



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ciencias**



**Instituto de Investigación en Comunicación Óptica**

## **Caracterización óptica de celdas de silicio policristalino**

**Tesis**

**Que para obtener el grado de  
Maestra en ciencias aplicadas**

**Presenta:**

**I.F. Claudia Beatriz López Posadas**

**Asesor de tesis:**

**Dr. Alfonso Lastras Martínez.**

**San Luis Potosí, S.L.P, México**

**Diciembre 2018**



Título:

**Caracterización óptica de celdas de silicio policristalino.**

Nombre del estudiante:

**Claudia Beatriz López Posadas.**

Comité que acepta la tesis:

Dr. Alfonso Lastras Martínez. (Asesor) \_\_\_\_\_

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez. (Sinodal) \_\_\_\_\_

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro. (Sinodal) \_\_\_\_\_

Dr. Ricardo Castro García. (Sinodal) \_\_\_\_\_

## Agradecimientos

A mis padres Martin y Bety, por ser mi guía, mis mejores amigos y mi mayor ejemplo. Por llenarme de amor y sacrificarse siempre por darnos lo mejor. No hay palabras para expresar lo afortunada que me siento por tenerlos, cualquier logro que yo pueda tener es gracias y para ustedes.

A mi hermano Martin, por hacerme la vida más bonita y divertida desde el momento en que naciste, por ser mi compañero y apoyarme siempre.

Al Dr. Alfonso Lastras mi asesor de tesis, por todas las enseñanzas, consejos y la confianza que deposito en mí desde mis inicios en el IICO. Agradezco mucho su apoyo y motivación constante.

Al Dr. Raúl Balderas por todo el soporte para realizar mi estancia en Austria, además de su amistad a lo largo de mi estadía en el IICO. Al Dr. Camacho por su amistad y ayuda cada vez que la he necesitado. Y al Dr. Jorge Ortega por su gran disposición para ayudarme en todos mis proyectos. Son unos excelentes maestros.

Al Dr. Luis Felipe Lastras por incluirme en su proyecto los últimos meses de mi maestría, además del apoyo brindado junto con el Dr. Ricardo Castro, con el sistema RD.

A todo el personal Académico y Administrativo del IICO.

A Flor Rosas con quien realice todo este trabajo. Por haber aprendido muchas cosas juntas y ser una gran compañera de trabajo y amiga.

A Danielito y Alfredo por llenarme de luz y alegría con sus sonrisas.

A mis abuelitos y mis tíos en especial mi tía Martita, Dulce y Juan. Por estar al pendiente de mí, apoyándome siempre en todos los sentidos.

A los uniicornios, Chayito, Flor, Daniel Medina, Emanuel, Andrés, Luis Enrique, Enrico, Sixtos y Alan. Por hacerme disfrutar cada uno de los días de los últimos 6 años en el IICO, pero sobre todo por estar cada momento en el que los he necesitado. Ha sido un placer pasar mi vida profesional desde un inicio hasta ahora junto a ustedes, los quiero mucho.

A Abraham, Pancho, Chiquis, Gen, Tobi, Ibarra y Esdras por todos los momentos bonitos que compartimos en el IICO y por la amistad que mantenemos, aunque cada uno haya tomado su camino, son personas muy importantes para mí.

A mis amigos del sembradores. Sobre todo, a Ossiell, Sara y Diana, por ser mi familia y compartir tantos años conmigo, creciendo juntos en cada etapa, siempre motivándome y ayudándome a pasar cada obstáculo. Soy muy afortunada de tenerlos.

A CONACyT por el soporte económico de beca mixta y durante mi maestría.

# Índice

Resumen .....	i
Introducción y Objetivo .....	ii
Índice de figuras.....	v
<b>Capítulo 1. Silicio y silicio policristalino para aplicación en las celdas solares .....</b>	<b>1</b>
1.1 Los materiales de la energía solar: Semiconductores.....	1
1.2 Silicio .....	4
1.2.1 Ventajas del silicio para su aplicación en celdas solares .....	5
1.2.2 Técnicas de crecimiento de Silicio Cristalino .....	6
1.3 Silicio Policristalino.....	8
1.3.1 Efecto de los límites de grano en silicio Policristalino. ....	9
1.3.2 Técnicas de crecimiento de silicio policristalino .....	13
1.3.3 Ventajas del silicio policristalino para su aplicación en celdas solares.....	15
<b>Capítulo 2. Técnicas de caracterización óptica empleadas.....</b>	<b>17</b>
2.1 Electroluminiscencia .....	18
2.2 Termografía.....	20
2.3 Espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS) .....	21
2.4 Espectroscopia Raman .....	23
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental y método de análisis de resultados .....</b>	<b>25</b>
3.1 Mediciones de Electroluminiscencia y Termografía a celdas de silicio policristalino.....	26
3.2 Procesamiento de imágenes de Electroluminiscencia y Termografía .....	27
3.3 Preparación de la muestra (ataque químico) .....	28
3.4 Mediciones de Espectroscopia de Reflectancia Diferencial.....	29
3.5 Método de análisis de resultados de $\mu$ RDS .....	30
3.6 Mediciones y método de análisis de resultados de Espectroscopia Raman.....	32
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión. ....</b>	<b>34</b>
4.1 Resultados de Electroluminiscencia.....	35
4.2 Resultados Termografía .....	37
4.3 Relación entre Termografía y Electroluminiscencia .....	38

4.4 Resultados de Reflectancia Diferencial.....	40
4.4.1 Análisis de los espectros de Reflectancia Diferencial .....	40
4.4.2 Mapeos de Reflectancia Diferencial con rotación de medición .....	43
4.5 Resultados de Espectroscopia Raman .....	45
4.6 Relación resultados RD y Raman.....	50
<b>Conclusiones .....</b>	<b>54</b>
Bibliografía .....	56

## Resumen

Se realizó una caracterización detallada a celdas de silicio policristalino y obleas de silicio policristalino mediante diferentes técnicas ópticas, para analizar la calidad y homogeneidad del material.

En este trabajo se reportan imágenes de electroluminiscencia de celdas solares de silicio policristalino medidas con una cámara CCD. Se encuentran grandes variaciones en la intensidad de la electroluminiscencia a lo largo de la superficie de la celda que dan una medida de su falta de homogeneidad cristalina y por tanto de su eficiencia de conversión.

La información anterior se complementa con mediciones termográficas de celdas polarizadas directamente, encontrándose una correlación inversa entre el grado de elevación de temperatura y la intensidad de la emisión electroluminiscente.

Se reportan en forma adicional mediciones de espectroscopia de reflectancia diferencial de macro y microescala (especialmente resueltas), obteniendo mapeos de anisotropía de diferentes regiones de una oblea de silicio policristalino, que nos dan una medida de la homogeneidad del material, de manera específica de la pérdida de la simetría cúbica del silicio por la presencia de estrés y deformaciones cristalinas. Hasta donde tenemos conocimiento, estas mediciones son las primeras en su tipo.

Finalmente se realizaron mediciones de espectroscopia Raman espacialmente resueltas, observando variaciones en el ancho y corrimiento del pico característico de silicio, alrededor de  $520\text{ cm}^{-1}$ , lo cual se relaciona directamente con la existencia de estrés y de falta de cristalinidad en la muestra.

Se encuentran correlaciones entre la información que entrega cada una de las diferentes técnicas empleadas, lo cual tiene importancia para comprender el efecto del estrés y los bordes de grano en el material y para el desarrollo de procedimientos para el control de calidad de celdas solares de silicio policristalino, en forma particular para determinar su homogeneidad y localizar las regiones con defectos cristalinos y baja eficiencia.

Se concluye además que las diferencias de calidad cristalina no se encuentran únicamente en los bordes de grano de silicio policristalino, sino también en el interior de los granos y de grano a grano, lo cual afecta directamente al rendimiento del material en el dispositivo.

Comprender el comportamiento del material y como afectan los bordes de grano es una gran necesidad en el avance de energía solar de silicio policristalino.

## Introducción y Objetivo

Para lograr un futuro energético sostenible, la electricidad solar y la generación térmica solar deben aumentar su participación en la energía global al 20% en 2050 y al 70% en 2100. Como el "motor" de la conversión de electricidad solar, la celda solar tiene que ser más eficiente y más barata para realizar este escenario. El silicio es por mucho el material de celdas solares más dominante en el mercado fotovoltaico (PV) y se espera que siga siendo dominante en el futuro cercano por varias razones. En primer lugar, la tecnología de fabricación de celdas solares de silicio es muy madura ya que el silicio es el material de la industria electrónica, por lo que es el semiconductor más estudiado. En segundo lugar, se ha demostrado que el silicio es muy confiable y cumple con los requisitos de vida de la mayoría de las aplicaciones fotovoltaicas. En tercer lugar, el silicio es un elemento abundante en la tierra, que lo libera de la escasez de suministro de materias primas y por último la no toxicidad del material que es una consideración importante desde la perspectiva ambiental.<sup>2,3</sup>

Las obleas de lingotes de silicio monocristalino se usan ampliamente en la fabricación de celdas solares debido a su buena calidad cristalina para una alta eficiencia de conversión. Las celdas solares de silicio de última generación pueden lograr más del 25% de eficiencia. La desventaja es que el costo de la fabricación de silicio cristalino es elevado y esto representa el 40%-60% del costo de la celda solar en su totalidad, y esto es un problema fuerte para la aplicación de la energía solar sustentable.<sup>4,5</sup>

Una alternativa son las obleas de silicio policristalino (granos de silicio separados por bordes de grano) que se considera el tipo de material más prometedor capaz de reducir el costo de las celdas de silicio debido a su crecimiento de cristal a alta velocidad, lo que mejora la productividad y su estabilidad mecánica, manteniendo muchas de las ventajas de las celdas de silicio monocristalino.<sup>6</sup>

En contraste con el silicio cristalino, el silicio policristalino tiene una distribución inhomogénea de defectos eléctricamente relevantes a lo largo de su superficie tales como dislocaciones, límites de grano y precipitaciones de impurezas, además de que cada defecto contribuye de forma distinta al comportamiento del dispositivo total. La variación en el tamaño de grano generalmente afecta la densidad de defectos, la movilidad de portadores, longitud de difusión, el espacio de banda prohibida (gap) y la emisión de fotoluminiscencia (FL).

Las dislocaciones en el silicio policristalino generalmente son causadas por tensiones dentro del cristal. Estas tensiones pueden ser debidas a gradientes mecánicos o térmicos que se producen durante la cristalización del lingote o durante su procesamiento. Una primera generación fuerte de dislocaciones se tiene justo después de la solidificación del material, seguido por una multiplicación de dislocaciones durante el enfriamiento. También se ha observado, a partir de comparaciones de cálculos de esfuerzo cortante con mediciones de densidad de dislocación, que las densidades de dislocación en silicio policristalino están relacionadas con las tensiones de corte alrededor de los límites de grano. Por otro lado, también parece ser que es posible reducir las dislocaciones con pequeñas tensiones.<sup>7</sup>

Incluso se reporta en la literatura la existencia de un “Flexo-PV effect” el cual consiste en la aplicación de un gradiente de esfuerzos en un material provocando así la ruptura de la simetría y con ello permitiendo la separación de fotoportadores para generar corriente. Este proceso no estaría afectado por los límites Shockley-Queisser al no depender de la unión p-n.<sup>12,13</sup>

Es claro entonces que el estrés es una de las cuestiones clave y poco estudiadas, presente durante el crecimiento del cristal, lo mismo que durante el posterior procesamiento y manejo de la celda. Las tensiones residuales que generan y propagan dislocaciones pueden afectar el tiempo de vida electrón-hueco y, por lo tanto, la eficiencia de las celdas fotovoltaicas. Existe una brecha en la eficiencia de celdas solares policristalinas y monocristalinas de 2-4%, teniendo como única diferencia física la existencia de granos en el material.<sup>3</sup>

A medida que la lámina de silicio se vuelve más delgada, las tensiones residuales, junto con las tensiones impuestas durante la manipulación, presentan fuertes desafíos en la producción de paneles.<sup>8</sup>

Se sugiere en un artículo que no solo los límites de grano son los puntos críticos por los que el silicio policristalino tiene más baja eficiencia, sino que también se encuentran diferencias intergrano, y de un grano a otro debido a campos de estrés.<sup>9</sup>

Para controlar la variabilidad de las propiedades eléctricas del silicio policristalino, primero es necesario comprender cómo la estructura del grano determina fundamentalmente sus propiedades eléctricas. Una vez que se ha encontrado la relación, es posible utilizar variables de proceso como la presión de deposición o tiempo de recocido para controlar directamente la distribución de las propiedades eléctricas.<sup>10</sup>

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio de cómo la geometría de los granos y bordes de granos del silicio policristalino están relacionados con la distribución de campos de estrés y a su vez comprender cómo estos afectan a las propiedades eléctricas del material, ya que la mejora de la eficiencia energética de las celdas fotovoltaicas ha capturado desde hace muchos años la mayoría de los esfuerzos de la comunidad científica, pero poco se sabe sobre los efectos del estrés. Comprender lo anterior abriría las puertas a un nuevo parámetro que podría beneficiar al avance en las tecnologías de energía solar.

Existen numerosos trabajos de simulación, de la creación y efecto de los bordes de grano y defectos de quiebre transgranulares e intergranulares en celdas de silicio policristalino. En uno de ellos se muestran resultados de la relación existente entre la distribución de estrés, y los quiebres y defectos en el silicio policristalino de celdas solares. Estos trabajos necesitan un soporte experimental, ya que no hay mucha información al respecto.<sup>4,11,14,15</sup>

Para lograr la caracterización del silicio policristalino desde este punto de vista se requieren técnicas de medición topográficas o de superficie, así como formas de evaluar las características eléctricas de la contribución de cada defecto al material y del material como bulto.

En este trabajo se realizaron mediciones de electroluminiscencia a celdas de silicio policristalinas. Las celdas solares se conforman de un semiconductor tipo p y uno tipo n de modo que al inducir un potencial se genera una emisión débil en el infrarrojo cercano. En esta técnica se utilizó una



cámara CCD, la cual captura una imagen de la emisión de la celda a la que se le aplica un voltaje de entrada. Después se realiza un procesamiento de la imagen donde se analiza pixel a pixel para mostrar un mapeo de las escalas de luminiscencia. Los mapeos, por otro lado, están directamente asociados con la presencia de defectos cristalinos que constituyen vías alternas para la recombinación de pares electrón-hueco sin la emisión de un fotón. Un análisis del espectro de emisión luminiscente de silicio, particularmente de su intensidad, nos permite de este modo evaluar su calidad cristalina y su eficiencia de conversión.

Adicionalmente, se realizaron mediciones de termografía a las celdas. La distribución de elevación de temperatura de una celda polarizada en forma directa proporciona información muy importante acerca de la homogeneidad de la altura de la barrera de la unión p-n y por tanto de la homogeneidad de la celda y de su eficiencia de conversión. Una reducción de la barrera de potencial significa una mayor corriente y con ello un mayor calentamiento. Para esta técnica se usó una cámara térmica modelo FLIR-E63900.

Como la parte más importante de este trabajo, se realizaron también mediciones de reflectancia diferencial (RD), espacial y espectralmente resueltas, a obleas de silicio policristalino. La técnica de RD consiste en hacer incidir luz sobre la muestra y analizar la luz reflejada variando los estados de polarización. Como el silicio es un material cúbico, se espera no obtener diferencias al medir con diferentes polarizaciones, pero como la presencia de defectos cristalinos y los bordes de grano rompen la simetría cúbica, los mapeos de esta técnica muestran la existencia de anisotropías a lo largo de la superficie del material.

Por último, se realizaron mediciones de espectroscopia Raman, la cual es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se obtuvieron mapeos espaciales analizando los cambios en el espectro Raman del silicio policristalino de grano a grano. Los parámetros de mapeo fueron amplitud, corrimiento en longitud de onda del pico (la presencia de corrimientos en energía del pico de silicio alrededor de  $520\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la existencia de esfuerzos en el material) y ancho de pico (el cambio en el ancho de pico es una medida de la calidad cristalina, la cual está directamente relacionada con la existencia de defectos debidos a los esfuerzos en el material).

## Índice de figuras

Figura 1.1 Banda gap del semiconductor vs densidad de fotocorriente máxima y tasa de generación de portadores de una celda solar. 24	2
Figura 1.2 Diagrama E(k) de un semiconductor (a) indirecto (Si) y (b) directo (GaAs). 32	2
Figura 1.3 Unión P-N dentro de una celda solar. 20	3
Figura 1.4 Energía electrónica de silicio. 17	4
Figura 1.5 Eficiencias teóricas de diferentes tipos de celdas solares sobre condiciones promedio. 20	5
Figura 1.6 Espesor del semiconductor vs tasa de foto-absorción y corriente máxima de la celda solar. 24	5
Figura 1.7 Configuración esquemática de un sistema de crecimiento (a) Czocharalski y (b) Zona Flotante. 33	7
Figura 1.8 Granos y límites de grano en silicio policristalino. 23	8
Figura 1.9 Defectos cristalinos en silicio policristalino y bordes de grano. 30	9
Figura 1.10 Tres tipos de barreras de potencial de bordes de grano donde $\phi_{gb}$ es la altura de la barrera de potencial, $N_{gb}$ es la densidad de estados interbanda y $V_d$ es el potencial de difusión. 28	10
Figura 1.11 Diagrama de bandas bidimensional de una celda solar de heterounión con un borde de grano atravesando las capas de agotamiento. La región del borde de grano está agotada en ambas componentes p y n. 28	10
Figura 1.12 Estructura esquemática del diagrama de bandas de silicio policristalino con un arreglo de bordes de grano periódico, donde $EB_0$ es el límite de ocupación de los límites de grano neutrales, $VB$ es la barrera de potencial y $EF$ la energía fermi. 29	11
Figura 1.13 Reducción del Gap en un borde de grano. 28	12
Figura 1.14 Resistividad vs Concentración de dopaje para silicio cristalino y policristalino, tipo p y tipo n. 27	12
Figura 1.15 Representación esquemática del crecimiento de lingote de (a) técnica Bridgman-Stockbarger donde el crisol se mueve en un campo de temperatura fijo y (b) técnica gradient freeze en la que se logra la solidificación direccional mediante el control del suministro de energía eléctrica al calentador. 29	14
Figura 1.16 Esquema del sistema de crecimiento de (a) dendritic web, (b) EFG y (c) string ribbon. 34	15
Figura 2.1 Principio de EL. 39	19
Figura 3.1 Arreglo Experimental Electroluminiscencia. 39	26
Figura 3.2 Arreglo Experimental Termografía. _____	26
Figura 3.3 Imagen de la emisión (EL) (a) antes y (b) después del procesamiento de la imagen. _____	27
Figura 3.4 (a) Imagen de Termografía, (b) y (c) perfil de intensidad térmica de una línea de pixeles vertical y horizontal respectivamente, mostradas con líneas punteadas en (a). _____	27
Figura 3.5 (a) Relación y efectos de los ácidos utilizados para el ataque químico. 54 (b) superficie primer intento y (c) superficie ataque final. _____	28
Figura 3.6 Sistema $\mu$ RDS . 45	29
Figura 3.7 Espectros de Reflectancia Diferencial de diferentes pixeles (diferentes regiones). _____	31
Figura 3.8 Espectro base de RD en la región de ajuste (azul) y ajuste (rojo). _____	31
Figura 3.9 Imagen óptica de silicio policristalino, mapeo de Anisotropías RD (variación de amplitudes) y ejemplos del ajuste usado en diferentes regiones para obtener el mapa. _____	32
Figura 3.10 Microscopio confocal Raman Alpha300. 55	32
Figura 3.11 (a) Imagen óptica oblea de silicio policristalino, (b) espectro Raman con pico característico de silicio, (c) mapeo obtenido con el filtro de posición de pico y (d) pico Raman de 3 regiones diferentes para apreciar el corrimiento y confirmar la información del mapeo. _____	33
Figura 4.1 Imágenes CCD de electroluminiscencia a celdas de silicio policristalino (izquierda) y mapeos de emisión obtenidos con Mathematica (derecha). _____	35
Figura 4.2 (a) imagen de electroluminiscencia CCD y (b) espectros de emisión de las regiones marcadas. _____	36
Figura 4.3 (a) Imagen de electroluminiscencia CCD, (b) espectros de emisión de las regiones marcadas y (c) corrimiento espectral. _____	36

Figura 4.4 Imágenes de distribución de calor de diferentes celdas de silicio policristalino.	37
Figura 4.5 (a) Mapeo de electroluminiscencia, (b) y (c) imágenes de termografía de la misma celda solar.	38
Figura 4.6 Celda 1, (a) Imagen de termografía, (b) imagen de electroluminiscencia CCD de una celda de si-policristalino y (c) grafica del perfil de línea tomado en la dirección de la flecha en la imagen de electroluminiscencia y termografía respectivamente.	39
Figura 4.7 Celda 2, (a) Imagen de termografía, (b) imagen de electroluminiscencia CCD de una celda de si-policristalino y (c) grafica del perfil de línea tomado en la dirección de la flecha en la imagen de electroluminiscencia y termografía respectivamente.	39
Figura 4.8 Espectros experimentales de RD de diferentes regiones espaciales, se señala con flechas la diferencia de amplitud de los valles profundos en la estructura del espectro.	40
Figura 4.9 Datos RDS de Si (110), la línea punteada es el espectro RD intrínseco de la muestra sin estrés, la línea discontinua es el espectro RD tomado bajo estrés uniaxial en [001] y la línea continua es el espectro RD bajo estrés uniaxial en [-110].	44
Figura 4.10 (a) Espectro experimental 6 de la figura 4.8 comparado con Si(110) con estrés aplicado a lo largo de [001], 42 (b) espectro experimental 1 de 4.8 comparado con Si(111) con estrés uniaxial de 25MP , 42 y (c) espectro experimental promedio comparado con Si(001) estresado.	44
Figura 4.11 Línea de puntos a través de la superficie del mapeo RD para observar el cambio en los espectros.	42
Figura 4.12 Espectros base para mapeos de medición RD realizada a 0° y a 90°.	43
Figura 4.13 Mapeos de Anisotropía de RD (Amplitud) medidas (a) a 0° y (b) a 90°, se señalan con las flechas algunos efectos de polarización por la rotación.	44
Figura 4.14 Mapeos RD (Amplitud) obtenidos con el mismo espectro base de la figura 4.8, de medición a (a) 0° y (b) 90°.	44
Figura 4.15 Mapeos de Anisotropía de RD (Amplitud) medidas (a) a 0° y (b) a 45°.	45
Figura 4.16 Imagen óptica de la región medida en silicio cristalino.	46
Figura 4.17 (a) Filtro posición o centro de pico y (b) filtro de ancho de pico sobre la región espacial de la línea roja (figura 4.16).	46
Figura 4.18 Medición Raman de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.	47
Figura 4.19 Medición Raman 2 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.	47
Figura 4.20 Filtro centro de pico a 45° de la figura 4.19, mostrando el corrimiento en los espectros de las diferentes regiones marcadas.	48
Figura 4.21 Medición Raman 3 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.	48
Figura 4.22 Filtro centro de pico a 0° de la figura 4.21, mostrando el corrimiento en los espectros de las diferentes regiones marcadas.	49
Figura 4.23 Filtro ancho de pico a 90° de la figura 4.21, mostrando el cambio de ancho en los espectros de las diferentes regiones marcadas.	49
Figura 4.24 Medición Raman 4 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.	50
Figura 4.25 Filtro centro de pico a 0° de la figura 4.24, junto con espectros Raman de las zonas marcadas, para observar el corrimiento.	50
Figura 4.26 Región 1 en mapeo RD a comparar con Raman.	51
Figura 4.27 Región 1 y mapeos de centro de pico y ancho de pico Raman a comparar con RD.	51
Figura 4.28 Región 2, marcando zona blanca y roja en mapeo RD a comparar con Raman.	52
Figura 4.29 Región 2 blanca de la figura 4.28 y mapeos de centro de pico y ancho de pico Raman a comparar con RD.	52
Figura 4.30 Región 2 roja de la figura 4.28 y mapeo de centro de pico Raman a comparar con RD.	53
Figura 4.31 Región 3 en mapeo RD a comparar con Raman.	53
Figura 4.32 Región 3 y mapeo de centro de pico Raman a comparar con RD.	53

## Capítulo 1. Silicio y silicio policristalino para aplicación en las celdas solares

En este capítulo se discuten las propiedades y características de los semiconductores, de nuestro interés, Silicio y Silicio policristalino, desde el punto de vista de su aplicación en la energía solar, para comprender porque es el material más usado comercialmente en esta tecnología y por lo tanto establecer la importancia de su estudio.

