crean las ventanas de contacto. Para los contactos frontales se deposita titanio, paladio y plata por este orden, el titanio es el metal que mejor se adhiere al silicio, la capa de paladio sirve como barrera para evitar la difusión de la plata hacia el interior del silicio y finalmente la plata permite obtener contactos eléctricos de gran calidad gracias a su elevada conductividad. Para crear los contactos en la parte trasera se realiza un laser fired contact, consiste en realizar disparos láser en la superficie trasera de la oblea, estos disparos penetran en la capa pasivante y difunden localmente el aluminio en el interior del sustrato generando pozos p+ fuertemente dopados lo que reduce la recombinación en las zonas contactadas creando un campo

eléctrico denominado back surface field comentado anteriormente, con esta técnica se obtiene un buen contacto eléctrico pero pierde parte de las propiedades pasivantes disminuyendo la tensión en circuito abierto, posteriormente se deposita aluminio mediante el electron beam. Para recuperar el daño producido en las superficies se realiza un recocido [35]. Este método se ha realizado para emisores con resistencia de cuadro de 130Ω/sq.

Otra técnica que combina las dos técnicas anteriores que son viables para la fabricación industrial descrita en la referencia [36], utiliza resistencias de cuadro del emisor desde 55 hasta 110Ω/sq, consiste en realizar en la parte trasera un LFC (laser fired contact) explicado anteriormente e introducir aluminio evaporado. La parte frontal en un primer paso se deposita una capa semilla (seed) imprimida con un aerosol, ésta es la capa responsable de las propiedades mecánicas y eléctricas del contacto, utiliza dos tintas con resultados diferentes pero basadas en pasta de plata que se ha reducido su viscosidad para ser utilizada con un aerosol, posteriormente se hace un recocido para que la plata se derrita y penetre en la capa antireflejante-pasivante y forme un contacto eléctrico, seguidamente se deposita la segunda capa de metal responsable del transporte de la corriente, esta es electroquímicamente depositada utilizando la técnica light induced plating (LIP)[37].

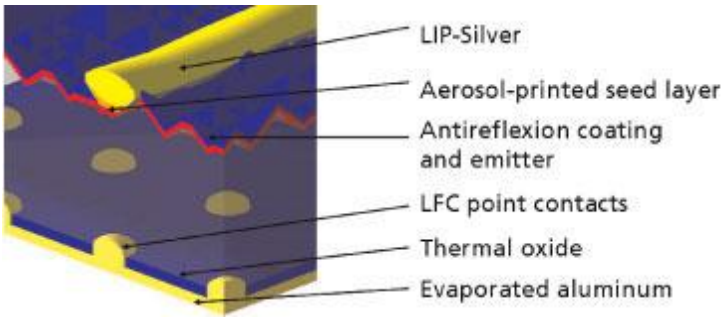


Figura 24 Esquema de la estructura de la célula [36]

Constantes y variables físicas

J_{osc} es la densidad de corriente en oscuridad
J_0 es la densidad de corriente inversa
k es la constante de Boltzmann
J_{ph} es la densidad de corriente fotogenerada.
L_n la longitud de difusión en la zona n
α es el coeficiente de absorción
Φ_0 es el flujo de fotones incidentes
B es el coeficiente de recombinación radiativa
C_n es el coeficiente de Auger para electrones.
C_p es els coeficiente de Auger para huecos.
C_a es el coeficiente ambipolar de Auger
E_t es el nivel de energía defectuoso
E_i es el nivel intrínseco de energía de Fermi,
σ_n es la sección de captura de los electrones.
σ_p es la sección de captura de los huecos.
ν_{th} velocidad térmica de los portadores
N_t es la concentración de defectos por unidad de volumen.
n_0 es la concentración de electrones en estado de equilibrio.
p_0 es la concentración de huecos en estado de equilibrio.
N_{st} es el número de los estados superficiales por unidad de area
U_s es la tasa de recombinación superficial.
E_t es la energía de un de un nivel de los estados superficiales
S_{n0} es la velocidad de recombinación de electrones.
S_{p0} es la velocidad de recombinación de huecos
n_s es la concentración de electrones en la superficie
p_s es la concentración de huecos en la superficie
T es la temperatura
Δn_s es el exceso de portadores en la superficie
J_{diff} es la densidad de corriente de difusión.
J_{rec} es la densidad de corriente de recombinación
J_{oe} densidad de corriente inversa de saturación del diodo de difusión.
J_{orec} densidad de corriente inversa de saturación del diodo de recombinación
J_{sc} densidad de corriente en corto circuito
V_{oc} tensión en circuito abierto
FF es el Fill-Factor
Eg Energía de gap
T_{dep} Temperatura del sustrato
τ tiempo de vida
Δn exceso de los portadores minoritarios, electrones