## 1.1 Los materiales de la energía solar: Semiconductores

La base del funcionamiento de las celdas solares es el efecto fotovoltaico. Para que este ocurra se necesita la existencia de una banda prohibida en los niveles de energía del material utilizado. Los materiales del tipo semiconductor son los únicos que cumplen con este requerimiento.

Los semiconductores tienen bandas permitidas de conducción y de valencia separadas por una banda prohibida (gap). Los electrones ocupan la banda de valencia y pueden ser excitados a la banda de conducción por energía térmica o por la absorción de un fotón. Si la energía del fotón es menor al gap del material solo pasara por el material sin ser absorbido.

El principio básico de funcionamiento de las celdas solares es que cuando captan la radiación solar (fotones) liberan electrones que circulan en el material por la presencia del campo eléctrico generado por la unión p-n (dos capas de semiconductor con cargas eléctricas opuestas). Al conectar un cable externo a ambos extremos tendremos flujo de electrones de un lado al otro en la unión p-n, produciendo así una corriente eléctrica.

Las características del semiconductor definen la eficiencia de conversión de energía eléctrica de las celdas solares por lo que es la parte más importante de la celda, ya que es donde se genera el efecto fotovoltaico.

La energía Gap, la calidad de manufactura de la celda y la tecnología usada en el proceso de manufactura del material, son de vital importancia para la eficiencia en la celda solar. Los semiconductores efectivos para celdas solares deben tener un gap en el rango de 1.0 a 1.6eV. El espectro solar cubre desde 0.5 hasta 2.9eV y alrededor del 55% de la luz solar no se puede usar por la mayoría de las celdas solares porque la energía es menor al gap del material.<sup>17</sup>

La tasa de generación de portadores por unidad de área de la superficie semiconductor es una función del gap. Podemos ver en la figura 1.1 que una banda gap baja genera más corriente eléctrica.

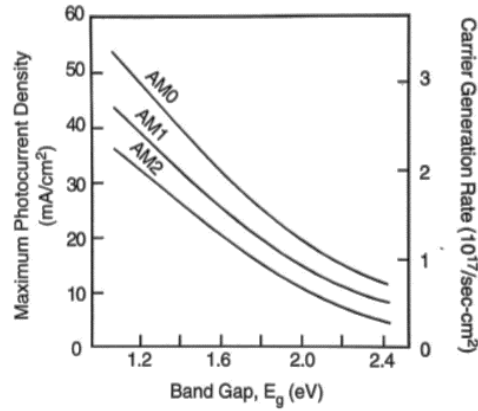


Figura 1.1 Banda gap del semiconductor vs densidad de fotocorriente máxima y tasa de generación de portadores de una celda solar.<sup>24</sup>

Los semiconductores se dividen en directos e indirectos. En contraste con los semiconductores directos, en los indirectos el mínimo de la banda de conducción y máximo de la de valencia no tienen en mismo valor  $k$  (figura 1.2). Para los semiconductores directos solo se necesita energía para transferir portadores de carga de la banda de valencia a la de conducción. Los indirectos, en cambio, necesitan también momento para realizar la transferencia. Esto es debido a su estructura de bandas y tiene un gran impacto en la aplicación de materiales en la energía solar, ya que para un semiconductor directo la absorción de un fotón es suficiente para subir un electrón a la banda de conducción, mientras que para un semiconductor indirecto se necesita también el momento apropiado proveniente de un fonón. Esta es la razón por la que en materiales indirectos el fotón dentro del material necesita viajar más distancia hasta que es absorbido al cumplir las condiciones de conservación de momento y energía.

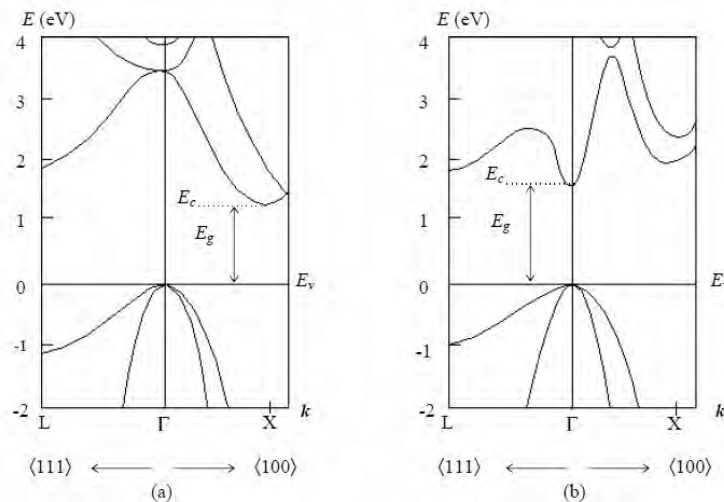


Figura 1.2 Diagrama  $E(k)$  de un semiconductor (a) indirecto (Si) y (b) directo (GaAs).<sup>32</sup>

Para su aplicación en celdas solares el material semiconductor debe cumplir con ciertos requerimientos para la eficiencia de transporte de portadores minoritarios. Los tiempos de vida de

los portadores y las longitudes de difusión del material deben ser largas, mientras que las velocidades de recombinación deben ser pequeñas.

Otra cuestión muy importante en la elección del material es que tan fácilmente se puede dopar, ya que la celda solar se compone de la unión de un semiconductor tipo p y uno tipo n. En el caso de silicio, se puede dopar tipo n agregando fósforo pentavalente que introduce un electrón extra, mientras que para tipo p se agrega boro trivalente que introduce una vacante de electrón o hueco a la red.

Si un material dopado tipo p es puesto en contacto con uno tipo n (figura 1.3), primero se genera un fuerte gradiente de concentración en la unión p-n, electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia. Debido a esta concentración, los huecos del lado p se difunden al lado n y los electrones se difunden del lado n al lado p. Por esta difusión se reduce el número de portadores minoritarios en ambos lados de la unión p-n. La carga ligada a los donadores o aceptores estacionarios crea un espacio de carga negativo en el lado p y positivo en el lado n, como resultado se crea un campo eléctrico en los bordes de la unión p-n. El proceso descrito genera una capa de agotamiento en la cual el flujo de difusión y la corriente inversa se compensan una a la otra, las ya compensadas cargas estacionarias de donadores y aceptores definen una zona de agotamiento cuyo espesor depende de la concentración de dopaje.

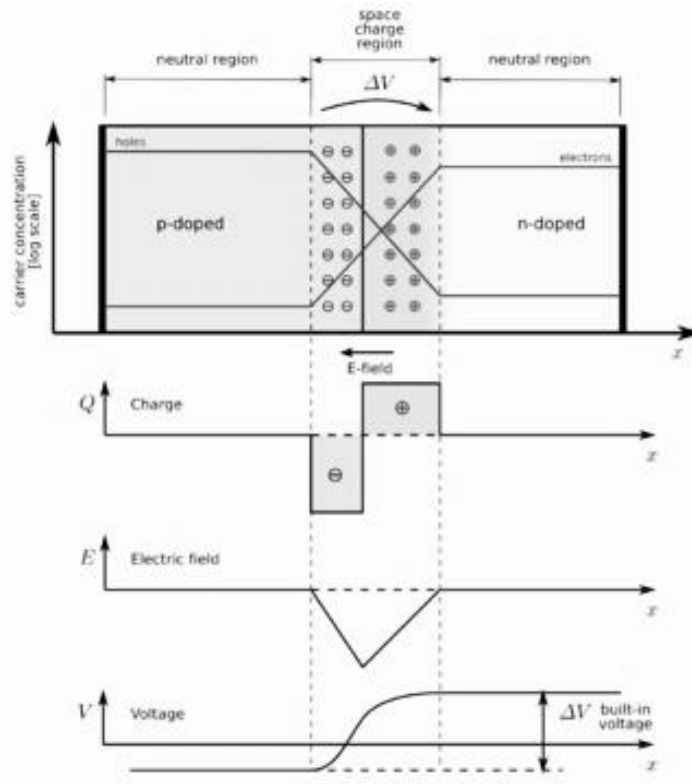


Figura 1.3 Unión P-N dentro de una celda solar.<sup>20</sup>

Algunos de los requerimientos para el material en su aplicación para energía solar mencionados anteriormente son contradictorios, por lo que se deben encontrar las condiciones óptimas. Por

ejemplo, altos niveles de dopaje reducen los tiempos de vida de los portadores y una absorción alta generalmente significa una alta recombinación.

Si se examinan los materiales disponibles que tengan una apropiada banda gap, coeficiente de absorción, tiempo de vida de portadores minoritarios, longitud de difusión de portadores, velocidad de recombinación y condiciones de dopaje, la elección es limitada a materiales como  $Si$ ,  $GaAs$ ,  $CdTe$ ,  $Cu_2S$ ,  $Zn_3P_2$ ,  $InP$  y  $CuInSe_2$ . Sin embargo, no es suficiente para la energía solar tener las propiedades necesarias sino que también debe considerarse el factor costo y producción para lograr un dispositivo eficiente y viable comercialmente.<sup>25</sup>

## 1.2 Silicio

El silicio es un material de estructura cristalina tetraedral con 4 electrones en su orbital exterior. Los átomos en la red cristalina están unidos por enlaces covalentes con otros 4 electrones compartidos con cada átomo vecino, por lo que no hay electrones libres en la red. Sin embargo, el silicio se puede usar como semiconductor al ser dopado con elementos de las columnas III o V de la tabla periódica. Dependiendo del dopaje, se tiene un semiconductor tipo n o tipo p.

El silicio tiene una energía gap de 1.1 eV que se encuentra cerca del valor ideal para aplicaciones en celdas solares.

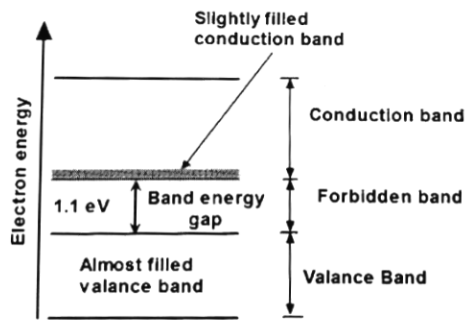


Figura 1.4 Energía electrónica de silicio.<sup>17</sup>

Entre más pequeña es la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción del semiconductor, mayor será la absorción de fotones. En este caso el gap del silicio puede absorber la mayor parte del espectro solar, pero al mismo tiempo el gap determina el límite de la barrera de potencial entre la unión p-n. Entonces un gap muy pequeño se asocia a un voltaje de circuito abierto pequeño también, que resulta en eficiencias bajas. Existe entonces un gap optimo, que no compromete los dos parámetros mencionados anteriormente. En la figura 1.5 podemos ver las máximas eficiencias para diferentes gaps de materiales, como vemos el silicio está muy cerca del valor ideal para la máxima eficiencia de acuerdo con el espectro solar.



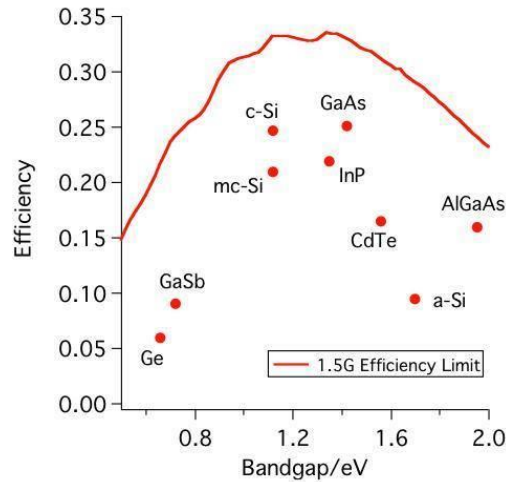


Figura 1.5 Eficiencias teóricas de diferentes tipos de celdas solares sobre condiciones promedio.<sup>20</sup>

Un factor muy importante es el espesor del material, el cual depende de las propiedades de absorción. Por ejemplo, para el silicio (figura 1.6), como es un semiconductor indirecto, se requiere que la luz viaje por más distancia. Las celdas de silicio son de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  en comparación celdas de GaAs que pueden ser de solo unos micrómetros. La razón por la que el silicio es una mejor opción es que el GaAs es muy caro y además de ello es difícil crear cristales de tamaños grandes.<sup>20</sup>

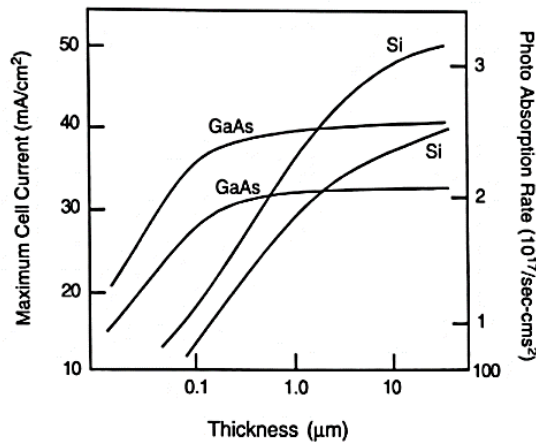


Figura 1.6 Espesor del semiconductor vs tasa de foto-absorción y corriente máxima de la celda solar.<sup>24</sup>

### 1.2.1 Ventajas del silicio para su aplicación en celdas solares

A continuación, se mencionan algunas de las características que hacen al silicio el material más conveniente para la energía solar:

- El silicio conforma el 27% de la corteza de la tierra, es el segundo elemento más abundante después del oxígeno.

- Su gap es casi el óptimo de acuerdo con el espectro solar.
- El silicio es muy estable químicamente.
- Es un material no tóxico.
- Debido a la industria de electrónica, la producción y procesamiento de silicio ultra puro está muy desarrollado.
- El silicio monocristalino presenta una estructura molecular uniforme, ya que toda la estructura se crece de un mismo cristal, esta uniformidad es ideal para transferir electrones en forma eficiente a través del material lo cual es una gran cualidad en su aplicación en dispositivos.
- Es posible hacer homouniones que tienen la ventaja de no tener material de interfaz en la unión y entonces las pérdidas por estados de interfaz se pueden evitar.
- Una ventaja del silicio es que más altas eficiencias de celdas solares se obtienen con mayores niveles de concentración de luz, pero con ello al mismo tiempo se aumenta la temperatura de operación degradando el funcionamiento del sistema. En este problema el silicio con su conductividad térmica mayor tiene ventaja sobre el arseniuro de galio por ejemplo.<sup>18</sup>

### 1.2.2 *Técnicas de crecimiento de Silicio Cristalino*

Como se mencionó anteriormente en la energía solar es muy importante contemplar los costos y esto está directamente relacionado con la producción del material. Las técnicas más utilizadas para el crecimiento de silicio cristalino son las técnicas Czochralski y zona flotante.

#### **Técnica Czochralski**

La gran mayoría del silicio cultivado comercialmente es el silicio Czochralski debido a la mejor resistencia de las obleas al estrés térmico, la velocidad de producción, el bajo costo y la alta concentración de oxígeno que ofrece la posibilidad de absorción interna. Los cristales estándar industriales tienen un diámetro de 75 a 200 mm, típicamente una longitud de 1 m y una orientación <100>.

El extractor Czochralski se compone de tres componentes principales (Figura 1.7a):

1. Un horno, que incluye un crisol de sílice fundida, un susceptor de grafito, un mecanismo de rotación (en el sentido de las agujas del reloj), un elemento de calentamiento y una fuente de alimentación;
2. Un mecanismo de extracción de cristales, que incluye un soporte de semillas y un mecanismo de rotación (en sentido contrario a las agujas del reloj); y
3. Un control ambiental, que incluye una fuente de gas (como argón), un control de flujo y un sistema de escape.

El método de Czochralski comienza por la fusión del polisilicio de alta pureza (SGS) con dopantes adicionales según se requiera para la resistividad final en el crisol de cuarzo giratorio. Una semilla de silicio monocristalina se coloca en la superficie y se estira gradualmente hacia arriba mientras

se rota simultáneamente. Esto atrae el silicio fundido que se solidifica en un cristal continuo que se extiende desde la semilla. La temperatura y la velocidad de extracción se ajustan al primer cuello, el diámetro del cristal se reduce a varios milímetros, lo que elimina las dislocaciones generadas por el choque de contacto de la semilla / derretimiento, y luego para ensanchar el cristal hasta el diámetro completo.<sup>33</sup>

### Tecnica de Zona Flotante.

La producción tiene lugar al vacío o en una atmósfera gaseosa inerte. El proceso comienza con una varilla policristalina de alta pureza y un cristal semilla monocristalina que se mantienen cara a cara en una posición vertical y se rotan. Con un campo de radio frecuencia ambos se derriten parcialmente. La semilla se trae desde abajo para hacer contacto con la gota de masa fundida formada en la punta de la barra. Se lleva a cabo un proceso de estrechamiento para establecer un cristal libre de dislocación antes de permitir que el cuello aumente de diámetro para formar un estrechamiento y alcanzar el diámetro deseado para el crecimiento en estado estacionario. A medida que la zona fundida se mueve a lo largo de la varilla de polisilicio, el silicio fundido se solidifica en un solo cristal y, simultáneamente, el material se purifica.<sup>33</sup>

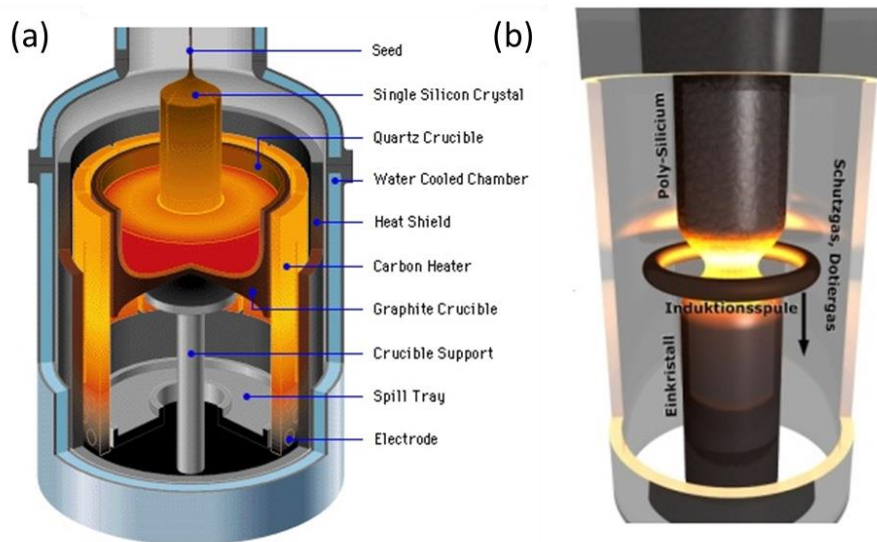


Figura 1.7 Configuración esquemática de un sistema de crecimiento (a) Czocharalski y (b) Zona Flotante.<sup>33</sup>

Después de más de 50 años de investigación y desarrollo, la eficiencia de celdas solares de silicio ya está cerca del límite teórico, los módulos producidos en masa están limitados por aspectos de reducción de costo, pero alcanzan 20% de eficiencia.<sup>21</sup>

## 1.3 Silicio Policristalino

Una alta eficiencia no es lo único importante al elegir el material de las celdas solares, y se debe tomar en cuenta la relación eficiencia-costo de producción. Es aquí donde surge el silicio policristalino como una opción que cumple ambos requerimientos.

A pesar del extenso uso y el crecimiento que el silicio policristalino está teniendo, sigue siendo un material poco entendido. El silicio policristalino difiere del silicio cristalino en que este está compuesto por muchos granos individuales de silicio cristalino de un tamaño promedio de entre  $1\mu\text{m}$  y  $1\text{mm}$  (Figura 1.8). El tamaño y la calidad de los granos determinan su efecto en el desempeño de la celda.

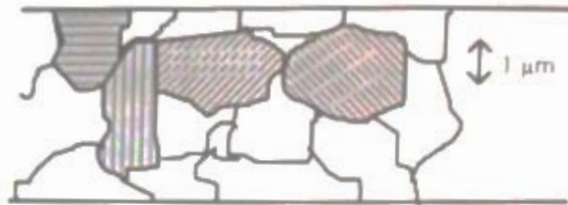


Figura 1.8 Granos y límites de grano en silicio policristalino.<sup>23</sup>

Como los granos son grandes en términos mecánico-cuánticos la estructura de bandas y por lo tanto el coeficiente de absorción son prácticamente iguales a en el silicio monocristalino, pero las propiedades de recombinación y de transporte son fuertemente afectadas por la presencia de las interfaces o bordes de grano.<sup>27</sup>

Para el silicio policristalino el bajo costo es una de sus principales ventajas, pero se tiene que pagar un precio y es que se encuentran concentraciones de impurezas y de defectos por las restricciones de producción de bajo costo. Las impurezas son incorporadas durante el crecimiento del cristal y la fabricación del dispositivo. Los procesos de segregación y precipitación originan una distribución inhomogénea de impurezas en el material y pueden ocurrir en cualquier etapa de la fabricación del dispositivo. Las impurezas de mayor importancia son superficies, límites de grano y otros defectos de red que son lugares preferenciales para la segregación y precipitación de impurezas. La interacción de impurezas con defectos de red afecta las propiedades del semiconductor en muchas maneras. Mapeos de la resistividad en silicio policristalino, medidas con la técnica de cuatro puntos demuestran que hay actividad eléctrica de los bordes de grano y que tienen un comportamiento no uniforme en el cristal.<sup>29</sup>

En este trabajo nuestro principal interés son los límites de grano y las diferencias que existen de grano a grano, por lo que nos enfocaremos más en estos defectos.

Las diferentes orientaciones de los granos cristalinos vecinos generan dislocaciones, átomos fuera de lugar, vacancias, distorsiones de los ángulos de enlace y distancias de los enlaces en las

interfaces (Figura 1.9). También existen impurezas externas que se acumulan en los bordes de grano.

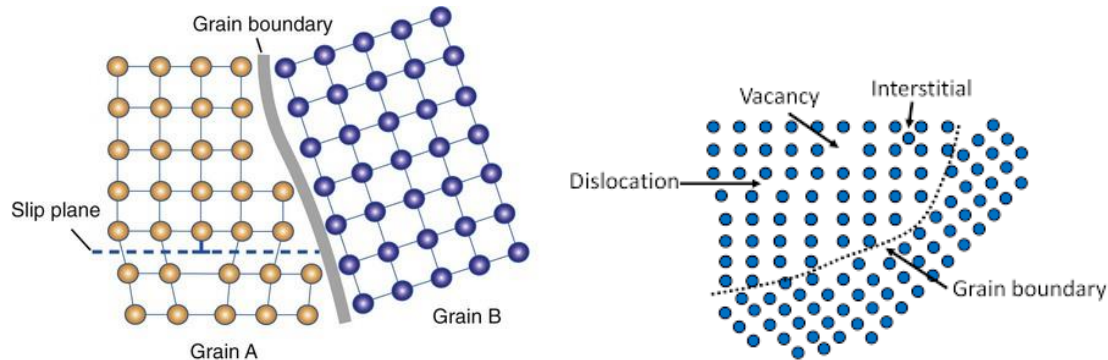


Figura 1.9 Defectos cristalinos en silicio policristalino y bordes de grano.<sup>30</sup>

Además de ser cristalográficamente imperfectos, los lingotes de silicio policristalino generalmente contienen una alta concentración de impurezas metálicas. Típicamente, tanto la densidad de defectos como la concentración de impurezas varían a lo largo de las dimensiones verticales y horizontales del lingote y también de lingote a lingote, haciendo que sea difícil separar su efecto respectivo sobre la recombinación volumétrica.<sup>31</sup>

Un ejemplo de lo anterior es el transporte de portadores minoritarios que se describe comúnmente por la longitud de difusión, pero en el silicio policristalino el término de longitud de difusión es un poco más complicado ya que más bien es la combinación de diferentes procesos de difusión y recombinación en las diferentes áreas del material.<sup>26</sup>

### 1.3.1 Efecto de los límites de grano en silicio Policristalino.

Para comprender un poco más por qué las propiedades eléctricas del material cambian por las imperfecciones presentes en el silicio policristalino, a continuación, se explicará el efecto de los bordes de grano en las bandas de energía del material.

Los bordes de grano expanden defectos por el material y esto genera estados de energía en medio de la banda prohibida (estados interbanda). Estos estados están espacialmente localizados y tienden a atrapar portadores. El comportamiento de los estados depende de su posición energética con respecto de las bandas del material, los estados que están cerca de la banda de conducción actúan como trampas de electrones y los que están cerca de la banda de valencia actúan como trampas de huecos. Los que se encuentran en el centro del gap pueden ser capaces de capturar ambos y también pueden actuar como centros de recombinación.

Como los estados en la interbanda son capaces de atrapar portadores afectan la distribución del potencial cerca de los bordes de grano. Por ejemplo, en un semiconductor tipo n los estados interbanda atrapan electrones, lo que da lugar a un plano fijo de cargas negativas en la interface y una capa de cargas positivas en cada lado de la zona de agotamiento del material tipo n. Las fuerzas

electrostáticas forman una barrera de potencial (Figura 1.10) que se opone a que continúe el flujo de migración de portadores mayoritarios. Por otro lado, los portadores minoritarios ven un pozo de potencial en el límite de grano y son jaladas hacia él, donde la probabilidad de recombinarse con un portador mayoritario atrapado en los estados interbanda es muy alta. El caso de un semiconductor tipo p sería muy similar con huecos atrapados en los estados interbanda. [27]

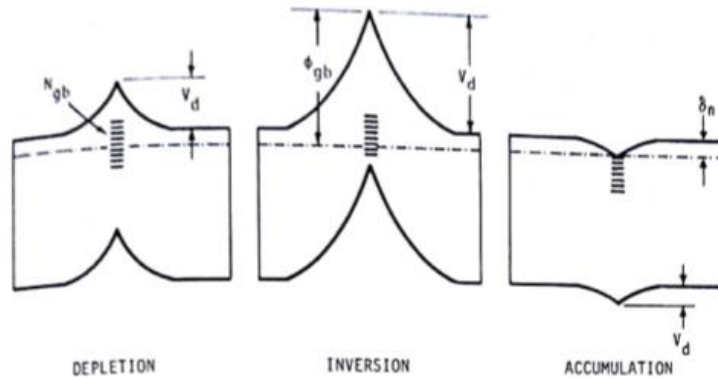


Figura 1.10 Tres tipos de barreras de potencial de bordes de grano donde  $\phi_{gb}$  es la altura de la barrera de potencial,  $N_{gb}$  es la densidad de estados interbanda y  $V_d$  es el potencial de difusión.<sup>28</sup>

La idea básica es que el borde de grano está cargado cuando los estados de la interbanda están ocupados y entonces representan un potencial de repulsión para los portadores mayoritarios, en el material se forma un espacio de carga de compensación simétrico al plano del borde de grano para un cristal dopado homogéneamente. La barrera de potencial resultante y la región de agotamiento en la vecindad del plano del borde son regiones de resistencias mayores (figura 1.11).<sup>29</sup>

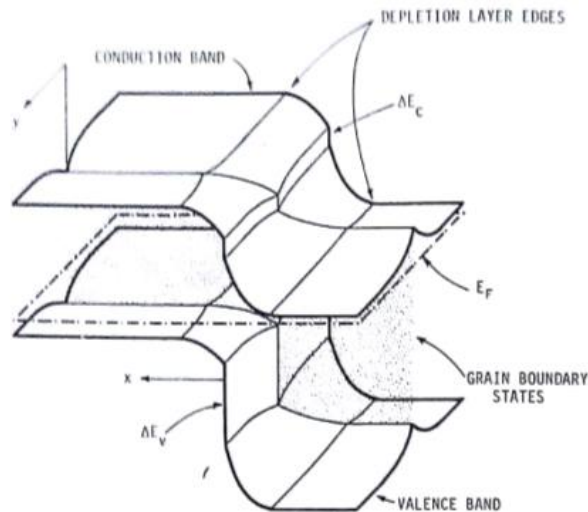


Figura 1.11 Diagrama de bandas bidimensional de una celda solar de heterounión con un borde de grano atravesando las capas de agotamiento. La región del borde de grano está agotada en ambas componentes p y n.<sup>28</sup>

Con la existencia de los estados interbanda no hay espacios en la banda prohibida libres de campo, entonces la energía de Fermi no está fija, y la posición de todos los niveles de energía en el cristal dependen de la distribución de los electrones y huecos en los bordes de grano. Una aproximación

sería tomar en cuenta cuasi niveles de fermi (figura 1.12), dependiendo de la distribución de los estados interbanda, lo cual puede ser justificado si los electrones y huecos en los diferentes estados electrónicos alcanzan un cuasi equilibrio termodinámico en un tiempo más corto que los cambios que ocurren en los diferentes granos.<sup>29</sup>

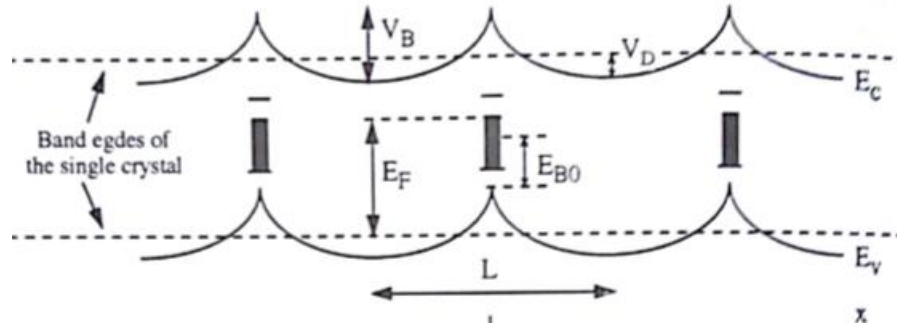


Figura 1.12 Estructura esquemática del diagrama de bandas de silicio policristalino con un arreglo de bordes de grano periódico, donde  $E_{B0}$  es el límite de ocupación de los límites de grano neutrales,  $V_B$  es la barrera de potencial y  $E_F$  la energía fermi.<sup>29</sup>

Sobre condiciones de oscuridad las barreras de los bordes de grano dominan la conductividad del material policristalino. La iluminación reduce la barrera de los límites de grano produciendo un incremento alto en la conductividad y a intensidades de iluminación solar el efecto de las barreras en la conductividad es despreciable en muchos casos. Bajo iluminación, el exceso de portadores minoritarios fotogenerados es jalado a los límites de grano por los campos de las zonas de agotamiento que los rodean, y como el suplemento de cargas mayoritarias en el máximo de las barreras de potencial es inicialmente baja, los portadores minoritarios son atrapados en los estados interbanda, generados en los bordes de grano, reduciendo la carga en esa zona bajando las barreras de potencial.<sup>28</sup>

Se ha puntualizado que en algunos materiales los arreglos de dislocaciones y estados interbanda en los límites de grano pueden inducir una reducción de la banda gap (figura 1.13), así como caminos de conducción paralelos a los bordes de grano. Estos bordes de grano pueden ser considerados como otros dispositivos de unión además de la unión del material como tal (dentro de los granos) con los mismos contactos óhmicos.<sup>28</sup>

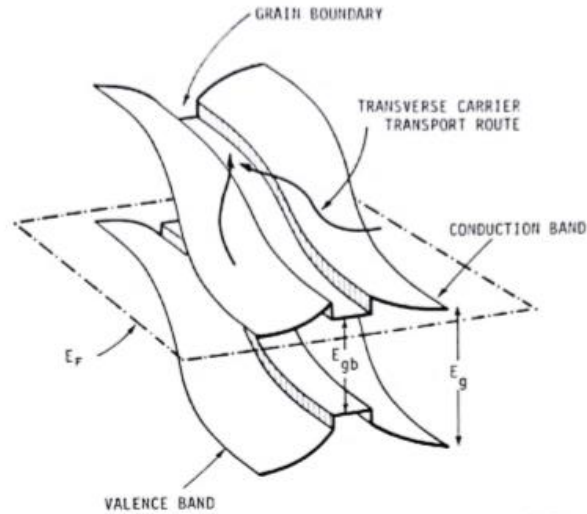


Figura 1.13 Reducción del Gap en un borde de grano.<sup>28</sup>

Una vez comprendido el efecto de los bordes de grano en las bandas del silicio, se mencionarán algunas de sus consecuencias sobre las propiedades del material.

Una de las características que se ven afectadas es el transporte de carga. El efecto de los bordes de grano en el transporte de carga depende de si se encuentran normales o paralelos a la dirección del flujo de corriente. En el primer caso, cuando la corriente fluye a través de un límite de grano las barreras de potencial dificultan el transporte de portadores mayoritarios limitando su movilidad, mientras que los pozos de potencial conducen los portadores minoritarios hacia centros de recombinación en los bordes de grano reduciendo su longitud de difusión y tiempo de vida. El grado de estos efectos depende del dopaje, la densidad de estados de interfase y de la densidad de carga fotogenerada.<sup>27</sup>

Otra propiedad afectada es la resistividad, que en un material policristalino es alta a bajos niveles de dopaje, cayendo muy rápido a niveles medios de dopaje hasta que finalmente es comparable con valores de material cristalino a altos valores de dopaje como se muestra en la figura 1.14.

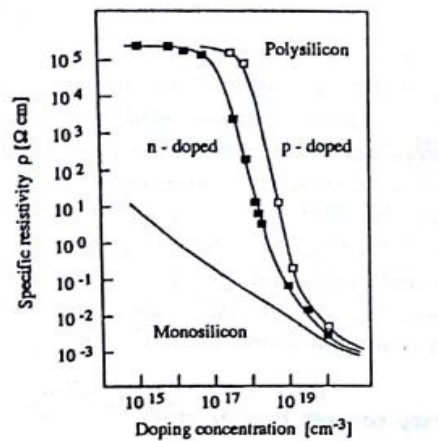


Figura 1.14 Resistividad vs Concentración de dopaje para silicio cristalino y policristalino, tipo p y tipo n.<sup>27</sup>



Por otro lado, dislocaciones, límites de grano e interfaces afectan el comportamiento de difusión de impurezas, ya que ofrecen un camino de difusión favorable a lo largo del defecto, lo cual mejora el coeficiente de difusión. Esto es muy importante ya que el control de los perfiles de difusión es esencial en las celdas solares.<sup>27</sup>

Las propiedades mencionadas anteriormente se ven también reflejadas en otras propiedades, por lo que podemos concluir que la existencia de límites de grano en el silicio altera muchas de las propiedades del material puro y con ello su comportamiento en la aplicación de un dispositivo. Sin embargo, es necesario comprender mejor cómo se comportan estos cambios en el material a lo largo de cada grano.

La distribución de impurezas y átomos de dopaje a lo largo de la dirección de crecimiento por segregación y la formación de los precipitados dependen del proceso de crecimiento y determinan la calidad final del cristal. La interacción de los diversos defectos es compleja y ciertamente no se entienden completamente. No obstante, hay un progreso constante en la comprensión de estos fenómenos.<sup>5</sup>

Las condiciones de crecimiento pueden tener un fuerte efecto sobre la calidad del material policristalino y puede haber diferencias significativas entre los lingotes cultivados con la misma técnica. Además, cada uno de los diferentes métodos utilizados para hacer crecer el material tiene sus propias peculiaridades.<sup>31</sup>

### 1.3.2 *Técnicas de crecimiento de silicio policristalino*

Las técnicas de crecimiento para silicio policristalino, dado que involucran la solidificación del material en un molde, tienen una alta reactividad del silicio fundido con casi cualquier material del que esté hecho dicho molde, por lo que la contaminación en el material puede ser muy alta.

#### **Técnica Bridgman-Stockbarger.**

El método (figura 1.15a) implica calentar el material policristalino por encima de su punto de fusión y enfriarlo lentamente desde un extremo de su contenedor, donde se encuentra un cristal semilla. Un único cristal con la misma orientación cristalográfica que el material semilla se cultiva en la semilla y se forma progresivamente a lo largo del contenedor. El proceso puede llevarse a cabo en una orientación horizontal o vertical, y generalmente involucra un crisol / ampolla giratoria para remover la masa fundida. La cristalización ocurre primero en las paredes del crisol, la ventaja es que como se solidifica primero en las paredes protege a la parte interior del silicio fundido de contaminación, el problema con esta técnica es que se presenta estrés térmico por la temperatura en el lingote que causa mayor densidad de dislocaciones y una distribución no uniforme de morfología y tamaño de granos.<sup>29</sup>

### Técnica Gradient-freeze.

En esta técnica el contenedor y el sistema de calentamiento están fijos y el perfil de temperatura se varia al reducir el calor en una forma controlada (figura 1.15b). La mayoría del calor es extraído de la parte superior e inferior de las superficies del lingote esto lleva a un perfil de temperatura uniforme sobre la sección transversal del mismo, y por lo tanto se tiene una mejor calidad del material e incluso se puede lograr un crecimiento de granos en columnas ordenadas. Se debe tener cuidado con la contaminación del material ya que las paredes del contenedor están a altas temperaturas por más tiempo en comparación con la técnica anterior.<sup>29</sup>

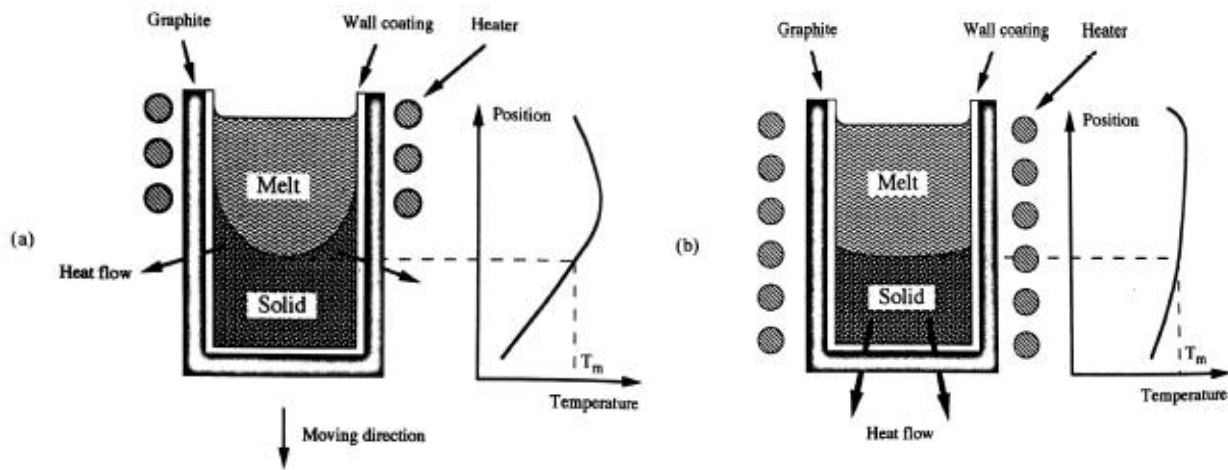


Figura 1.15 Representación esquemática del crecimiento de lingote de (a) técnica Bridgman-Stockbarger donde el crisol se mueve en un campo de temperatura fijo y (b) técnica gradient freeze en la que se logra la solidificación direccional mediante el control del suministro de energía eléctrica.<sup>29</sup>

También hay varias técnicas de crecimiento de silicio policristalino en listones. Se mencionan algunas de ellas a continuación.

### Técnica de Dendritic Web

La red dendrítica se cultiva directamente a partir de silicio fundido en un crisol sin dispositivo de modelado. Una semilla dendrítica se baja en una masa fundida súper enfriada (figura 1.16a), la semilla se extiende lateralmente para formar un botón. Cuando la semilla se retira, dos dendritas secundarias se propagan desde los extremos del botón en la masa fundida, formando un marco para apoyar la cinta de congelación. Las dendritas crecen el derretimiento que ha sido sobrealimentado por varios grados. El ancho de la cinta está controlado por la posición de las dos dendritas que soportan la película líquida. La velocidad de crecimiento está determinada por la tasa de eliminación del calor latente en la cinta y lo que es conducido al derretimiento a través del menisco. Típicamente las tasas de crecimiento son de 1 a 3 cm/min. La altura del menisco,  $h$ , lejos de la influencia de las dendritas se fija por la tensión superficial, ángulo de contacto del silicio líquido y densidad del líquido.<sup>34</sup>

### Técnica EFG

En esta técnica (figura 1.16b), la geometría de la cinta es controlada por un troquel ranurado a través del cual se alimenta el silicio a través de la acción capilar. Se baja un cristal de semilla hasta que entra en contacto con el líquido en el capilar, el líquido se extiende por la parte superior de la matriz a los bordes donde está atrapado por la tensión superficial, la semilla es retirada tirando del líquido hacia arriba mientras fluye más líquido hacia arriba a través del capilar, a medida que se retira la cinta, el líquido se congela en el cristal sólido. El dado y el crisol generalmente están hechos de grafito. El grosor del material laminar está fijado por el ancho de la superficie del troquel, la distancia entre la punta del troquel y nivel de fusión, la forma del menisco, la pérdida de calor de la hoja, y la tasa de atracción. La forma de la interfaz líquido-gas o menisco, que conecta el dado a la solidificación del listón, es descrito por Young-Laplace. Como con en la técnica de red dendrítica, la tasa de crecimiento está controlada por la forma en que el calor puede llevarse a cabo lejos de la interfaz.<sup>34</sup>

### Técnica string ribbon

En esta técnica, el crecimiento es directamente de un grupo de silicio derretido sin un dado. La posición de los bordes es mantenida por dos cadenas alimentadas a través del fondo del crisol que atraviesa el derretimiento para apoyar el menisco y la cinta (figura 1.16c). Al igual que con tela dendrítica, el grosor de la cinta está controlado por tensión superficial y pérdida de calor de la hoja.

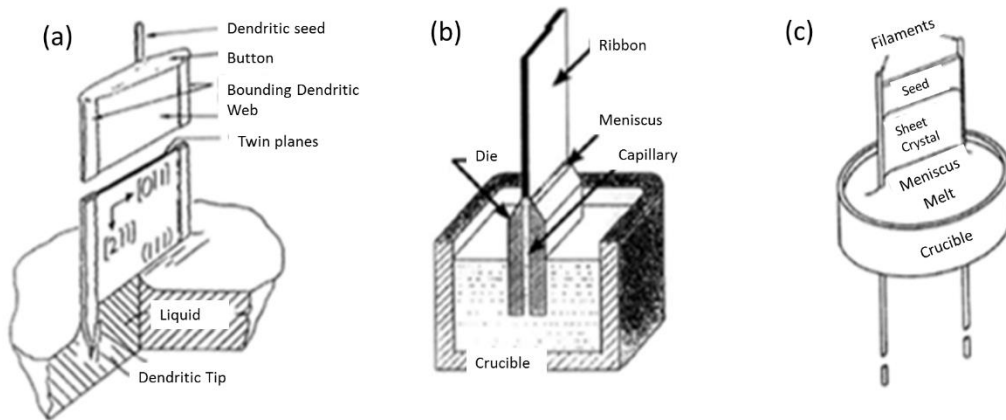


Figura 1.16 Esquema del sistema de crecimiento de (a) dendritic web, (b) EFG y (c) string ribbon.<sup>34</sup>

### 1.3.3 Ventajas del silicio policristalino para su aplicación en celdas solares.

Algunas de las características del silicio policristalino sobre el silicio cristalino y otros materiales son:

- Sus condiciones de crecimiento son mucho menos estrictas que las de silicio cristalino.
- Mantiene muchas de las propiedades del silicio cristalino.
- Requiere menos silicio puro el cual es muy costoso.
- El proceso de crecimiento es más barato que para el silicio cristalino.

- Promueve mejor eficiencia del uso de silicio como materia prima.
- Se puede depositar en sustratos más baratos.
- Debido a su forma de oblea rectangular, se acomoda mejor en los módulos aprovechando todo el espacio contrario a las obleas circulares de silicio cristalino. Por esta razón un panel de silicio policristalino puede tener una eficiencia muy cercana a la de uno de silicio cristalino ya que cuenta con más área activa.<sup>22</sup>
- En contraste con el silicio microcristalino, que al doparse se incrementa drásticamente la densidad de defectos, la calidad electrónica del silicio policristalino disminuye relativamente poco con el incremento de dopaje arriba de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>26</sup>

Entre el silicio mono y policristalino, el policristalino ha ganado mucho mercado en los últimos años ya que la eficiencia no está mucho más abajo que la del primero y en cambio el proceso de producción es mucho más simple y barato.

Algunos materiales de silicio policristalino han demostrado una calidad electrónica impresionante. Esta calidad respalda la viabilidad de las celdas mc-Si con una eficiencia superior al 20%. Sin embargo, el tamaño es importante y los dispositivos de laboratorio de alta eficiencia suelen ser muy pequeños en comparación con las celdas solares comerciales. Las técnicas de crecimiento de lingotes necesitan mejorarse para producir mc-Si con una calidad suficientemente uniforme para lograr un alto rendimiento en celdas solares de área grande.<sup>31</sup>

# 2

## Capítulo 2. Técnicas de caracterización óptica empleadas

En este capítulo se discuten las diferentes técnicas de caracterización óptica de materiales utilizadas en este trabajo, sus características, información que ofrecen y cualidades para el interés del análisis de los bordes de grano y granos del silicio policristalino.

## 2.1 Electroluminiscencia

El proceso de caracterización de celdas solares es extenso y requiere de la medición y cálculo de diferentes parámetros como por ejemplo la irradiancia y la densidad de corriente de corto circuito, en la vida industrial no resulta eficiente pasar por todo el proceso para poder calificar la calidad de las celdas, se propone entonces el uso de técnicas sencillas y rápidas para cumplir con esta necesidad.

La electroluminiscencia es una técnica que solo usa fotones y se basa en el mismo principio que un diodo emisor de luz (LED). Se alimenta corriente a una celda solar y la recombinación radiativa de los portadores provoca la emisión de luz. Resulta una técnica muy ventajosa, ya que evita el desgaste del dispositivo pues no hay contacto directo con la celda, además de que puede ser usada sin problemas para módulos de diferentes geometrías y para obtener mapeos de regiones de un mismo modulo. Este enfoque separa físicamente las regiones de absorción y emisión de la celda para eliminar la influencia de los portadores independientes de voltaje y el desafío de separar de la señal reflejada de la señal del emisor.<sup>35,38</sup>

El silicio es un semiconductor de brecha energética indirecta y por lo tanto su eficiencia de emisión luminiscente es muy pobre y se encuentra en la región infrarroja (IR) del espectro. Sin embargo, es lo suficientemente intensa para ser medida empleando detectores CCD. Dicha eficiencia, por otro lado, está directamente asociada con la presencia de defectos cristalinos que constituyen vías alternas para la recombinación de pares electrón-hueco sin la emisión de un fotón. La potencia máxima de la celda solar y la intensidad EL, muestran una relación lineal que predice el análisis cuantitativo de rendimiento de módulos fotovoltaicos, mediante el procesamiento de imágenes EL.

Por otro lado, las pruebas de rendimiento de los módulos PV con imágenes de electroluminiscencia (EL) han recibido un importante interés en los últimos años debido a que es una técnica rápida y espacialmente resuelta de detección de defectos tales como, detección de recombinación, pérdidas resistivas y ópticas de celdas PV, longitudes de difusión bajas, tiempos de vida de portadores, alta resistencia en serie y shunts, etc. En general, la intensidad de la imagen EL es el resultado de la emisión de luz como una consecuencia de una polarización directa de voltaje hacia el módulo PV. La correlación entre los diferentes parámetros de un módulo PV, el rendimiento del módulo y una intensidad de emisión EL ha sido previamente reportado por diferentes investigadores.<sup>36</sup>

El principio de EL se ilustra en la figura 2.1, en la que se muestra a una celda solar polarizada directamente, inyectando así portadores en la unión. Estos portadores luego se mueven a través del material hasta que se recombinan. La recombinación radiativa de los portadores emite energía en forma de electroluminiscencia que es captada más tarde con una cámara CCD. La intensidad de la señal EL está relacionada con las propiedades del material, como la velocidad de recombinación de la superficie y la recombinación debida a defectos, así como a los defectos extrínsecos inducidos durante la fabricación.<sup>39</sup>

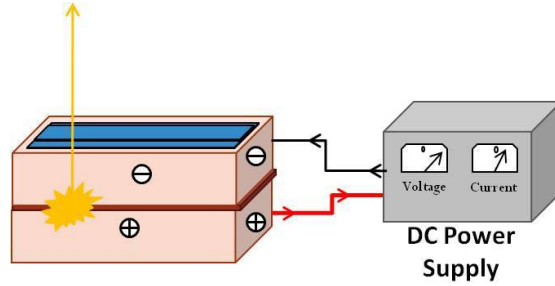


Figura 2.1 Principio de EL.<sup>39</sup>

La electroluminiscencia es entonces el resultado de la recombinación radiativa, y su intensidad se puede relacionar con las propiedades del material que afectan la recombinación. La tasa de recombinación está relacionada con el tiempo de vida del portador minoritario y su longitud de difusión. Para explicar la dependencia de la señal EL con respecto a las propiedades del material de la celda, se considera la distribución de portadores minoritarios (electrones) en la capa p de la unión p-n. El número de portadores minoritarios ( $n$ ) en la capa p de la celda puede expresarse en función de la distancia ( $x$ ) desde el borde de unión, donde  $L_e$  es la longitud de difusión efectiva y  $n_0$  es el número de portadores minoritarios en exceso en el borde de unión.