Δp exceso de los portadores minoritarios, huecos
Δn_{av} exceso de los portadores fotogenerados, electrones
U_{Rad} , tasa de recombinación radiativa.
U_{Aug}, tasa de recombinación Auger.
U_{SRH} tasa de recombinación Shockley-Read-Hall.
τ_b el tiempo de vida dentro del sustrato, bulk.
τ_{Rad}, es el tiempo de vida de la recombinación radiativa
τ_{Aug} es el tiempo de vida de la recombinación Auger
τ_{SRH} es el tiempo de vida de la recombinación Shockley-Read-Hall.
S_{eff} Velocidad de recombinación
$G_{ext}(t)$ índice de fotogeneración
$\Delta\sigma$ la fotoconductancia
Δn_{av} es el exceso de la densidad de portadores fotogenerados
μ_n movilidad de los electrones
μ_p movilidad de los huecos
W grosor de la oblea.
N_A densidad de impurezas aceptadoras.
q la carga electrón.
n_i la concentración intrínseca.
R_{sq} resistencia de cuadro
D_{it} es la densidad de los estados en el interfaz (entre la capa pasivante y el sustrato) dentro de la banda prohibida de gap.

Bibliografía

[1] A. Orpella, M. Vetter, R. Ferré, I. Martín, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, "Phosphorus-diffused silicon solar cell emitters with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon carbide", Solar Energy Materials & Solar Cells 2005, Vol. 87, pp. 667-674.

[2] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas, R. Alcubilla, "Surface passivation of p-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiCx:H films", Applied Physics Letters 2001, Vol. 79, pp. 2199-2201.

[3] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers, R. Alcubilla, "Surface passivation of n-type crystalline Si by plasma-enhanced-chemical-vapor-deposited amorphous SiCx:H and amorphous SiCxNy:H films", Applied Physics Letters 2002, Vol. 81, pp. 4461-4462.

[4] Isidro Martín García, "Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films", PhD Thesis. Universitat Politécnica de Catalunya (Barcelona 2004).

[5] R. A. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current- voltatge characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-stedy-state photoconductance data", Applied Physics Letters 1996, Vol. 69, pp. 2510.

[6] A. Orpella, J. Puigdollers, D Bardés, R. Alcubilla, L.F. Marsal, J Pallarès, "Fabrication and characterization of in situ-doped a-$Si_{0.8}$ $C_{0.2}$ emitter bipolar transistors", Solid State Electron 2000, Vol 44, pp. 1543-1548.

[7] Rafel Ferré i Tomàs, "Surface passivation of crystalline silicon by amorphous silicon carbide fims for photovoltaic application", PhD Thesis. Universitat Politécnica de Catalunya (Barcelona 2008).

[8] R. Ferré, I. Martín, P. Ortega, M. Vetter, I. Torres, R. Alcubilla "N-type emitter surface passivation in c-Si solar cells by means antireflective amorphous silicon carbide layers", Journal of Applied Physics 2006, Vol. 100, pp. 073703-073710.

[9] R. Ferré, A. Orpella, D. Muñoz, I. Martín, F. Recart, C Voz, J. Puigdollers, P. Roca, R. Alcubilla "Very low surface recombination velocity of crystalline silicon passivated by phosphorus-Doped a-$SiCxN_y$:H(n)", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2007, Vol. 16, pp. 123-127.

[10] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle and R. Hezel "Record low surface recombination velocities on 1Ω cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation, Applied Physics Letters 1996, Vol. 68, pp. 1232-1234.

[11] A.G. Aberle "Surface passivation of cystalline silicon solar cell: A review" Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2000, Vol. 8, pp. 473-487.