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right). \quad (2.1)$$

Se puede suponer que la longitud de difusión efectiva ( $L_e$ ) varía a lo largo de la superficie de la celda, pero es constante a lo largo de la profundidad desde la unión a la superficie. Por lo tanto, el número total de electrones,  $N$ , en la capa p se determina mediante la integración de la ecuación 2.1 sobre el grosor de la celda,  $W$ .

$$N = n_0 \int_0^W \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right) dx = n_0 L_e \left[1 - \exp\left(-\frac{W}{L_e}\right)\right]. \quad (2.2)$$

El término  $\exp\left(-\frac{W}{L_e}\right)$  es mucho más pequeño que 1 ( $W > L_e$ ), por lo que la expresión se puede reducir a la ecuación 2.3.

$$N = n_0 L_e. \quad (2.3)$$

La intensidad de la señal EL ( $I_l$ ) es proporcional al número de portadores minoritarios y a la longitud de difusión en un determinado nivel de inyección de portadores,  $n_0$ .

$$I_l \propto N \propto n_0 L_e. \quad (2.4)$$

Por lo tanto, la señal EL es proporcional a la densidad de corriente directa. A mayor densidad de corriente, la señal EL es más brillante, especialmente a lo largo de las barras colectoras y los contactos en los que la recombinación se produce con mayor frecuencia con densidades de corriente más altas.<sup>39</sup>

## 2.2 Termografía

La termografía infrarroja es una técnica instrumental en la que se obtiene la distribución de radiación térmica en una imagen.<sup>40</sup>

Esta técnica tiene las siguientes ventajas:

- Es una técnica no destructiva que mide la temperatura superficial y emisividad sin contacto directo con la instalación.
- Como técnica de diagnóstico o mantenimiento preventivo, permite el análisis y el control de procesos y materiales.
- El hecho de que proporciona información en tiempo real que puede ser almacenado digitalmente implica una gran flexibilidad en el estudio y monitoreo temporal de datos.

Las zonas con imperfecciones en el material representan vías de recombinación para los portadores, y al existir un mayor paso de corriente hay una elevación de temperatura en estas zonas, una imagen de distribución de calor nos da una idea de la altura de potencial en diferentes zonas de la celda, el cual se relaciona con la existencia de diferentes defectos y bordes de grano.

Las propiedades tales como la longitud de difusión y tiempo de vida de los portadores minoritarios dependen de los niveles de energía en el material que se ven afectados por la temperatura. Por lo tanto, un cambio en la temperatura afecta la recombinación en torno a defectos intrínsecos tales como defectos cristalográficos y límites de grano. Esta técnica también se puede usar para diferenciar los defectos intrínsecos y extrínsecos de las celdas ya que los defectos como las microgrietas no tienen dependencia de la temperatura.<sup>38</sup>

Entre las técnicas de monitoreo de condiciones existentes y métodos de prueba no destructivos hoy en día, la termografía infrarroja se considera una herramienta prometedora para rápida y confiable detección de fallas en celdas solares. La termografía infrarroja usa sensores infrarrojos para obtener imágenes o termogramas de objetos bajo inspección. Basado en la ley de radiación del cuerpo negro de Planck, todos los objetos emiten radiación infrarroja proporcional a sus temperaturas. Por ejemplo, una lámpara de estudio que está apagada emitirá radiación de baja potencia a longitudes de onda mayormente superiores a  $1\mu\text{m}$ , fuera del rango visible humano. Si la lámpara es encendida, la temperatura aumentará y se pondrá roja debido a las energías más altas emitidas. Si continúa aumentando de temperatura, la radiación puede cambiar de rojo a violeta y luego se ve la luz blanca. Es así como la radiación de un cuerpo se relaciona con su temperatura y con este principio tenemos a la termografía IR como una herramienta factible para determinar la temperatura de la superficie, así como cualquier anomalía en la tendencia de la temperatura de un cuerpo, o un módulo PV solar bajo inspección.<sup>41</sup>

Todos los materiales tienen la capacidad de absorber la radiación infrarroja aumentando su temperatura. Además, cualquier material con una temperatura superior al cero absoluto emite



energía infrarroja. Esta energía radiante es directamente proporcional a la cuarta potencia de la temperatura de la superficie del objeto (ley Stefan- Boltzmann) (Ec. 2.5).<sup>40</sup>

$$R_t = \varepsilon \sigma T^4, \quad (2.5)$$

donde  $R_t$  es la energía radiante del cuerpo,  $\varepsilon$  es la emisividad ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ),  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta del cuerpo. La emisividad se define como el cociente entre la radiación emitida por un cuerpo y la radiación emitida por un cuerpo negro (un cuerpo que absorbe toda la radiación incidente) a la misma temperatura. Aunque la emisividad se considera una constante característica de cada material, de hecho, es función de la longitud de onda, temperatura y ángulo de emisión. De la misma manera, la radiación emitida no es constante para todas las longitudes de onda. Su distribución espectral cumple la ley de Planck (Ec. 2.6).<sup>40</sup>

$$\frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} = \frac{2 \pi C \varepsilon(\lambda, T)}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1}. \quad (2.6)$$

Sin embargo, la radiación que llega al receptor no es solo la emitida si no también la radiación parásita compuesta de la radiación emitida por otros cuerpos y por las fuentes de luz cerca del receptor. Esta radiación parásita puede producir un aumento de las temperaturas. La medición también depende del ángulo de incidencia de la observación, aunque su influencia es nula con ángulos bajos.<sup>40</sup>

A medida que aumentan las temperaturas los paneles solares se vuelven menos eficientes y producen menos electricidad. Algunos defectos pueden hacer que la celda se quiebre o incluso producir una corriente inversa, lo que podría dañar a todo el panel solar. Las cámaras termográficas se pueden utilizar para detectar puntos calientes en los paneles a distancia, lo que hace que sea mucho más fácil encontrar defectos antes de que se conviertan en un problema mayor.

Usar esta técnica para rechazar paneles solares que son propensos a fallas mayores por la existencia de puntos con mayor temperatura es una medida muy ventajosa en comparación con la metodología actual para pruebas de calidad.

## 2.3 Espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS)

La espectroscopia RDS ha sido ampliamente reconocida como una herramienta poderosa para diagnóstico y sondeo de fenómenos tanto de superficie como de interfaz en semiconductores cúbicos. En particular, se ha utilizado para monitorear procesos de superficie en semiconductores (tanto orgánicos e inorgánicos), aunque el origen de las anisotropías reveladas en los espectros aun no es entendido por completo.<sup>42</sup>

Esta técnica mide la diferencia en la reflectancia para dos estados de polarización de luz incidente en la muestra y así proporciona información sobre la ruptura de la simetría cubica zinc-blenda en la superficie del semiconductor. Ya que para semiconductores de simetría zinc-blenda y diamante

la respuesta de RDS es normalmente isotrópica, cualquier anisotropía óptica observada debe ser por un cambio en la estructura o inducida por la superficie. El espectro RD tiene una magnitud mayor en energías de puntos críticos de la función dieléctrica y es similar con la derivada de la función dieléctrica. Lo cual sugiere que estados en la superficie son de menor importancia para el origen de estas características particulares en el espectro RD. Dejando la posibilidad de que la estructura en espectros RD sea debida a efectos inducidos por estrés, donde el estrés como fuerza conductora se origina en los procesos de crecimiento de silicio.<sup>43,44</sup>

Para la obtención de la señal RDS se realiza la medición de reflectancia para dos estados de polarización mutuamente ortogonales. La señal de RDS es obtenida calculando numéricamente la diferencia normalizada de reflectividad para las dos polarizaciones.

Los espectros RD comprenden componentes de diferentes orígenes físicos, tales como defectos lineales, campos eléctricos superficiales, defectos por reconstrucciones y más importante para nuestro interés en este trabajo, la existencia de estrés en el silicio que origina las resonancias de RD en los puntos críticos vía un efecto piezo-óptico.<sup>44,45</sup>

Se encuentran diversos trabajos donde se usa esta técnica para monitorear el orden de acomodo de los átomos en epitaxia metaestable de materiales, observando que la amplitud de la anisotropía decrecía al incrementar la transición en el cambio de estructura de zinc-blenda a diamante, con lo que podemos decir que la amplitud de las anisotropías de RD son un indicador de cambio de estructura en el cristal.<sup>46</sup>

Las transiciones  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  y  $E'0$  en silicio se localizan en el rango de energía de 3.0 a 3.8 eV y están casi degeneradas. A temperatura ambiente es difícil resolver estas transiciones. Sin embargo, en el espectro RD cada transición contribuye con una forma de línea diferente, lo que hace posible la identificación de contribución proveniente de cada una. Los cambios en el espectro en estas transiciones nos dan entonces los cambios en anisotropía del material, lo cual es el objetivo de esta técnica para este trabajo.<sup>42</sup>

Para lograr lo anterior y comparar los cambios en el espectro RD a lo largo de la superficie de la muestra de silicio policristalino utilizamos la espectroscopia de micro-reflectancia diferencial ( $\mu$ RDS). Esta espectroscopia mide los espectros RD provenientes de áreas específicas de la muestra obteniéndose así mapas topográficos de RD de su superficie. Esto se puede lograr usando un dispositivo de carga acoplada (CCD) en lugar de los espectrómetros más comunes basados en un fotomultiplicador o fotodiodo como detectores de luz. Mediante la preparación de la superficie del cristal es posible apreciar la distribución espacial de tensiones o estrés en el material a lo largo de la superficie. Puede obtenerse un mapa topográfico de esta distribución ajustando la amplitud del espectro RD de un píxel o grupo de píxeles del CCD. La diferencia entre macro-RD y micro-RD es que mientras macro-RD proporciona una media espacial de los campos de tensión, micro-RD mide el campo de tensión de un área específica de la superficie.<sup>42</sup>

## 2.4 Espectroscopia Raman

Durante la última década, la espectroscopia Raman ha madurado hasta convertirse en una de las técnicas más poderosas en la ciencia analítica debido a que no es invasiva, a su sensibilidad molecular, a su facilidad de implementación y al hecho de que, en contraste con la espectroscopia de absorción IR, la presencia de agua no afecta su aplicabilidad. Comúnmente es utilizada para la identificación de especies biológicas y químicas, también se ha aplicado a la investigación de las propiedades de las estructuras de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Los últimos desarrollos han fusionado la sensibilidad química y la especificidad de la dispersión Raman con la alta resolución espacial de la microscopía confocal para producir imágenes o mapeos de la información de una muestra.<sup>47,48</sup>

En general el proceso consiste en excitar con un láser la muestra obteniendo vibraciones en la red del material. El campo eléctrico incidente primario perturbará la distribución de carga electrónica en la molécula y por lo tanto inducirá un momento de dipolo incluso en el caso de un sistema molecular no polar. La suma de los momentos dipolares inducidos actúa como una polarización macroscópica, que representa la fuente de un campo eléctrico secundario irradiado por las moléculas. Este campo secundario representa la luz dispersada. Dentro de este marco bastante general y cualitativo está claro que todos los procesos de dispersión se originan a partir de la interacción de un campo electromagnético con el subsistema eléctrico de la muestra.<sup>47</sup>

La suma de los momentos dipolares responsables de la dispersión Raman, mencionados anteriormente, contiene tres términos de distintas frecuencias. El primero oscila a la misma frecuencia que la radiación incidente y por lo tanto será responsable de la luz dispersada en esta frecuencia, llamada dispersión elástica de Rayleigh. Este término no contiene ninguna información de los grados de libertad nuclear molecular. El segundo término oscila con la diferencia entre el láser y la frecuencia en modo normal molecular, la radiación emitida por el momento dipolar inducido se desplaza hacia el rojo con respecto a la frecuencia de excitación. Este término, que representa la dispersión de luz inelástica, contiene información sobre el sistema molecular y es la fuente de la dispersión de Stokes que es generalmente la que se presenta como el espectro Raman. Finalmente, la dependencia temporal del tercer término representa una fuente de radiación que es desplazada hacia el azul con respecto a la frecuencia del láser y es llamada dispersión anti-Stokes. Es idéntica a el espectro de Stokes pero tiene una intensidad fuertemente reducida debido al factor de Boltzmann que describe la población de los estados vibracionales térmicamente excitados.<sup>47</sup>

En Stokes-Raman la dispersión de fotones incidentes, junto con cambios inducidos por fonones en la polarizabilidad del sólido, causan que los fotones dispersados pierdan un cuánto de energía de red o fonón relativo con los fotones incidentes. La conservación de momento dicta que solo los fonones cerca del punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin están excitados en tales procesos. Del mismo modo, la conservación de la energía implica que la frecuencia de los fonones excitados está dada por:

$$\omega = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d'} \quad (2.7)$$

dónde  $\lambda_i$  y  $\lambda_d$  son la longitud de onda de radiación incidente y dispersada, respectivamente. La cantidad se llama dispersión Raman y es típicamente reportado en unidades de  $cm^{-1}$ . El espectro Raman, entonces, es una gráfica de la intensidad dispersada en función de la variación Raman y contiene información sobre las características físicas y químicas del sólido.<sup>49</sup>

La Figura 2.2 muestra la transición del nivel de energía en el proceso de dispersión Raman. La muestra está excitada por la luz incidente, lo que hace que los estados atómicos cambien desde el nivel de energía inicial baja hasta un estado de energía virtual de alta excitación.<sup>49</sup>

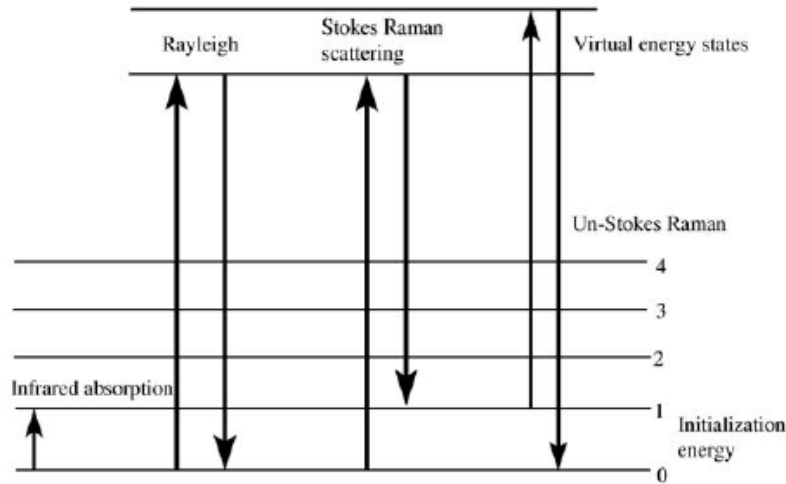


Figura 2.2 Esquema de la transición de energía en la dispersión Raman.<sup>50</sup>

La espectroscopia  $\mu$ -Raman se utiliza recientemente en la física del estado sólido ya que proporciona valiosa información sobre calidad cristalina de semiconductores. Sin embargo, no ha sido hasta hace poco que está ganando importancia para la caracterización de la energía solar, debido a su capacidad para mapear las tensiones residuales locales, que son críticas para la estabilidad mecánica, especialmente en vista de la reducción del espesor de la oblea de silicio.<sup>51,53</sup>

Las intensidades Raman en mediciones de silicio policristalino dependen de la dirección de polarización de la luz incidente y las orientaciones de grano cristalográfico. Esta dependencia de intensidad se utiliza para determinar las orientaciones cristalográficas del grano.

El objetivo de analizar los niveles de deformación alrededor de estos defectos por micro-espectroscopia Raman, es obtener una imagen más general de la correlación entre el estrés residual y la actividad eléctrica de los defectos cristalinos extendidos. Existen trabajos donde se muestra que los mayores niveles de estrés se observan alrededor de los defectos intra-grano, asociado con líneas de dislocación, en lugar de alrededor de los límites de grano.<sup>52,53</sup>

# 3

## Capítulo 3. Desarrollo experimental y método de análisis de resultados

En este capítulo se describen los detalles técnicos para realizar las mediciones de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas, así como la preparación de la muestra y la forma en la que se realizó el análisis de la información entregada por dichas técnicas.

### 3.1 Mediciones de Electroluminiscencia y Termografía a celdas de silicio policristalino

Para llevar a cabo estas mediciones se utilizaron celdas de silicio policristalino desnudas de una dimensión promedio de 5cm x 3cm y se les aplico un voltaje de 2V y una corriente de 2.5 A durante la toma de imágenes, tanto de electroluminiscencia como de termografía.

Para observar su electroluminiscencia, se utilizó una cámara CCD a incidencia normal y el programa *uEye* para el control de captura de imágenes, el arreglo experimental se muestra en la figura 3.1.

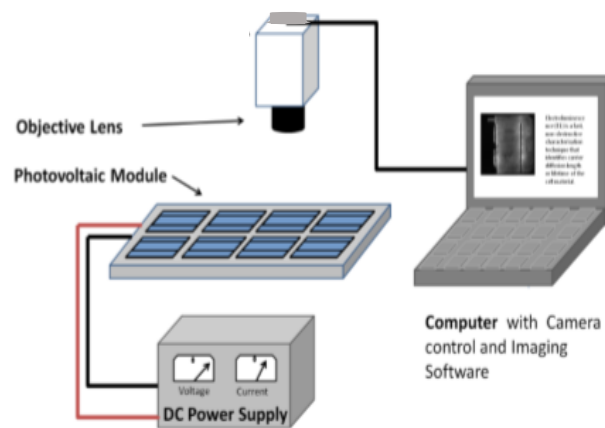


Figura 3.1 Arreglo Experimental Electroluminiscencia.<sup>39</sup>

Adicionalmente se realizaron mediciones del espectro de emisión de las celdas en diferentes regiones, con la ayuda de un espectrómetro.

En cuanto a las imágenes de termografía, se usó una cámara térmica modelo FLIR-E63900, igualmente a incidencia normal (figura 3.2).

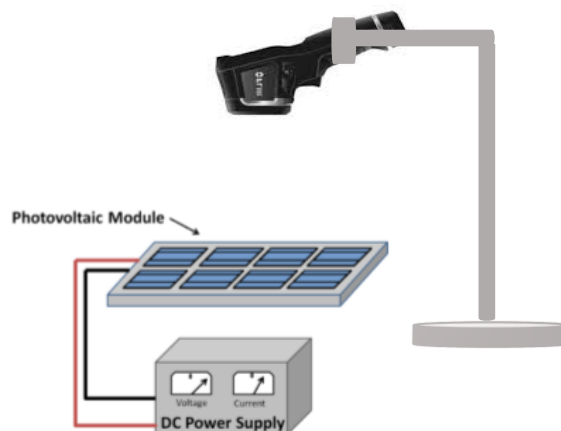


Figura 3.2 Arreglo Experimental Termografía.

## 3.2 Procesamiento de imágenes de Electroluminiscencia y Termografía

Para tener una imagen de electroluminiscencia más confiable se promediaron 300 imágenes de la misma celda. Además, se procesó la imagen para poder observar en una escala de colores los cambios de emisión a través de las regiones de la celda (figura 3.3). Lo anterior se ejecutó con un programa realizado en Mathematica.

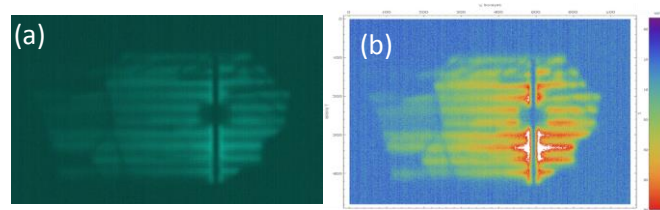


Figura 3.3 Imagen de la emisión (EL) (a) antes y (b) después del procesamiento de la imagen.

El objetivo de esta parte del trabajo fue el de comparar la información entregada por EL y termografía. Para poder realizar lo anterior se tomaron imágenes en ambas técnicas de la misma celda, con las mismas características de alimentación y se realizó un programa en Mathematica para poder obtener los perfiles de intensidad a lo largo de la misma línea de pixeles en cada una de las imágenes obtenida por cada técnica. En la figura 3.4b y c, podemos observar un ejemplo del perfil de termografía de una línea de pixeles verticales y una de pixeles horizontales en la celda, las cuales se tomaron a lo largo de las líneas punteadas señaladas con las flechas en la imagen de termografía (figura 3.4a).

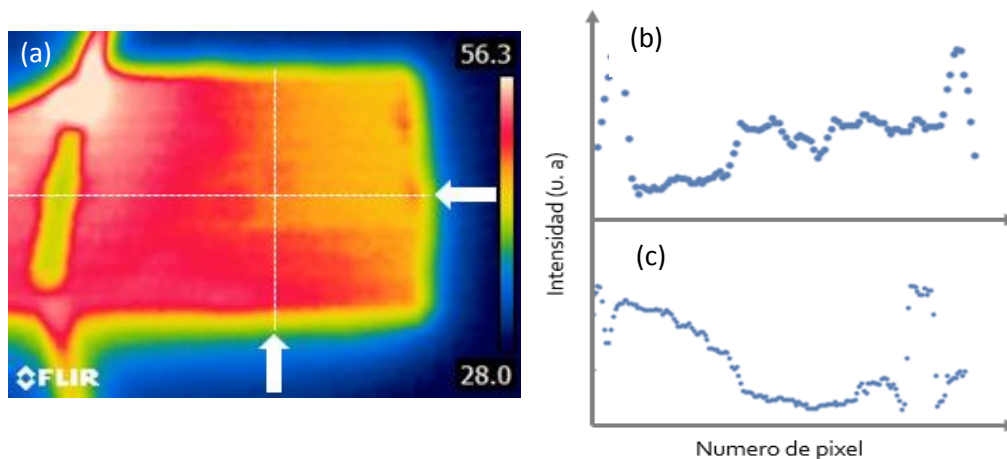


Figura 3.4 (a) Imagen de Termografía, (b) y (c) perfil de intensidad térmica de una línea de pixeles vertical y horizontal respectivamente, mostradas con líneas punteadas en (a).

### 3.3 Preparación de la muestra (ataque químico)

Para las mediciones de espectroscopia de reflectancia diferencial y espectroscopia Raman, se utilizaron obleas de silicio policristalino y cristalino que son opacas. Y como la herramienta para dichas mediciones es luz reflejada, se requirió darles a las obleas un acabado espejo, para lo cual se utilizó una solución de  $HF$ ,  $HNO_3$  y  $HC_2H_3O_2$ . Se realizaron distintas pruebas variando la relación entre los ácidos empleados y el tiempo de exposición entre la muestra y la solución, basándonos en la figura 3.5a.

La superficie se analizó con un microscopio metalográfico. En la figura 3.5 se muestra el resultado obtenido en el primer intento (figura 3.5b) y el resultado proporcionado por el ataque final (figura 3.5c), el cual consistió en  $HF$ ,  $HNO_3$  y  $HC_2H_3O_2$  a una razón de 30:60:10 con un tiempo de exposición de 52 segundos ininterrumpidos. Posteriormente la muestra se limpió con agua desionizada y se secó con gas nitrógeno.

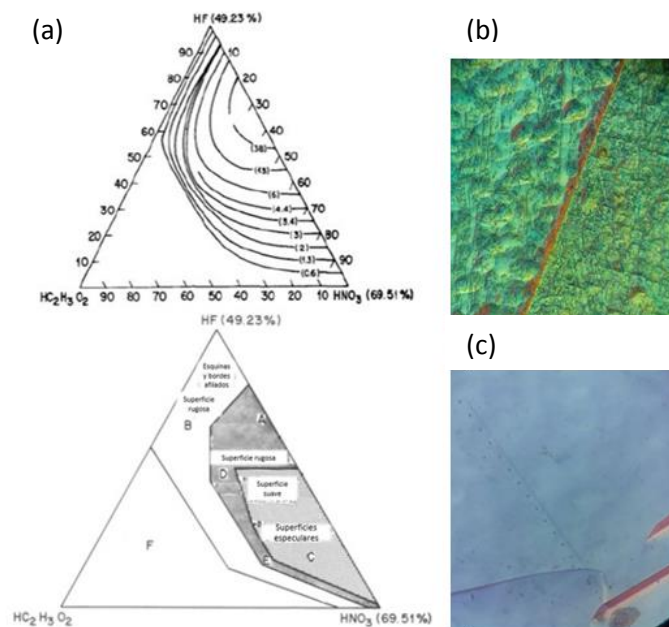


Figura 3.5 (a) Relación y efectos de los ácidos utilizados para el ataque químico.<sup>54</sup> (b) superficie primer intento y (c) superficie ataque final.



## 3.4 Mediciones de Espectroscopia de Reflectancia Diferencial

El sistema utilizado para medir  $\mu$ RDS es el que se muestra en la figura 3.5. Como fuente de luz se utilizó una lampara de Xenon (75W). La luz de esta lampara es enfocada y dirigida por los espejos esféricos M1 Y M2 hacia el monocromador con una abertura de entrada de 1.25mm. A la salida del monocromador, los espejos esféricos M3 Y M4 dirigen el haz de luz hacia un prisma polarizador Rochon, después hacia un modulador fotoelástico (PEM) (Hinds Instruments modelo PEM-90) operando con un retardo de  $\lambda/2$  en todo el rango de longitud de onda y finalmente llega a la superficie de la muestra con un área de spot de  $\sim 0.5\text{mm} \times 0.2\text{mm}$  y un ángulo de incidencia de  $\sim 9^\circ$ . Al ser reflejado el haz de luz se enfoca con una lente de cuarzo en el área de la cámara CCD, de marca Princeton Instruments, modelo Versarray con resolución de  $512 \times 512$  pixeles. El controlador del CCD (ST-133A) está equipado con un convertidor análogo-digital (A/D) de 16bit. El sistema tiene una resolución espacial de  $\sim 6 \mu\text{m}$  por pixel y un rango espectral de 1.1 eV a 5.5 eV.

El prisma rochon está orientado con  $+45^\circ$ . Debido a que nuestra muestra es silicio policristalino y los granos en su interior no tienen la misma dirección cristalográfica, no es posible definir una orientación cristalina de la muestra.

Como se mencionó en el capítulo anterior, nuestra señal de  $\mu$ RDS es la diferencia de dos mediciones con diferentes estados de polarización. Es aquí donde entra el PEM para modular el estado de polarización de la luz. Cuando el PEM está prendido, la fase de la componente de polarización perpendicular al plano de incidencia cambia de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  a una frecuencia de 50 kHz. Tomando en cuenta que el tiempo de exposición de la CCD es mucho mayor que la frecuencia de cambio del PEM, cuando el PEM está prendido podemos decir que la muestra está siendo iluminada por luz no polarizada. Así, nuestros dos estados de polarización a restar serian: el de luz no polarizada (PEM prendido) y luz polarizada con el prisma rochon (PEM apagado).

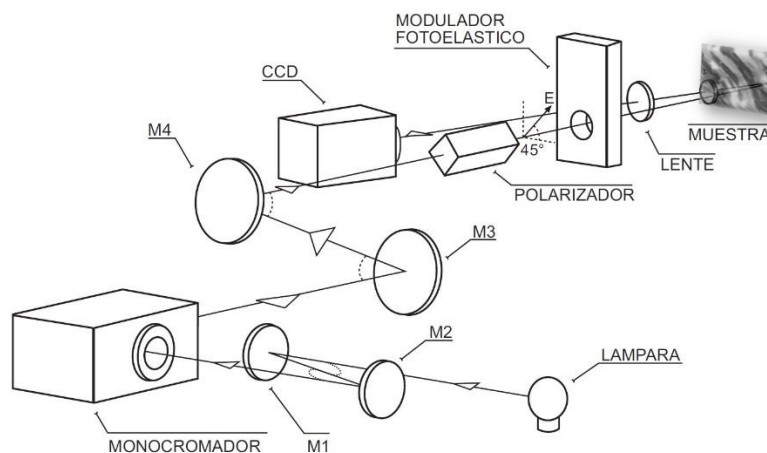


Figura 3.6 Sistema  $\mu$ RDS.<sup>45</sup>

Las mediciones se realizaron en un rango de 2eV a 4eV, ya que la transición de silicio de nuestro interés se encuentra en 3.3eV, con un tiempo de exposición de la CCD de 0.5 s. Para eliminar ruido se tomaron 25 acumulaciones en cada longitud de onda con el fin de obtener un promedio. Además, se tomaron mediciones con rotación de la muestra con la finalidad de analizar efectos de polarización de la luz incidente.

Al final de la medición se utiliza un promedio en la extracción de datos para agilizar el procesamiento de éstos. Cada pixel final es un promedio de 16 (4x4) pixeles de la matriz original de 512 x 512, por lo que el resultado de la medición es una matriz de 128 x 128 que contiene para cada longitud de onda los espectros de reflectancia diferencial correspondientes al barrido espacial.

### 3.5 Método de análisis de resultados de $\mu$ RDS

La medición de  $\mu$ RDS nos entrega una matriz de 16,384 espectros por el barrido espacial y espectral, por lo que se requiere una forma eficiente para analizar y visualizar la información de todos los espectros. El objetivo de este trabajo es observar como las propiedades ópticas y eléctricas del silicio policristalino varían de grano a grano, en bordes de grano y en toda la superficie en general.

En cuanto a  $\mu$ RDS podemos observar los cambios de estructura o presencia de estrés y defectos por un cambio en la amplitud y forma de línea del espectro RD. Para poder cuantificar estos cambios se ajustaron los espectros RD con la parte real de una función lorentziana (ecuación 3.1) y con los parámetros de ajuste se obtuvieron mapeos de las anisotropías encontradas.

$$F(x) = Re \left[ \frac{A e^{i\theta}}{2(x-x_c) - (i\Gamma)} \right] \quad (3.1)$$

El proceso para la obtención de mapeos de anisotropía fue el siguiente:

1. Primero se elige un espectro base de entre los 16,384 obtenidos del experimento. En la figura 3.7 podemos ver algunos de estos espectros y las variaciones que existen entre ellos. En seguida, se elige la región espectral que se va a ajustar. En nuestro caso usaremos la región del espectro que contiene la transición de silicio en 3.3eV (marcada en la figura 3.7). Se hace notar, no obstante, que se observó que los mapeos de una misma medición son muy similares incluso si provienen de regiones de ajuste distintas, lo cual nos dice que, aunque en la transición es más marcada hay estructura en todo el espectro.

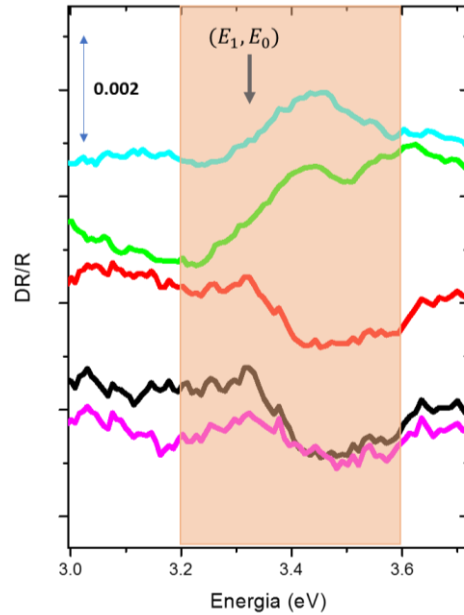


Figura 3.7 Espectros de Reflectancia Diferencial de diferentes pixeles (diferentes regiones).

2. Una vez que se tiene el espectro base y la región a ajustar, se hace el ajuste con la ecuación 3.1 y con un programa en Mathematica. Los parámetros de ajuste son  $A$ ,  $\Theta$ ,  $\Gamma$  y  $X_c$ . En la figura 3.8 se muestran el espectro base y el ajuste obtenido.

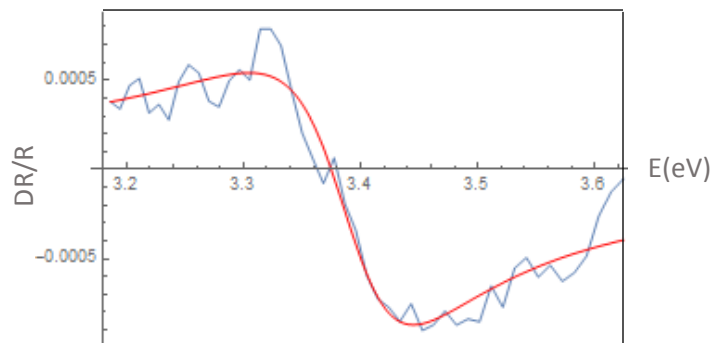


Figura 3.8 Espectro base de RD en la región de ajuste (azul) y ajuste (rojo).

3. El ajuste del espectro base es el que nos servirá para comparar con todos los demás espectros. Lo que se hace es ajustar con un solo parámetro, ya sea amplitud ( $A$ ) o fase ( $\Theta$ ), a cada uno de los espectros, utilizando para los demás parámetros de la función los encontrados en el ajuste del espectro base. De este modo, lo que estaría representando el mapeo es el cambio en el parámetro seleccionado en comparación con el espectro base. En la figura 3.9 tenemos un mapeo obtenido ajustando la amplitud del espectro base. En dicha figura se muestran los espectros y ajustes de diferentes puntos, con lo que podemos confirmar que el proceso de obtención del mapeo se está ejecutando apropiadamente.

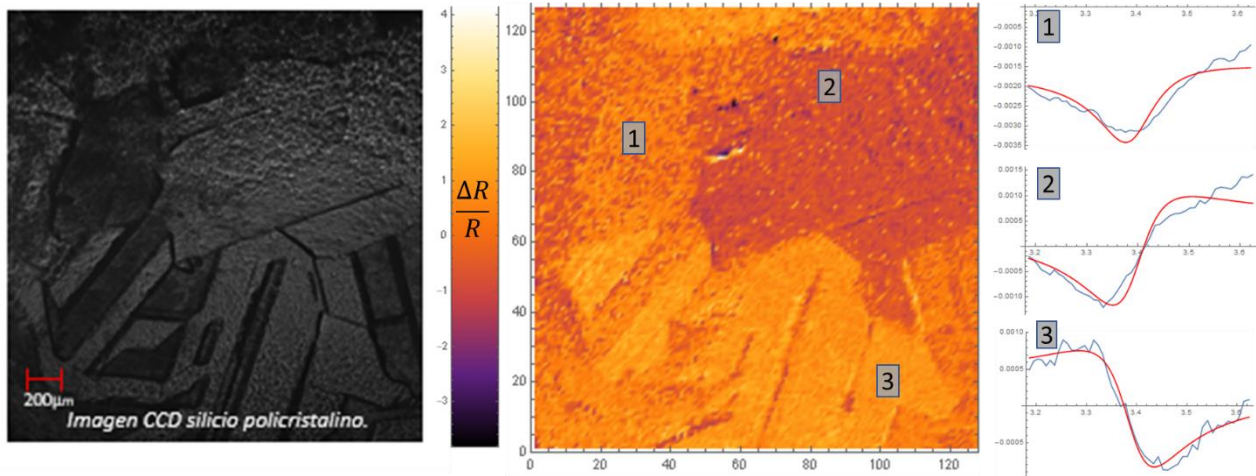


Figura 3.9 Imagen óptica de silicio policristalino, mapeo de Anisotropías RD (variación de amplitudes) y ejemplos del ajuste usado en diferentes regiones para obtener el mapa.

### 3.6 Mediciones y método de análisis de resultados de Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se utilizó también para obtener mapeos espaciales de anisotropía. Las mediciones se llevaron a cabo con un microscopio confocal Raman Alpha300 de WITec (Figura 3.10) usando un láser HeNe (633nm) como fuente de excitación, con una rejilla de difracción (1800 líneas/mm) con centro espectral en  $520 \text{ cm}^{-1}$ , que es donde aparece el pico de resonancia Raman del silicio. Se empleó un objetivo de microscopio de 100x y para el control de la adquisición de datos se usó el programa control FOUR.

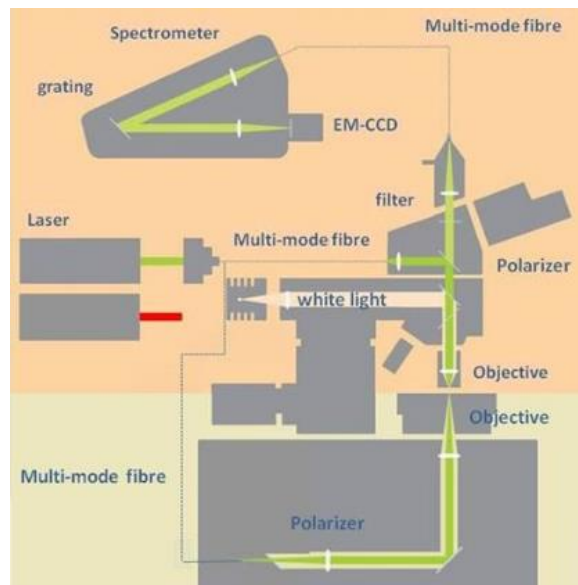


Figura 3.10 Microscopio confocal Raman Alpha300.<sup>55</sup>

La muestra se montó en el microscopio en una base x-y motorizada, lo que hace posible obtener mapeos espaciales de tensión y orientación. También se realizaron mediciones de una misma región con diferentes rotaciones para ver el efecto de polarización.

En cuanto a el análisis de los resultados, se utilizó el programa Project FOUR de WITec, para obtener un mapeo de la matriz de espectros Raman, la cual se va llenando al hacer el barrido espacial con la base x-y. El programa de análisis cuenta con filtros para evaluar una cierta región de cada espectro en la región espacial elegida. Los filtros usados en este trabajo para obtener mapeos son los siguientes:

- Filtro de intensidad integrado (filtro de suma): Es una medida típica de la dispersión del material que se está midiendo.
- Ancho de pico (FWHM): Es una medida de la cristalinidad y la orientación estructural relativa a la dirección de polarización del láser. Además, el ensanchamiento de la señal no homogéneo puede ocurrir, por ejemplo, en muestras bajo estrés.
- Posición de pico (posición del centro de masa): Es una medida para la tensión dentro de un material.<sup>56</sup>

En la figura 3.11 podemos ver el mapeo obtenido con el filtro de posición de pico (figura 3.11c), de la región del recuadro rojo en la imagen óptica (figura 3.11a). En la figura 3.11b se indica la región del espectro seleccionada para usar el filtro y en la figura 3.11d observamos los picos de las diferentes regiones marcadas en el mapeo, de donde podemos corroborar que el corrimiento existe.

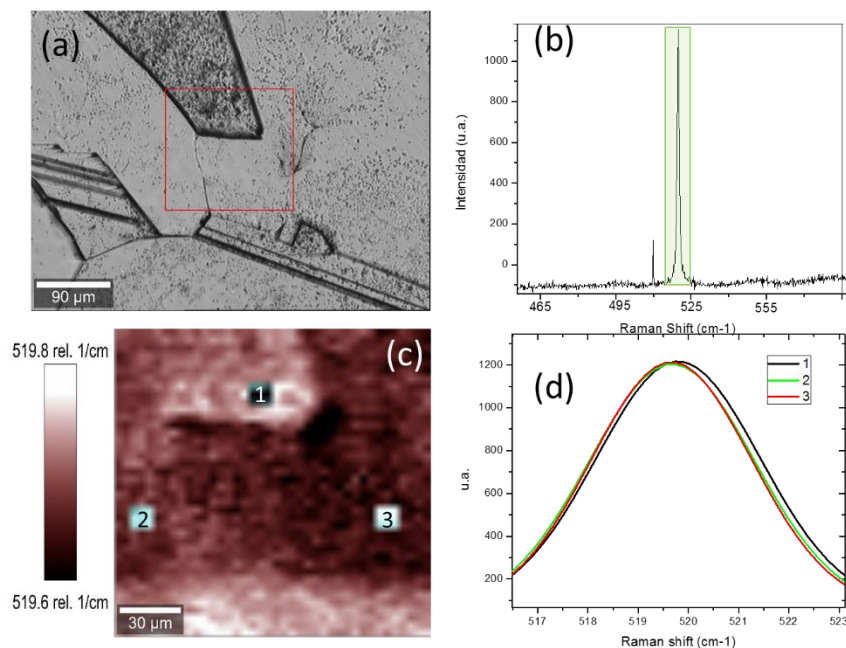


Figura 3.11 (a) Imagen óptica oblea de silicio policristalino, (b) espectro Raman con pico característico de silicio, (c) mapeo obtenido con el filtro de posición de pico y (d) pico Raman de 3 regiones diferentes para apreciar el corrimiento y confirmar la información del mapeo.

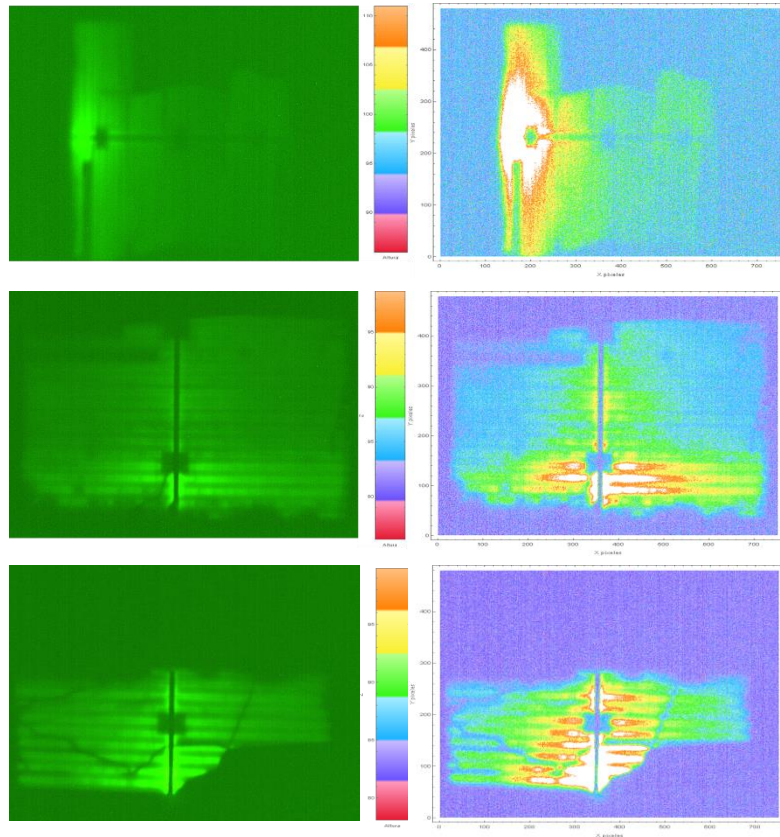
# 4

## Capítulo 4. Resultados y discusión.

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos con cada una de las técnicas de caracterización discutidas en el capítulo anterior, además de las relaciones existentes entre la información proporcionada por cada una de ellas.

## 4.1 Resultados de Electroluminiscencia

En la figura 4.1 podemos ver diferentes imágenes obtenidas con la cámara CCD de diferentes celdas de silicio policristalino junto con sus mapeos que nos permiten ver con mayor claridad la distribución de luminiscencia. Es evidente la existencia de defectos en la emisión e incluso de fracturas a lo largo de las celdas.



*Figura 4.1 Imágenes CCD de electroluminiscencia a celdas de silicio policristalino (izquierda) y mapeos de emisión obtenidos con Mathematica (derecha).*

En el primer capítulo se mencionó que los defectos o los bordes de grano en las celdas solares podrían causar cambios en la energía del gap, lo cual se vería reflejado en su longitud de emisión electroluminiscente. En la figura 4.2a podemos ver la imagen de la CCD de una celda que no presenta muchos defectos, por lo que muestra una emisión uniforme. En la figura 4.2b podemos ver los espectros de emisión de las regiones mostradas en la figura 4.2a, además del espectro promedio de toda la celda. En la gráfica no se aprecia mucho cambio entre los espectros ni en su intensidad ni en la energía del máximo de emisión.

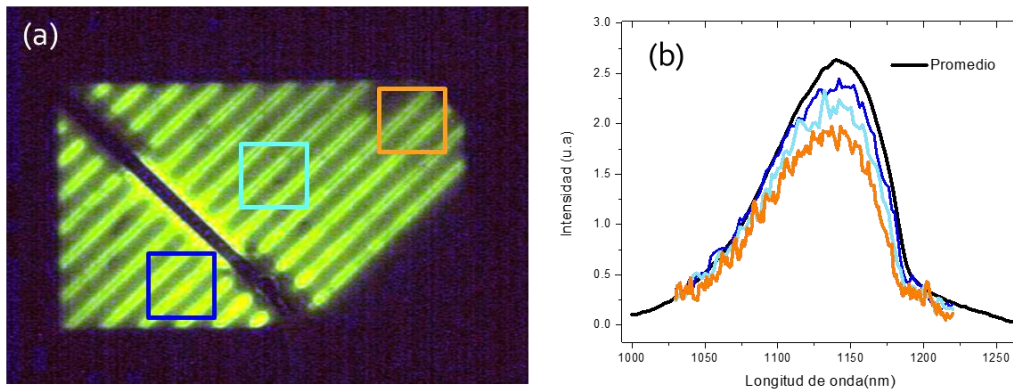


Figura 4.2 (a) imagen de electroluminiscencia CCD y (b) espectros de emisión de las regiones marcadas.

En contraste con la anterior, la figura 4.3a muestra la electroluminiscencia de una celda con diversas zonas con baja o nula emisión. En la figura 4.3b podemos ver los correspondientes espectros y como, en contraste con la celda anterior, ésta muestra diferencias fuertes en amplitud, además de cambios en el ancho de pico, lo que es más apreciable en la figura 4.3c, donde podemos ver el espectro de la zona verde oscuro (X3) que es una zona sin emisión, comparada con la verde claro que es una zona con emisión.

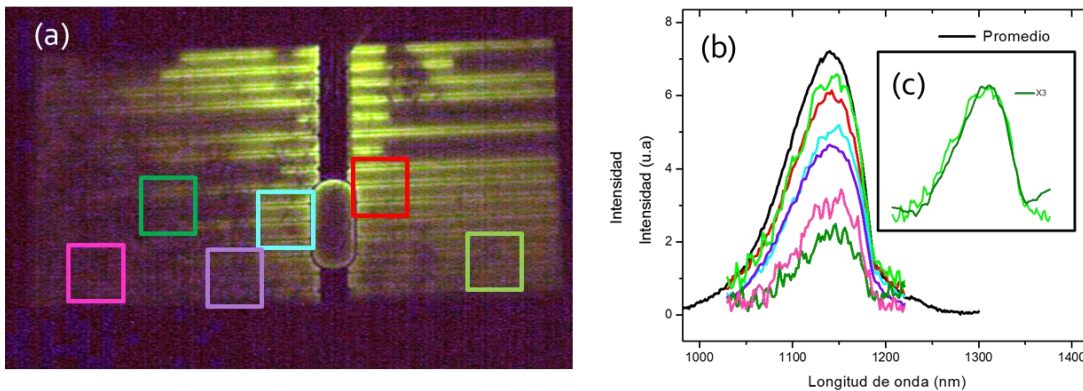


Figura 4.3 (a) Imagen de electroluminiscencia CCD, (b) espectros de emisión de las regiones marcadas y (c) corrimiento espectral.



## 4.2 Resultados Termografía

En la figura 4.4 podemos ver una recopilación de algunas imágenes obtenidas con la cámara infrarroja. Podemos ver que, como esperábamos, la distribución de calor en la celda no es uniforme y existen zonas donde hay cambios abruptos de temperatura (encerrados con círculos blancos), además de pequeños detalles (señalados con flechas azules) que son muy contrastantes con la periferia. Esto último es interesante ya que no podría ser debido a la distribución por la cercanía a los contactos, donde se observan problemas de calentamiento por la resistencia del material y la inyección de corriente en esa zona.