[12] W Shockley, WT Read, "Statistics of the recombinations of holes and electrons". Physics Review 1952, Vol. 80, pp. 835.

[13] A. Cuevas and R.A. Sinton, "Prediction of the open-circuit voltatge of solar cells from the steady-state photoconductance", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 5, pp 79.

[14] I. Hanke, M. Apel and W. Schroter, "Influence of annealing conditions of recombination properties and diffusion length in cast multicrystalline silicon for solar cells", Proc 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, p. 735-738.

[15] S.W. Glunz, D. Biro, S. Rein and W. Warta, "Field-effect passivation of the SiO_2-Si interface, Journal of Applied Physics 1999, Vol. 86, pp. 683.

[16]P.E. Gruenbaum, J.Y. Gan, R.R. King and R.M. Swanson, "Stable passivation for high-efficiency silicon solar cells". Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando, 1990 p. 317.

[17] M. Schaper, J Schmidt, H. Plagwitz, R. Brendel, 20.1%-efficient cystalline silicon solarcell with amorphous silicon rear-surface passivation, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2005, Vol. 13, pp. 381.

[18] M. Vetter, I. Martín, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, and R. Alcubilla "IR-study of a-SiC_x:H and a-SiC_xN_y:H films for c-Si surface passivation", Thin Solid Films 451- 452340-344, 2004.

[19] http://www.pveducation.org/

[20] http://photonicswiki.org/

[21] http://www.ni.com/

[22]Victoria Roiati, "Surface cleaning procedures for the optimization of cystalline silicon solar cells passivation", Thesis. Politecnico di Milano (2007-2008).

[23]Gema López Rodríguez, "Sensor solar con tecnología de silicio", Proyecto de fin de carrera. Politècnica de Catalunya (2008).

[24] S.Gil "Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin". Experimentos de física (2013).

[25] Energia solar fotovoltaica, Luis Castañer Muñoz, Ediciones UPC

[26] Greg Sun, "The Intersubband Approach to Si-based Lasers", University of Massachusetts Boston.

[27] http://nanotech.fzu.cz/26/index.php?file=4

[28] Michael Shur, "Physics of semiconductor devices, Prentice Hall, 1990.

[29]W. Kern and D. A. Puotinen, "Cleaning solutions base on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology", RCA Rev 31, 187 (1970).

[30] I. Pereyra, M.N.P Careño, M.H. Tabacniks, R.J. Prado and M.C.A. Fantini, "The influence of "starving plasma" regime on carbon content and bonds in a-$Si_{1-x}C_x$:H thin films", Journey of Applied Physics, Vol. 84, pp 2371-2379.

[31] F.M. Smits, "Mesurament of sheet resistivities with the four-point probe", The Bell system technical journal, Vol 37, pp 711-718 (1958).

[32] Lluís Prats Viñas y Josep Calderer Cardona, "Dispositivos electrónicos y fotónicos fundamentos". Edicions UPC.

[33] Zhao J, Wang A, Green MA, "High efficiency PERL silicon solar cells on FZ, MCZ and CZ sustrates". In Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science anb Engineering Conference, Sapporo, 1999; 557-558.

[34] M.J. Kerr, J Schmidt and A. Cuevas,"Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapaor deposited silicon nitrite and termal silicon oxide", Journey of Applied Physics, Vol. 89, pp 3821-3826.

[35] Eric Calle Martín, "Fabricación de células solares de alta eficiencia con estructura LFC-PERC", Proyecto de máster en Ingeniería Electrónica. Politècnica de Catalunya (2013).

[36] M. Hörteis and S.W. Glunz,"Fine line printed Silicon Solar Cells Exceeding 20% efficiency", Progress in photovoltaics: Research and Applications, Vol. 16, pp 555-560.

[37] A. Mette, C. Schetter, D. Wissen, S. Lust, SW. Glunz and G. Willeke,"Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaics Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, USA, 2006, pp 1056-1059.

[38] Albert Orpella Garcia, " Frabricación, caracterización y modelado de transistores bipolares con emisor de silico-carbono amorfo recocido", PhD Thesis. Universitat Politécnica de Catalunya (Barcelona 1999).

[39] http://www.itrpv.net/