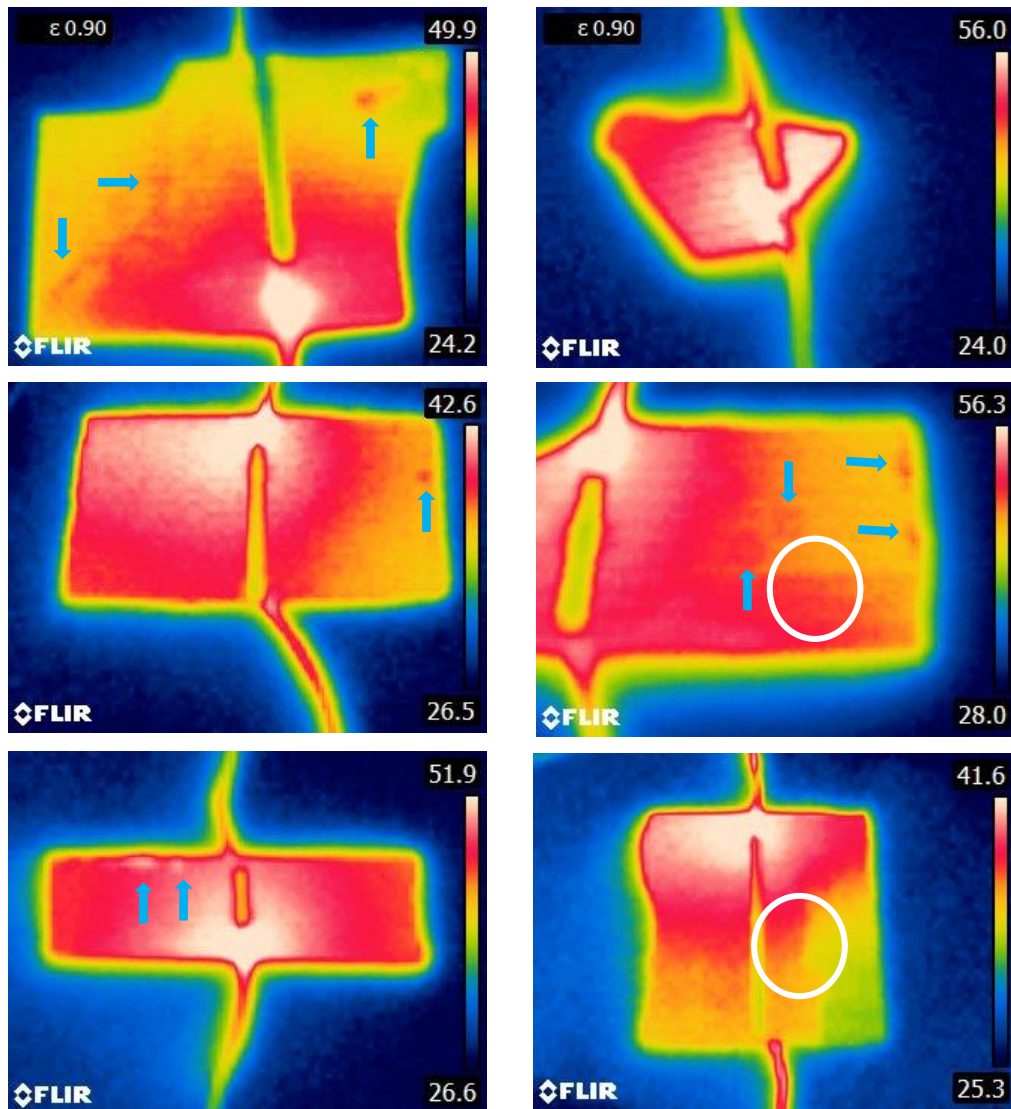


Figura 4.4 Imágenes de distribución de calor de diferentes celdas de silicio policristalino.

## 4.3 Relación entre Termografía y Electroluminiscencia

Se encontró una relación inversa entre la intensidad de la electroluminiscencia y la temperatura de la celda en un área dada. Esto se explica cómo sigue. En las zonas en donde tenemos defectos cristalinos, estos funcionan como trampas profundas y por tanto un incremento en la recombinación no radiativa de portadores minoritarios. Al mismo tiempo, las trampas profundas incrementan el paso de corriente a través de la unión p-n por lo que existen una mayor generación de calor.

En la figura 4.5a tenemos el mapeo de electroluminiscencia donde se pueden notar claramente zonas donde no hay emisión o ésta es muy baja. En la figura 4.5b tenemos una imagen de termografía donde podemos ver la misma área en blanco mostrada también en la figura 4.5a. La relación inversa entre intensidad electroluminiscente y generación de calor es evidente. En la figura 4.5b se muestra en rojo, uno de los puntos altos de la escala de termografía, la zona que no muestra luminiscencia en la figura 4.5a. Del mismo modo podemos observar en la figura 4.5c la referida relación inversa en la zona blanca y azul.

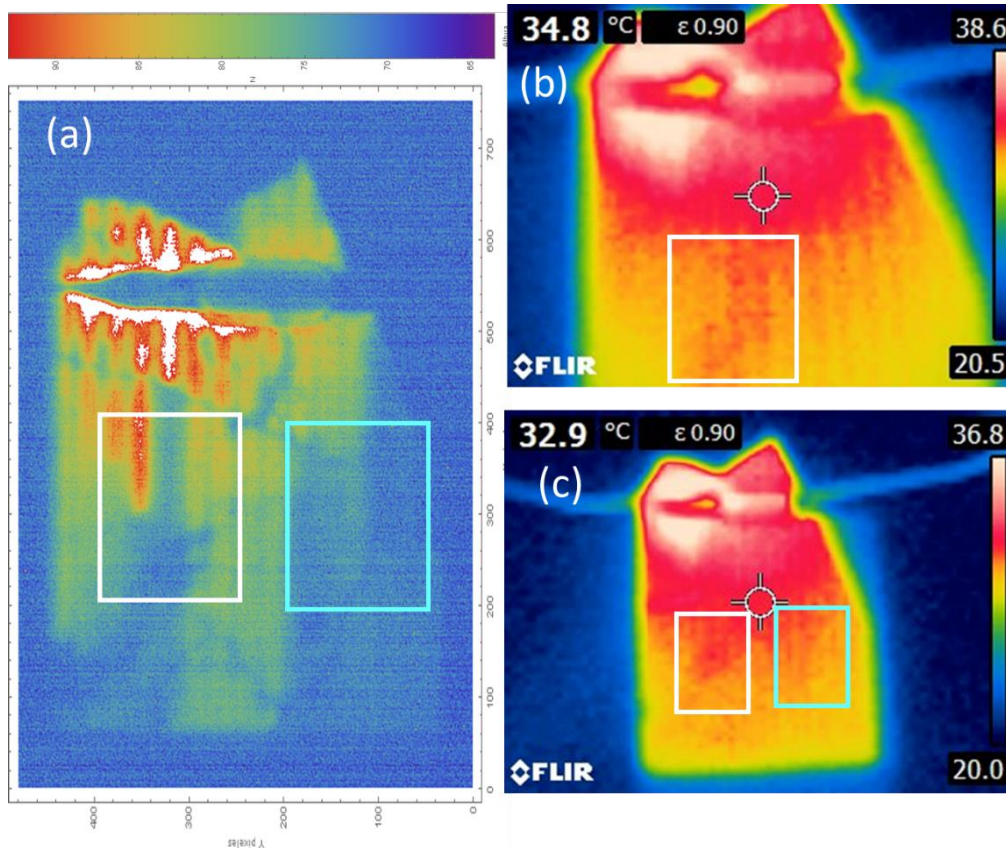


Figura 4.5 (a) Mapeo de electroluminiscencia, (b) y (c) imágenes de termografía de la misma celda solar.

Dicha relación es igualmente evidente si observamos los perfiles de la línea que cruza a la celda siguiendo las flechas en las imágenes de electroluminiscencia y termografía en la figura 4.5a y 4.5b. En la gráfica 4.5c podemos ver como el mínimo más agudo de electroluminiscencia es un máximo en Termografía. Lo anterior se puede confirmar en la figura 4.6 que corresponde a otra celda solar y otra línea de perfil.

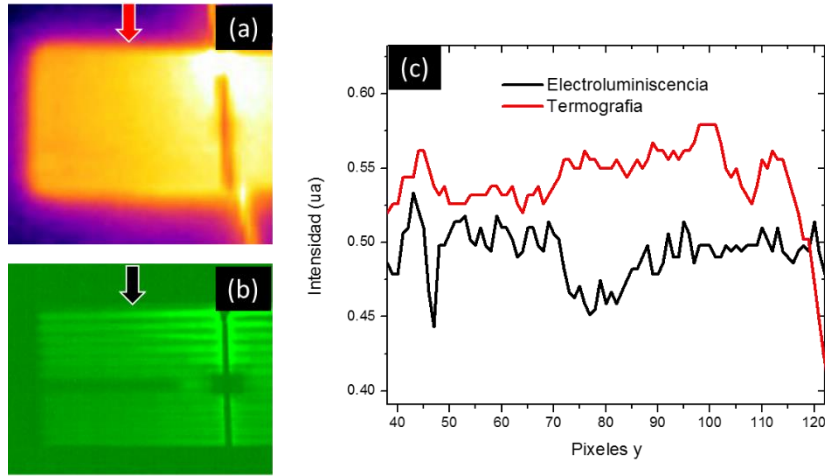


Figura 4.6 Celda 1, (a) Imagen de termografía, (b) imagen de electroluminiscencia CCD de una celda de si-policristalino y (c) grafica del perfil de línea tomado en la dirección de la flecha en la imagen de electroluminiscencia y termografía respectivamente.

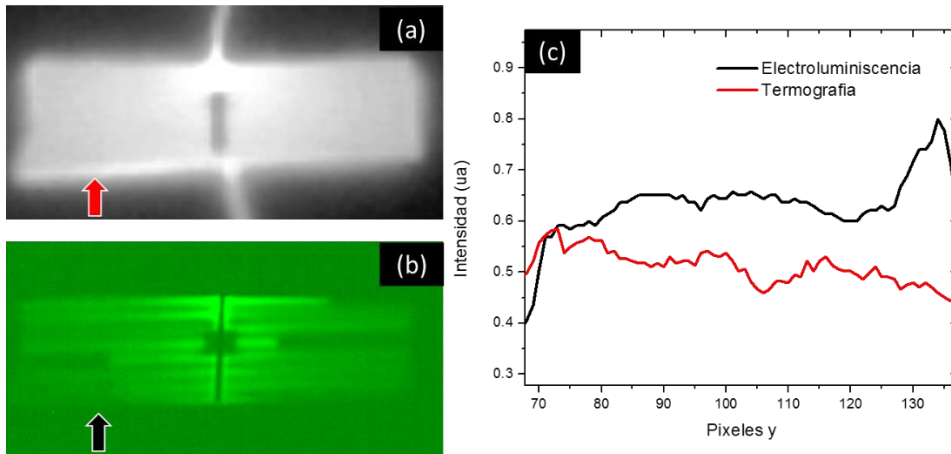


Figura 4.7 Celda 2, (a) Imagen de termografía, (b) imagen de electroluminiscencia CCD de una celda de si-policristalino y (c) grafica del perfil de línea tomado en la dirección de la flecha en la imagen de electroluminiscencia y termografía respectivamente.

## 4.4 Resultados de Reflectancia Diferencial

### 4.4.1 Análisis de los espectros de Reflectancia Diferencial

En la figura 4.8 podemos observar una gráfica de espectros de Reflectancia Diferencial obtenidos en este proyecto con una oblea de silicio policristalino. Como podemos ver y contrario a lo esperado en un material isotrópico como el silicio, existen diferencias importantes entre los espectros, no solo de amplitud sino también de forma. Se tienen igualmente corrimientos espectrales pequeños, como los que existen entre 1, 2 y 3 de la figura 4.8. También se observan cambios de signo. Por ejemplo, entre los espectros 1 y 5. Esto último se puede explicar tomando en cuenta las diferentes orientaciones cristalinas que tienen los granos del policristal.

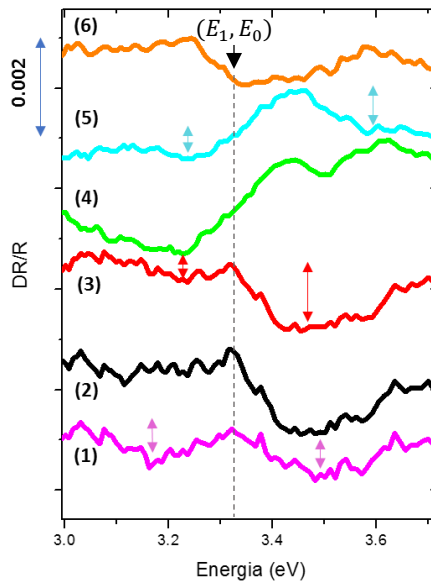


Figura 4.8 Espectros experimentales de RD de diferentes regiones espaciales, se señala con flechas la diferencia de amplitud de los valles profundos en la estructura del espectro.

En la figura 4.9 tenemos una gráfica tomada de la literatura<sup>44</sup>, donde se muestran espectros sin estrés de silicio (110) y con estrés aplicado a lo largo de [001] y [-110]. Podemos ver como el espectro cambia en forma más acusada al aplicar estrés a lo largo de [-110], que a lo largo de [001]. Un aspecto sobresaliente es como cambia la amplitud del valle profundo en la estructura, señalada con la flecha roja en ambos casos de silicio estresado. También es notorio este cambio en la parte del espectro señalado con la flecha azul. En base a lo anterior, podemos decir que estos cambios de amplitud se relacionan con la aplicación de estrés. Si ahora observamos los espectros en la figura 4.8, podemos ver como tenemos una variación de dichas amplitudes muy similar (señalado con flechas) a lo mostrado en la literatura en 4.9 y que podríamos relacionar con la presencia de diferentes efectos de estrés a lo largo de la superficie. Para ver con mayor claridad la relación, en la figura 4.10a se muestra el espectro experimental número (6) de la figura 4.8 multiplicado por -

3, comparado con el espectro de silicio (110) con estrés aplicado a lo largo de [001] de la figura 4.9. La similitud entre los espectros es notoria.

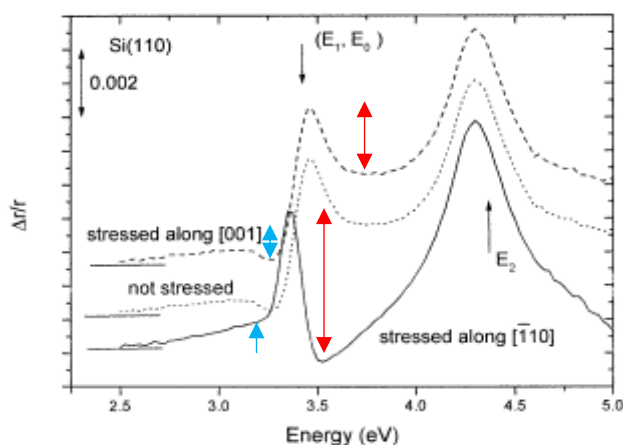


Figura 4.9 Datos RDS de Si (110), la línea punteada es el espectro RD intrínseco de la muestra sin estrés, la línea discontinua es el espectro RD tomado bajo estrés uniaxial en [001] y la línea continua es el espectro RD bajo estrés uniaxial en [-110].<sup>44</sup>

Además de la similitud con los espectros estresados de Si(110), en la figura 4.10b y c podemos ver la comparación de los espectros 1 y 4 en la figura 4.8 con Si(111) y Si (001) bajo estrés de la literatura<sup>42 y 44</sup>. Para el caso de 4.10b la relación entre el espectro experimental obtenido en este trabajo y Si (111) estresado es evidente. Y por último en 4.10c tenemos el espectro promedio de la región captada por el CCD como un solo detector de nuestra medición, comparado con Si (001) estresado. Los espectros son muy similares lo cual podría sugerir un plano cristalográfico preferencial en la superficie, a pesar de que, basado en las similitudes con las caras (110) y (110), tenemos más de un plano cristalográfico además de diferentes orientaciones cristalográficas presentes en los cambios de signo de los espectros.

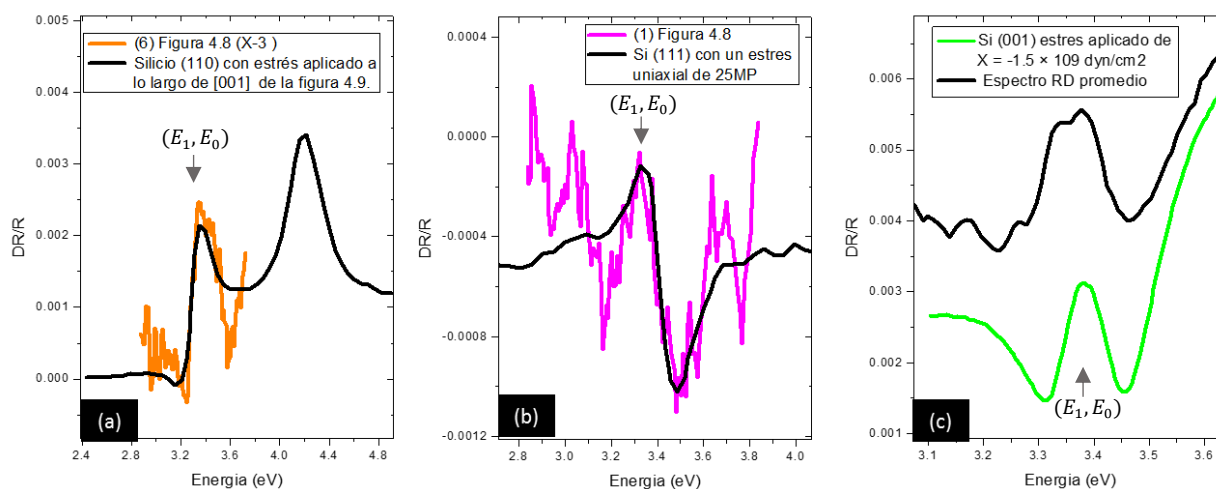


Figura 4.10 (a) Espectro experimental 6 de la figura 4.8 comparado con Si(110) con estrés aplicado a lo largo de [001],<sup>42</sup> (b) espectro experimental 1 de 4.8 comparado con Si(111) con estrés uniaxial de 25MP,<sup>42</sup> y (c) espectro experimental promedio comparado con Si(001) estresado.<sup>44</sup>

En la figura 4.11 se encuentra un mapeo de anisotropías RD de una región de una oblea de silicio policristalino, en donde se ve claramente que las anisotropías son distintas de grano a grano y podemos ver algunos límites de grano bien marcados. En esta parte nos interesa ver el cambio en los espectros a lo largo de la superficie. Para ello se marcaron la línea de puntos 1 y 2 en el mapa de anisotropía. Al observar la gráfica correspondiente a la línea 1 podemos ver el cambio en forma del espectro al pasar de un grano a otro al comparar el espectro azul claro y el verde con los demás, incluso pareciera, en el caso del espectro azul claro que hubiera un cambio de signo por orientación. El espectro azul fuerte, correspondiente al límite de grano, es muy similar a los espectros rojo y negro dentro de la región espectral del recuadro naranja, pero al salir de la región, el espectro muestra una subida aguda, incluso podemos ver que está pendiente cambia al alejarse del borde de grano, es mayor justo en el borde, disminuye en el punto rojo y aún más en el punto negro más alejado del borde de grano. También podemos ver una diferencia a lo largo de la línea verde marcada en la gráfica 4.11 (1), en el punto del límite de grano (azul fuerte) no se observa estructura, y al alejarse del límite aparece estructura (puntos rojo y negro).

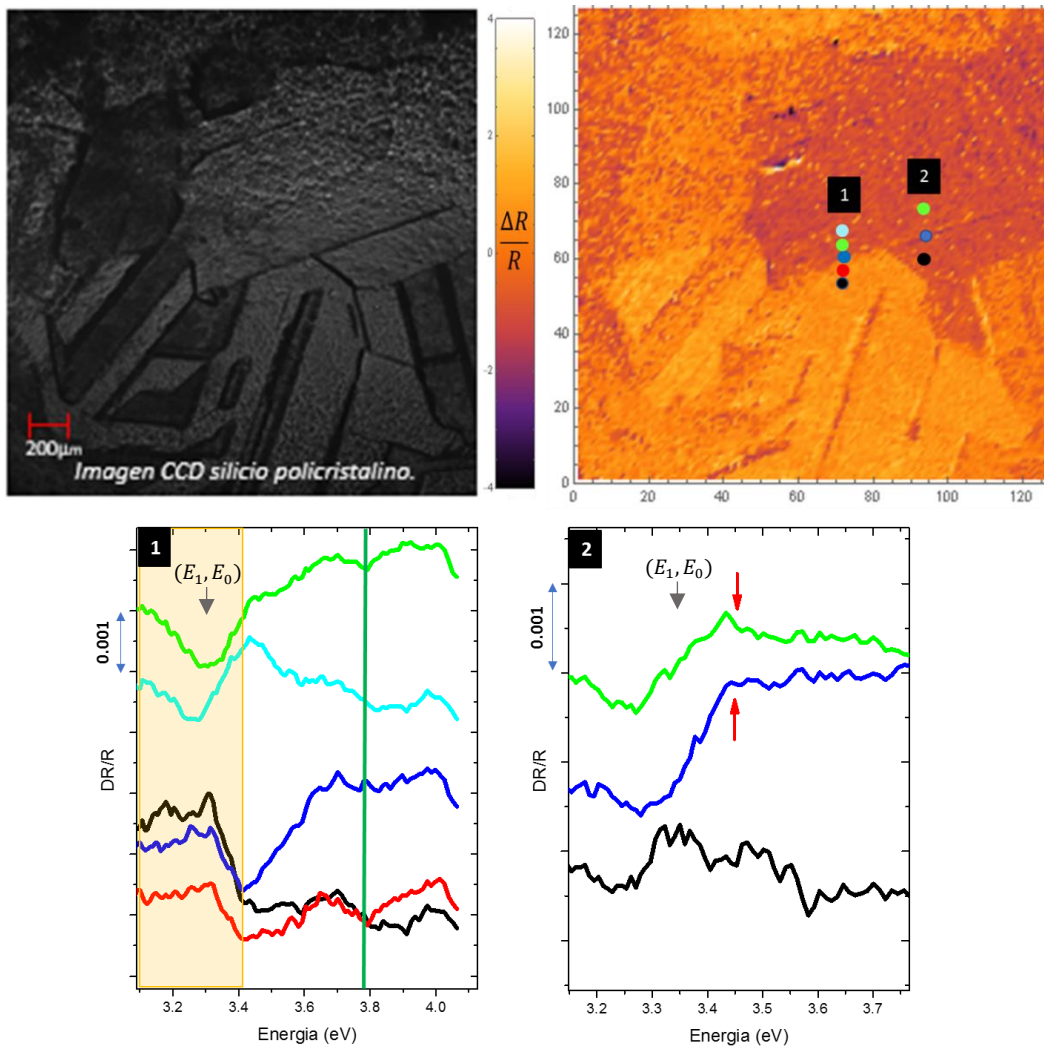


Figura 4.11 Línea de puntos a través de la superficie del mapeo RD para observar el cambio en los espectros.

En la línea 2, si comparamos el punto azul fuerte correspondiente al límite de grano, con el verde podemos ver nuevamente la subida aguda después de la transición y también la aparición de la estructura en el espectro verde, señalado con una flecha roja, mientras que al igual que en el caso de la línea de puntos 1, en el espectro del límite de grano no es visible. Finalmente, y confirmando lo mencionado anteriormente, podemos ver el cambio de forma en el espectro correspondiente al punto negro que se encuentra en otro grano, la estructura en este espectro es muy similar a la que muestra el espectro de la literatura de Si (001) en la figura 4.10 por un factor de -1, por lo que ese grano podría tener una cara cristalográfica distinta.

#### 4.4.2 Mapeos de Reflectancia Diferencial con rotación de medición

En la figura 4.12 tenemos los espectros base utilizados para obtener los mapeos de cambio de amplitud en la figura 4.13 ajustando amplitud y fase. La diferencia entre estas dos mediciones fue una rotación de  $90^\circ$ . El efecto de esta rotación se puede ver en la inversión de los espectros mostrados en la figura 4.12.

Los espectros mostrados en la figura 4.12 fueron usados como base para construir los mapas de anisotropías y corresponden a un mismo pixel espacialmente resuelto de cada medición, por lo que estaríamos comparando la misma región de la muestra, Si no existiera ningún efecto de entonación de polarización con las orientaciones diferentes de los granos esperaríamos que los mapeos fueran iguales, ya que sin importar la rotación las diferencias con respecto del mismo punto deben ser las mismas, si provienen de una anisotropía del material real.

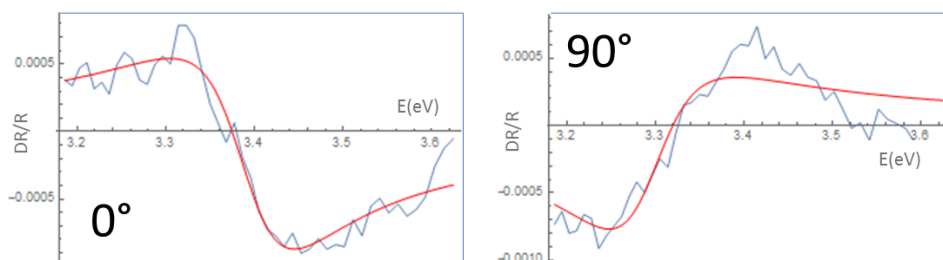


Figura 4.12 Espectros base para mapeos de medición RD realizada a  $0^\circ$  y a  $90^\circ$ .

En la figura 4.13 podemos ver que como se mencionó anteriormente, el mapeo a  $0^\circ$  (figura 4.13a) y a  $90^\circ$  (figura 4.13b) son muy parecidos, se mantienen las tonalidades y la mayoría de los contrastes después de la rotación. Lo cual nos indica que en efecto tenemos la existencia de anisotropías reales. Sin embargo y como es de esperarse también tenemos algunos efectos de polarización como los que se señalan con las flechas en cada mapeo para su fácil identificación. En las flechas verdes podemos ver como al girarse la muestra la diferencia entre los dos granos señalados ya no es tan visible. Las flechas moradas por otro lado muestran como con la rotación se entonan los bordes del grano que anteriormente no eran tan notorios. Otro detalle importante es el grano señalado con las flechas rosas que, si bien conserva el contraste con el grano a la periferia, se ve mucho más definido antes de ser rotado, podríamos decir que en este caso vemos el efecto

de ambos fenómenos la existencia de anisotropía, pero también el efecto de la polarización. Las flechas azules y rojas muestran como algunos detalles se entonan o desentonan con la rotación.

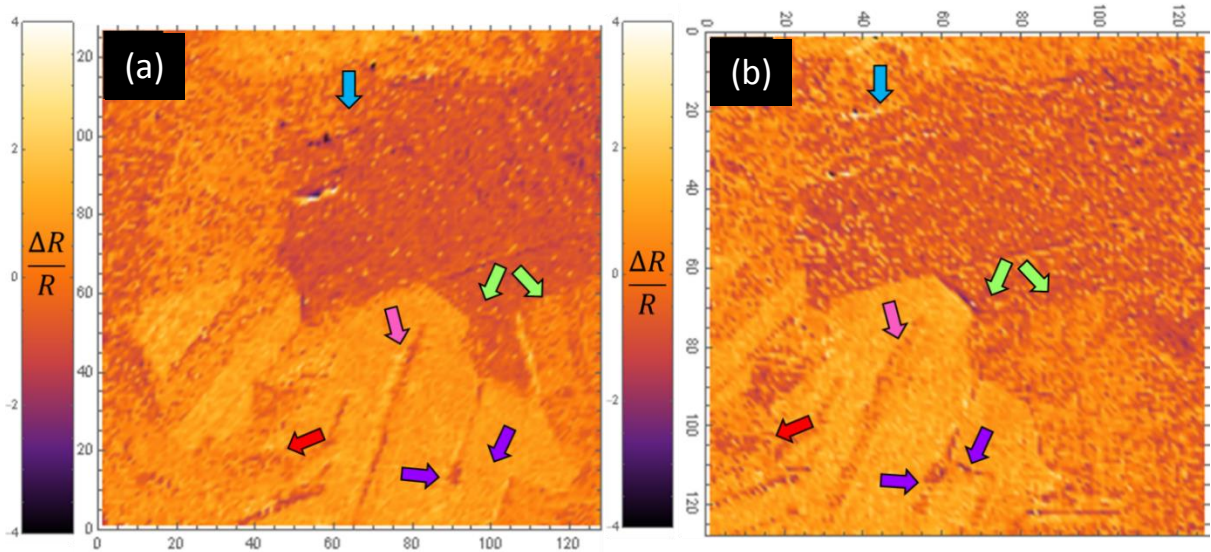


Figura 4.13 Mapeos de Anisotropía de RD (Amplitud) medidas (a) a  $0^\circ$  y (b) a  $90^\circ$ , se señalan con las flechas algunos efectos de polarización por la rotación.

Podemos también observar el efecto de la rotación en las mediciones si en lugar de tomar el espectro base de la misma medición de  $90^\circ$ , tomamos el mismo con el que se obtuvo el mapeo de  $0^\circ$ , el cambio de signo en el espectro al rotar la muestra se observa en la figura 4.12, al utilizar el mismo espectro base para mapear podemos ver en la figura 4.14 que un mapeo es el inverso del otro salvo las diferencias por efecto de polarización marcadas antes en la figura 4.13, lo anterior muestra que existe una consistencia entre los mapeos y la forma de analizar que se está utilizando.

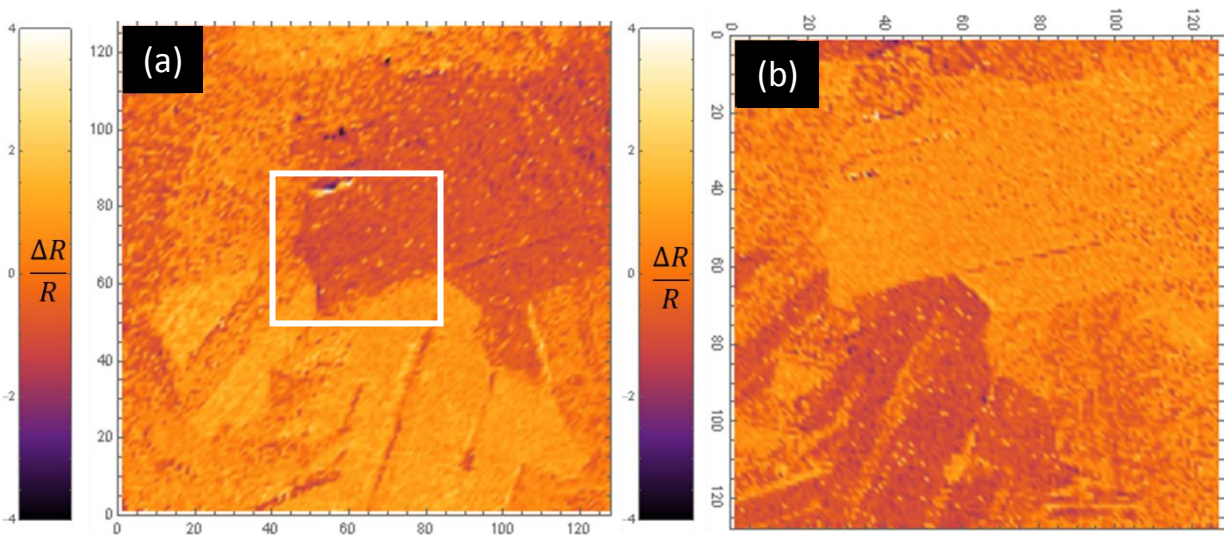


Figura 4.14 Mapeos RD (Amplitud) obtenidos con el mismo espectro base de la figura 4.8, de medición a (a)  $0^\circ$  y (b)  $90^\circ$ .



Se realizó también una medición a una región diferente y con un aumento distinto, rotando a  $45^\circ$ . En la figura 4.15 podemos ver los resultados al ajustar con espectros base provenientes de cada medición ( $0^\circ$  y  $45^\circ$ ) como en el caso de los mapeos de la figura 4.13. En este caso no tenemos la relación uno a uno como en el caso de la rotación de  $90^\circ$ , por lo que los mapeos no tienen que ser iguales, de cualquier manera, podemos ver como hay características que cambian por la rotación y otras que permanecen. Como es el caso del grano encerrado en el recuadro blanco que en ambas la figura 4.15a y 4.15b muestra un tono oscuro, si observamos la figura 4.14a podemos ver que ese grano también se muestra en una tonalidad oscura. Lo cual es una señal de la reproducibilidad de la información.

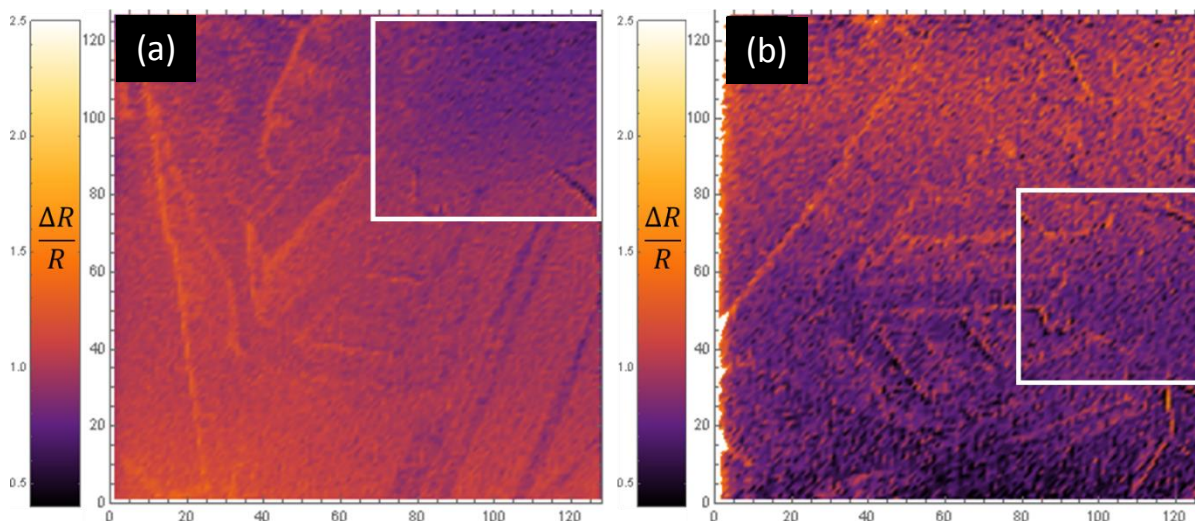


Figura 4.15 Mapeos de Anisotropía de RD (Amplitud) medidas (a) a  $0^\circ$  y (b) a  $45^\circ$ .

## 4.5 Resultados de Espectroscopia Raman

Para tener un punto de partida para el análisis de nuestros resultados de espectroscopia Raman, se realizaron primeramente mediciones de silicio cristalino. En la figura 4.16 podemos ver la imagen óptica del material, mientras que en la figura 4.17a se muestra la evolución del número de onda del máximo del espectro Raman a lo largo de la línea roja mostrada en la figura 4.16. Como podemos observar en esta figura, existe una dispersión cuadrática media de aproximadamente  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . En la figura 4.17b se muestra la dispersión cuadrática media del ancho a media altura del espectro de emisión que es de aproximadamente  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ .

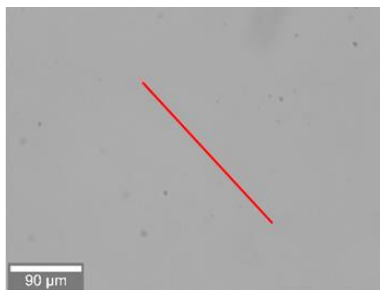


Figura 4.16 Imagen óptica de la región medida en silicio cristalino.

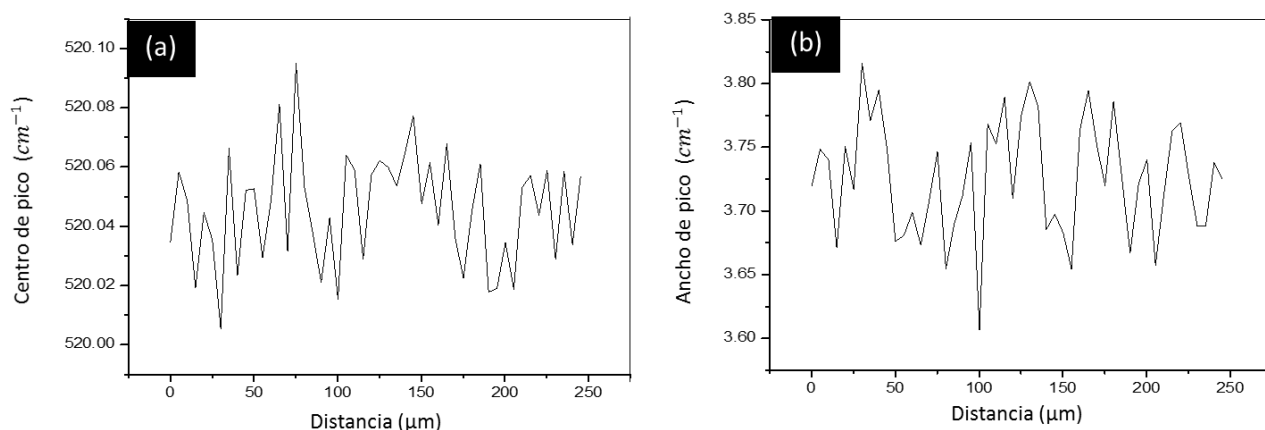


Figura 4.17 (a) Filtro posición o centro de pico y (b) filtro de ancho de pico sobre la región espacial de la línea roja (figura 4.16).

En diferentes artículos reportan mediciones Raman de silicio policristalino estresado obteniendo una variación cuadrática media del corrimiento de centro de pico de aproximadamente  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  y en uno de ellos muestran un resultado con una variación de aproximadamente  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  al aplicar un esfuerzo con un tornillo.<sup>50,52,53</sup>

En los resultados que se mostraran a continuación se registraron variaciones del centro de pico de aproximadamente  $0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^{-1}$  y una variación de ancho de pico de alrededor de  $0.5$ , lo cual está en congruencia con la literatura. Podemos ver el claro contraste que existe con la variación correspondiente de  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  en silicio cristalino mostrado en la figura 4.17.

También se realizaron las mediciones a posiciones angulares de la muestra, con la idea de investigar si los efectos son anisotrópicos. Es decir, si el material fuera isotrópico, el espectro Raman sería insensible a la polarización de modo que, si por ejemplo rotáramos el cristal de silicio cristalino isotrópico, tendríamos exactamente el mismo espectro con cada ángulo de polarización. En nuestro caso, esperábamos ver cambios entre mediciones con ángulos diferentes.

En la figura 4.18 podemos observar los diferentes mapeos obtenidos de amplitud, centro de pico y ancho de pico, de silicio policristalino a diferentes ángulos de orientación. Podemos ver muy fácilmente un grano en forma triangular, los mapeos de amplitud nos muestran la variación de orientación de polarización de los distintos granos. Por otro lado, tanto en el mapeo de posición de pico espectral como en el de ancho del espectro, existe una diferencia importante de grano a grano

e incluso en un mismo grano con respecto a sus bordes y en su interior. Al variar el ángulo existen cambios en los mapeos lo cual sugiere que en efecto tenemos fenómenos anisotrópicos.

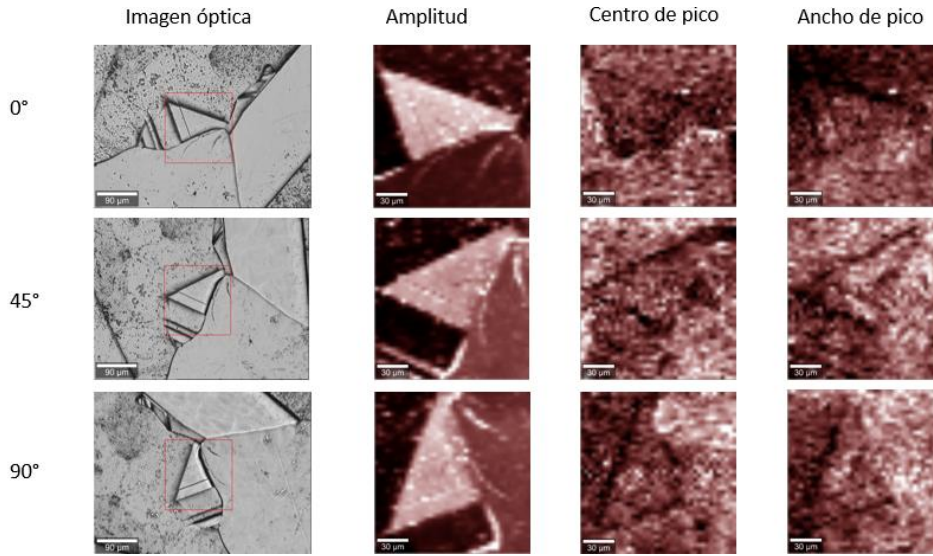


Figura 4.18 Medición Raman de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.

En la figura 4.19 tenemos otra región, si bien los contrastes no son tan notorios como en la anterior en el filtro de centro de pico a 45° podemos ver claramente la diferencia de grano a grano y es de esperarse que al cambiar el ángulo de medición se pierda la definición ya que estamos hablando de una señal anisotrópica. En la figura 4.20 podemos ver como varía el espectro en ciertas regiones del mapeo antes mencionado.

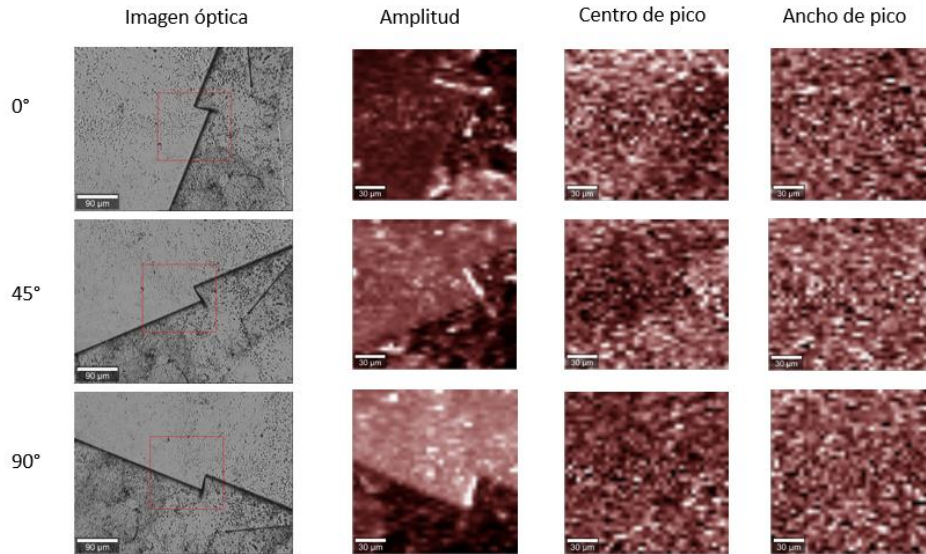


Figura 4.19 Medición Raman 2 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.

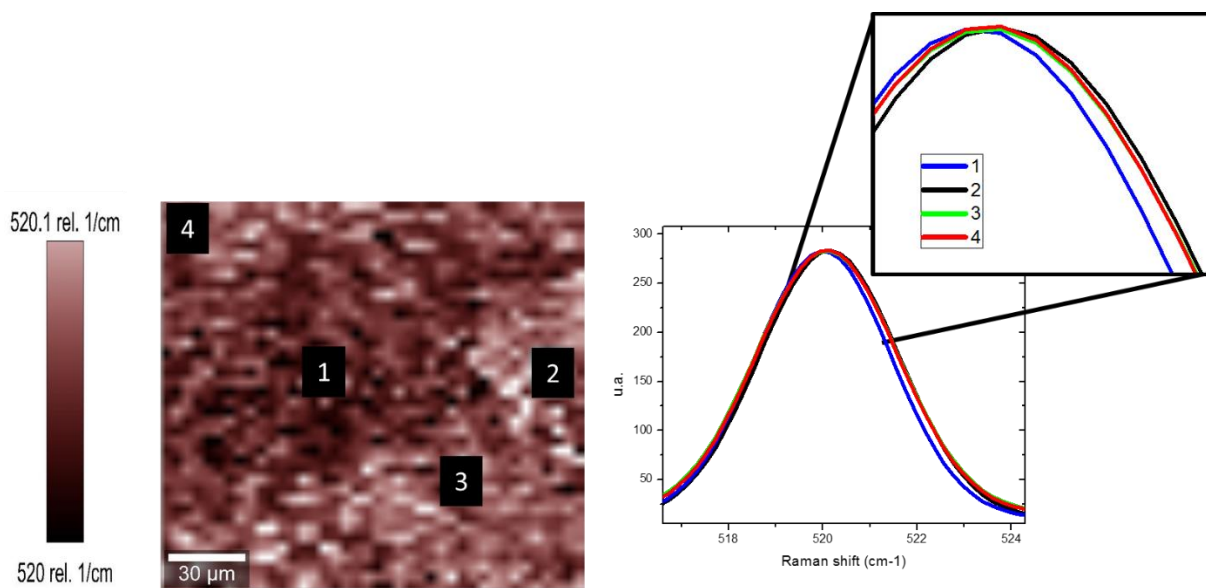


Figura 4.20 Filtro centro de pico a 45° de la figura 4.19, mostrando el corrimiento en los espectros de las diferentes regiones marcadas.

En la figura 4.21 observamos otra región. En este caso la variación de grano a grano es más apreciable en la medición a 0° y 90°. En la figura 4.22 podemos ver el corrimiento del espectro con el mapa del filtro de centro de pico. En la figura 4.23 el cambio de ancho de los espectros es muy notorio, lo cual nos habla de la pérdida de la cristalinidad, podríamos decir que la región del punto 3 está más estresada.

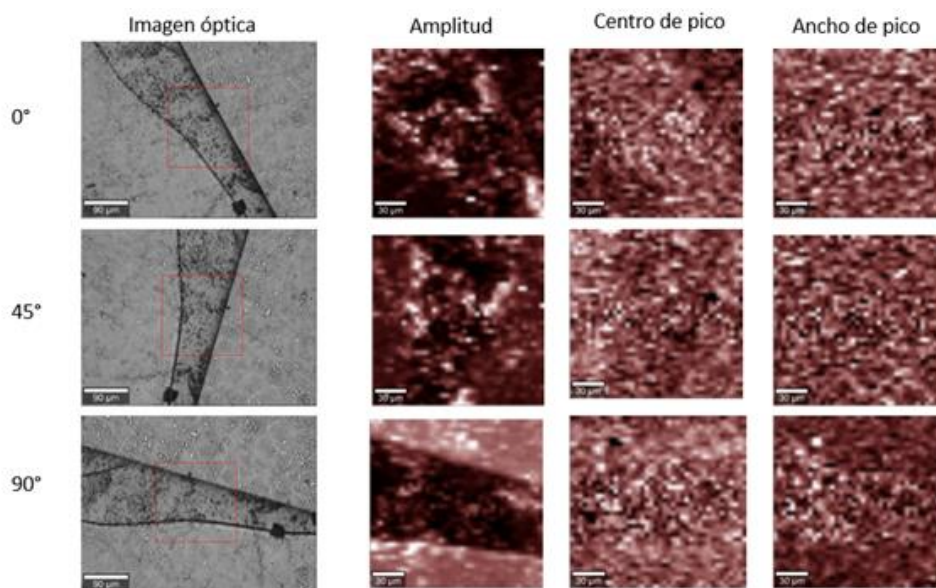


Figura 4.21 Medición Raman 3 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.

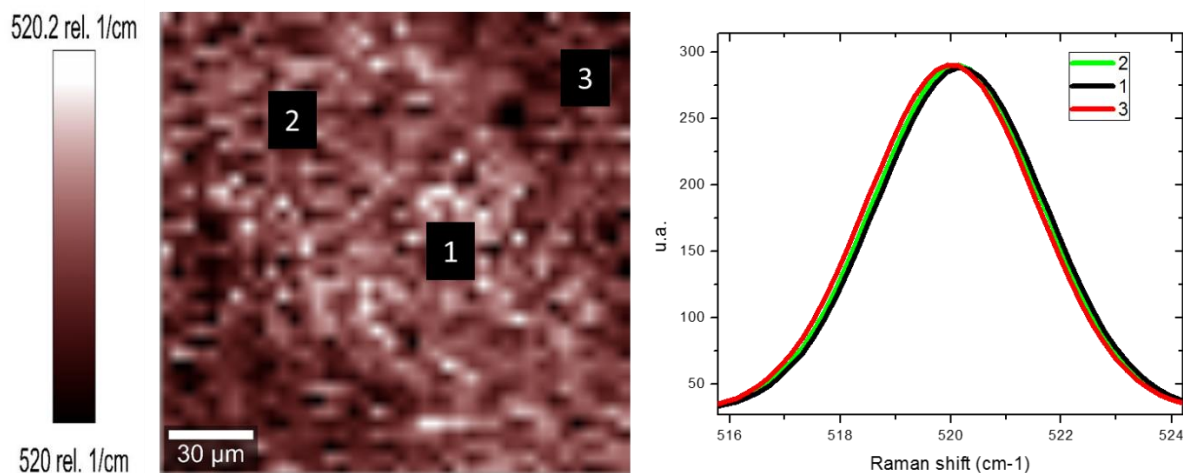


Figura 4.22 Filtro centro de pico a  $0^\circ$  de la figura 4.21, mostrando el corrimiento en los espectros de las diferentes regiones marcadas.

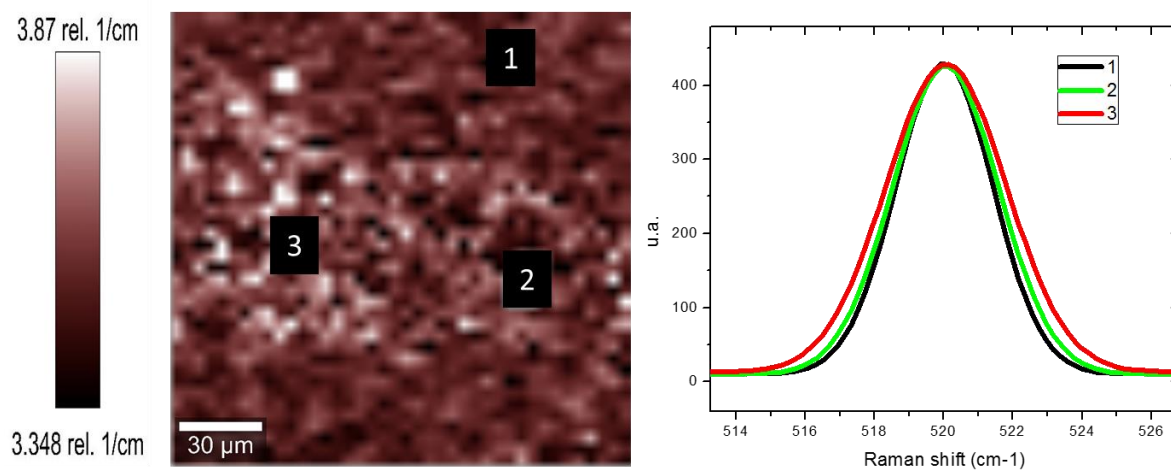


Figura 4.23 Filtro ancho de pico a  $90^\circ$  de la figura 4.21, mostrando el cambio de ancho en los espectros de las diferentes regiones marcadas.

Por último, el filtro de centro de pico en la figura 4.24, correspondiente a la medición a  $0^\circ$ , muestra un corrimiento notable entre los dos granos observados. En la figura 4.25 se encuentra una ampliación de la figura 4.24, junto con algunos espectros Raman que muestran el corrimiento en la posición del pico, lo cual es señal de la existencia de estrés.

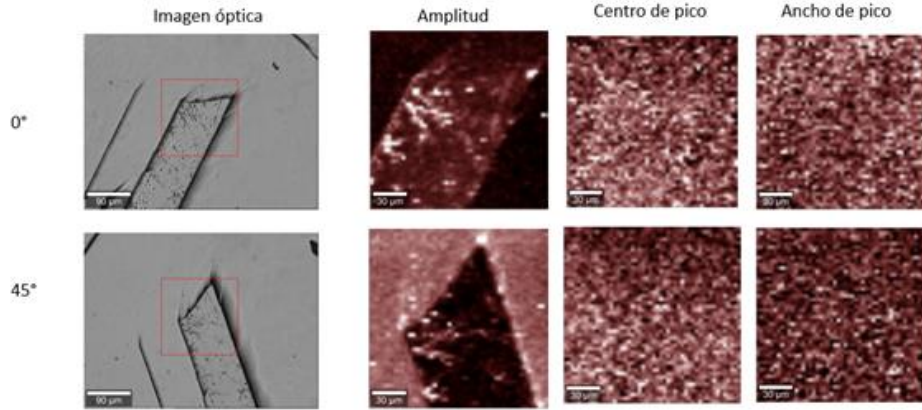


Figura 4.24 Medición Raman 4 de silicio policristalino a diferentes ángulos de medición mostrando mapeos de amplitud, centro de pico y ancho de pico.

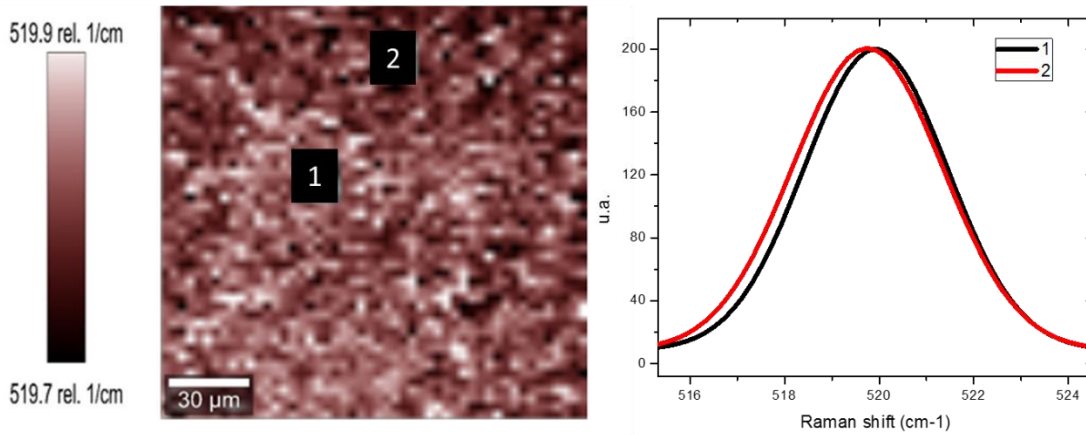


Figura 4.25 Filtro centro de pico a 0° de la figura 4.24, junto con espectros Raman de las zonas marcadas, para observar el corrimiento.

## 4.6 Relación resultados RD y Raman

Con fines de comparación, varias de las mediciones de espectroscopia Raman se realizaron en regiones que aparecen en los mapeos de RD. Ambas técnicas son indicadores de la presencia de anisotropías por estrés en la muestra, y al medir diferentes fenómenos es una buena forma de corroborar la información.

En la figura 4.26 se muestra un mapeo de RD donde se señala un grano en forma de triángulo, también se muestra la imagen óptica de la CCD, para poder reconocer con mayor facilidad la región.

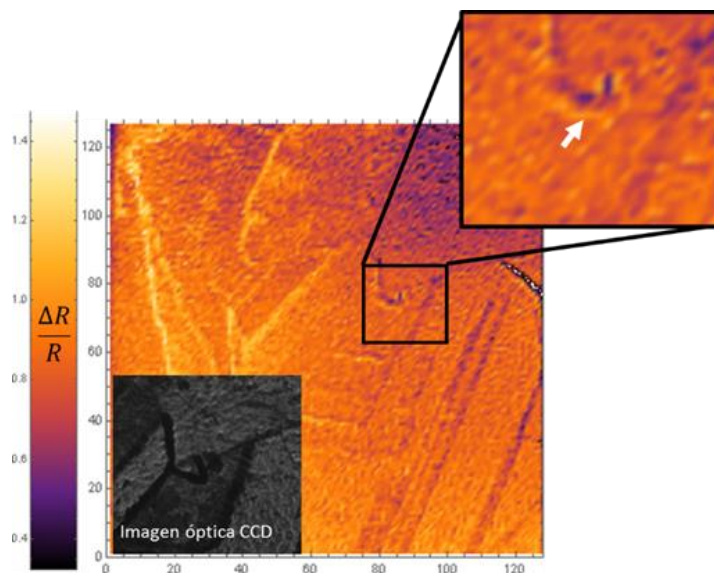


Figura 4.26 Región 1 en mapeo RD a comparar con Raman.

En la figura 4.27 se muestran los mapeos obtenidos con Raman, correspondientes a la misma región de la figura 4.26, se puede observar el mismo grano triangular en ambas mediciones (figura 4.26 y 4.27). Los mapeos de centro y ancho de pico de Raman (figura 4.27), nos muestran diferencias en la señal en los bordes de grano y en comparación con los granos en la periferia. Dichas diferencias son visibles también en el mapeo de anisotropías RD.

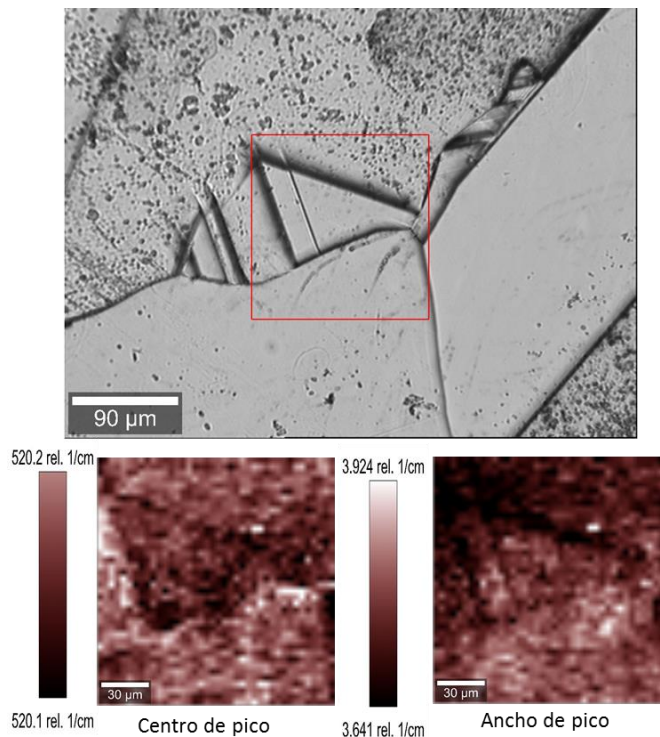


Figura 4.27 Región 1 y mapeos de centro de pico y ancho de pico Raman a comparar con RD.

En la figura 4.28 se señalan dos regiones en blanco y rojo en el mapeo de anisotropías de RD, y en la figura 4.29 y 4.30 se encuentran sus comparaciones correspondientes con Raman. Podemos ver en el caso de la zona blanca que, tanto en RD como en Raman, el grano en forma de pico esta más estresado, ya que tiene un ancho de pico más ancho y una señal RD mayor a la de los granos a su alrededor. Además de que, la región señalada también presenta diferencias en el corrimiento de la posición de pico de Raman.

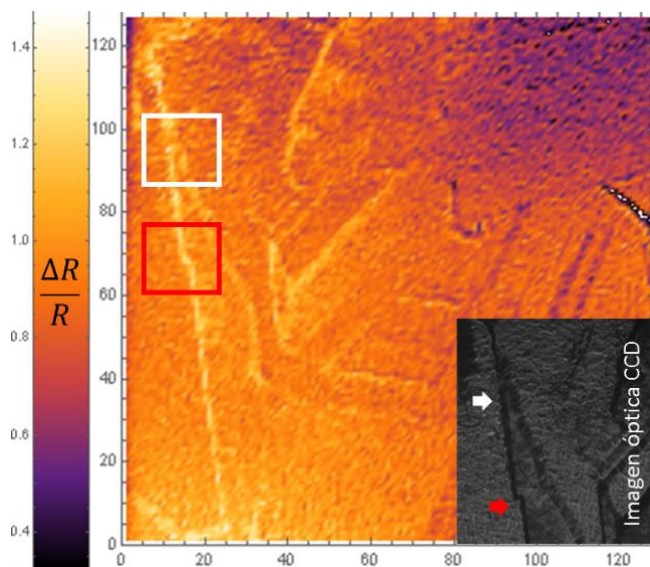


Figura 4.28 Región 2, marcando zona blanca y roja en mapeo RD a comparar con Raman.

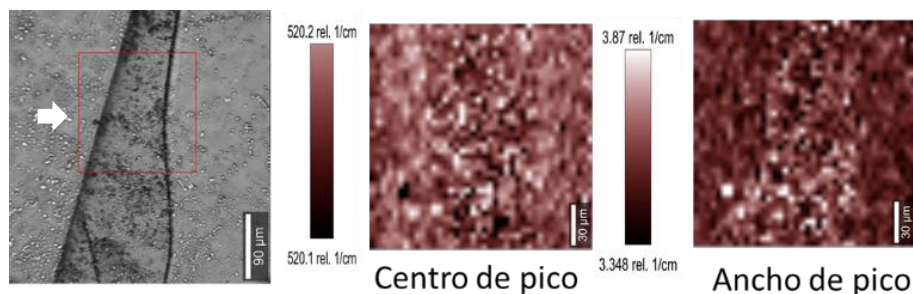


Figura 4.29 Región 2 blanca de la figura 4.28 y mapeos de centro de pico y ancho de pico Raman a comparar con RD.

La zona roja en 4.28, muestra un grano que tiene un límite en forma de zigzag muy característico, en RD podemos verlo muy marcado. El interior del grano muestra una señal RD mayor al grano de afuera. Esto se confirma con Raman en la figura 4.30, donde vemos como existe un corrimiento de la posición del pico que marca una diferencia entre los dos granos mostrados. Este corrimiento de pico es indicador de estrés en esa zona



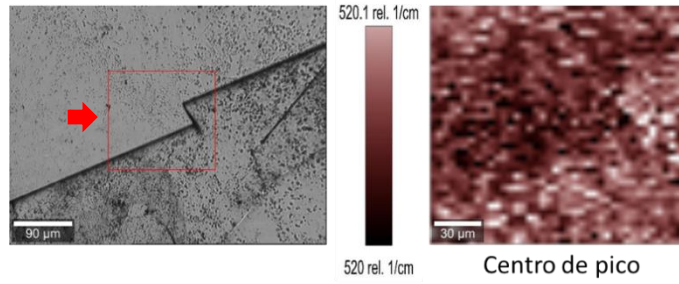


Figura 4.30 Región 2 roja de la figura 4.28 y mapeo de centro de pico Raman a comparar con RD.

Por último, se muestra la región en el recuadro blanco en el mapeo de anisotropías RD de la figura 4.31. Para este caso también es muy evidente la relación con lo obtenido en el mapeo de posición de pico Raman de la figura 4.32.

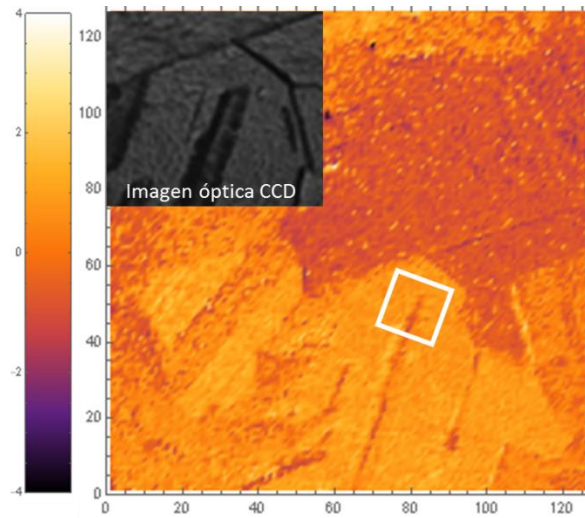


Figura 4.31 Región 3 en mapeo RD a comparar con Raman.

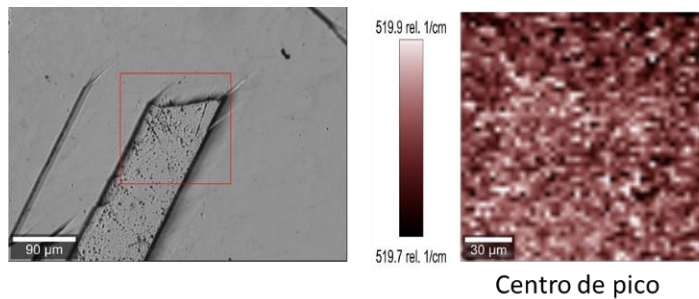


Figura 4.32 Región 3 y mapeo de centro de pico Raman a comparar con RD.

# Conclusiones

El objetivo de este trabajo consistió en estudiar cómo afecta a las propiedades ópticas de silicio una estructura multicristalina. Esto es relevante dado que existe una brecha entre la eficiencia de las celdas solares de silicio cristalino y policristalino y resulta evidente la necesidad de comprender por qué una estructura multicristalina baja la eficiencia del material. Típicamente se cree que los culpables son los bordes de grano y que el material funciona porque en el interior de cada grano tenemos el mismo material con las mismas propiedades de silicio cristalino.

En este trabajo se demostró que las propiedades ópticas y eléctricas del silicio policristalino muestran anisotropías a lo largo de la superficie, con diferencias como se esperaba en los puntos de transición de un grano a otro (bordes o límites de grano). Se encontró, además, que existen también diferencias entre de interior de los granos, pues no todos los granos tienen la misma densidad de defectos cristalinos y una misma magnitud de estrés.

Para tener una idea más clara del cambio de las propiedades eléctricas dentro de una celda de silicio policristalino, en este trabajo se realizaron mediciones de electroluminiscencia a las celdas polarizadas directamente. La emisión de fotones es el proceso inverso a la creación de pares electrón-hueco por la absorción de radiación, por lo que es un indicador directo de la eficiencia de conversión y la calidad cristalina a lo largo de la superficie. Se encontró en los diferentes mapeos de electroluminiscencia que, en efecto, la emisión no es uniforme en algunas celdas y se observaron cambios agudos que podrían ser originados por la existencia de estrés y defectos que actúan como puntos de recombinación alterna. Complementario a los mapeos de electroluminiscencia, se realizaron mediciones de termografía a las mismas celdas bajo las mismas condiciones para poder observar la homogeneidad de la barrera de potencial a lo largo de la celda. Se observó que, al igual que en electroluminiscencia, la distribución de calor no es homogénea. Al comparar la información entregada por ambas técnicas se encontró una relación inversa entre ellas, lo cual puede ser entendido ya que los puntos que no tienen emisión de fotones son aquellos con defectos que funcionan como trampas que generan una reducción en la barrera de potencial por lo que hay mayor paso de corriente y como consecuencia más acumulación de calor en esas zonas.

En cuanto a las propiedades ópticas, se realizaron mediciones de espectroscopia de reflectancia diferencial espacialmente resuelta. Cabe mencionar que mediciones de este tipo en silicio policristalino no están reportadas en la literatura. Se obtuvieron mapeos de la amplitud de la diferencia de intensidad al medir la reflectancia en distintos estados de polarización, observando la existencia de anisotropías a lo largo de la superficie, lo cual es inesperado ya que el silicio es un material de simetría cubica isotrópica. Estas anisotropías son entonces un indicador de campos de estrés distribuidos en el material y con ello pérdida de la simetría. Para visualizar lo anterior se elaboraron mapas de anisotropía donde es evidente que existen anisotropías a diferentes escalas en los bordes de granos y también de un grano a otro. Para corroborar la presencia de estrés en el material como causante de la pérdida de simetría se realizó un análisis de los espectros RD experimentales, comparando con espectros de la literatura de silicio bajo estrés. Se encontró una gran similitud con espectros de la literatura de Si en las caras (001), (110) y (010), lo cual sugiere

que los granos están en diferentes planos cristalográficos en la superficie y por ello hay cambios en la estructura del espectro RD, además de los cambios de amplitud y pequeños corrimientos de la señal que son los indicadores de la anisotropía por el estrés. También se muestran cambios de signo en los espectros causados por las diferentes orientaciones cristalográficas de los granos.

Con la finalidad de comprobar que los mapeos de anisotropía de RD son confiables, se realizaron mediciones de espectroscopia Raman confocal, que es otra técnica eficaz para observar anisotropías en un material basada en un fenómeno diferente a RD. En la técnica Raman se estudian los modos vibratorios en el material, mientras que RD se basa en la reflexión de luz con diferentes polarizaciones. Se obtuvieron mapeos de variación de la amplitud, ancho y posición de pico del espectro Raman de silicio, los cuales muestran también diferencias a lo largo del material en bordes de grano y al pasar de un grano a otro. Se realizaron mediciones con diferentes posiciones acimutales de la muestra, las cuales mostraron que, en efecto, estas diferencias son anisotropías del material dependientes de la polarización con la que se mide. Es decir, si el material fuera isotrópico, como el caso del silicio cristalino, esperaríamos tener siempre la misma señal para diferentes ángulos de medición.

Una vez comprobada la existencia de anisotropías en el material tanto por RD como por Raman, se midieron las mismas regiones de una muestra con ambas técnicas con fines de comparación, observando una relación directa entre las anisotropías mostradas por ambas técnicas lo cual confirma que la información es consistente por ambas vías. Cabe mencionar que las dos técnicas para medir anisotropía son indicadores de la existencia de estrés y defectos en el material: RD muestra la pérdida de simetría cubica del material al observar una diferencia en las reflectancias con distintas polarizaciones, y Raman muestra también la pérdida de cristalinidad en el ancho de pico de la señal y la existencia de estrés en el corrimiento de la posición del pico.

La existencia de anisotropía a lo largo de la superficie en silicio policristalino encontrada en este trabajo, no solo en los bordes de grano sino también de un grano a otro, es relevante, ya que tiene implicaciones en la forma en que funciona el material como constituyente de una celda solar. Típicamente se cree que solo los bordes de grano disminuyen la eficiencia de la celda, pero en base a los resultados de este trabajo se encuentra que hay anisotropías también dentro de los granos y de un grano a otro que cambian las propiedades eléctricas y ópticas del material, incluyendo la energía gap y el tiempo de vida de portadores minoritarios y que juegan un papel importante en la eficiencia total de la celda y que en estudios anteriores no se han considerado. También se hace notar que la existencia de estrés en el material muy probablemente tiene asociada la generación de defectos cristalinos que reduzcan el tiempo de vida de portadores minoritarios, por lo que sería un parámetro de estudio interesante para tomar en cuenta a la hora de manufacturar las celdas.

El conjunto de técnicas empleado en este trabajo, que permiten ver la acumulación de anisotropías a lo largo de la superficie podría ser también de utilidad a la hora de caracterizar la calidad de los paneles solares como dispositivo.

## Bibliografía

- [1] Hans Joachim.M. (1993). *Semiconductors for Solar Cells*.Norwood: Artech House.
- [2] Masafumi Yamaguchi et al. (2018). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 133002.
- [3] M. Kasemann.W. Kwapi et al. Spatially resolved silicon solar cell characterization using infrared imaging methods. *IEEE Photovoltaic specialists conference*. 2008.
- [4] Lv Zhao, Anne Maynadier, Daniel Nelias.2016. *Stiffness and fracture analysis of photovoltaic grade silicon plates*. Elsevier.
- [5] H.J. Moller, C. Funke et al. *Multicrystalline silicon for solar cells*. Elsevier *Thin Solid Films* 487 (2005) 179– 187.
- [6] A. A. El-Amin, Chokri Hadj Belgacem. *Fabrication and Characterization of Poly-Si Thin Film Solar Cell using IR Optical Interaction Technique*. Springer Science+Business Media Dordrecht 2017.
- [7] Dietmar Kohler, Annika Zuschlag, Giso Hahn. *Solar Energy Materials & SolarCells*. Elsevier *Solar Energy Materials & Solar Cells*120(2014)275–281.
- [8] S. He, S. Danyluk et al. Residual stresses in polycrystalline silicon sheet and their relation to electron-hole lifetime. *Applied Physics Letters* 89, 111909 (2006); doi: 10.1063/1.2354308.
- [9] O. Martínez, J. Mass et al. *Proc. 15th Int. Conference on Defects Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors*. Warsaw, Poland 2013.
- [10] Joseph W. Tringe and James D. Plummer. Electrical and structural properties of polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 87, 7913 (2000); doi: 10.1063/1.373475.
- [11] Andrea Infuso, et al. Image analysis of polycrystalline solar cells and modelling of intergranular and transgranular cracking. *ScienceDirect, Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 2713–2722.
- [12] *Nature Reviews Materials*. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0030-y>. Published online 21-June-2018.
- [13] Yang et al. Flexo-photovoltaic effect. *Science* 360, 904–907 (2018).
- [14] M. Paggia, et al. Fracture of solar-grade anisotropic polycrystalline Silicon: A combined phase field–cohesive zone model approach. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 330 (2018) 123–148.
- [15] Babak Olyaeefara, et al. Classical modelling of grain size and boundary effects in polycrystalline perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018.
- [16] Felix A.Farret, M.Godoy Simoes. (2006). *Integration of Alternative Sources of Energy*. Wiley Interscience. USA.

- [17] Tushar K.Ghosh, Mark A. Prelas. (2011). Energy Resources and Systems Vol.2. Springer Science+Business Media B.V.
- [18] Aldo Vieira Da Rosa. (2013). Fundamentals of Renewable Energy Processes. Elsevier Inc. UK,USA.
- [19] Alireza Khaligh, Omer C.Onar. (2010). Energy Harvesting Solar, Wind, and Ocean Energy Conversion Systems. Taylor and Francis Group, USA.
- [20] Martin Kaltschmitt, et al. (2007). Renewable Energy Technology Economics and Environment. Springer-Verlag Berlin.
- [21] C.Julian Chen. (2011). Physics of Solar Energy. Jhon Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey.
- [22] Ruth Howes and Anthony Fainberg. (1991). The Energy Sourcebook A guide to Technology, Resources, and Policy. American Institute of Physics. USA.
- [23] Peter Würfel. (2009). Physics of Solar Cells. Wiley-VCH. Weinheim.
- [24] P. Jayarama Reddy. (2010). Science and Technology of Photovoltaics. BS Publications. India.
- [25] Kasturi Lal Chopra, Suhit Ranjan Das.(1983). Thin Films Solar Cells. Plenum Press. New York.
- [26] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov. (2006). Thin Films Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications. John Wiley & Sons. England.
- [27] Jenny Nelson. (2003). The Physics of Solar Cells. Imperial College Press. London.
- [28] Alan L.Fahrenbruch and Richard H.Bube. (1983). Fundamentals of Solar Cells Photovoltaic Solar Energy Conversion. Academic Press. New York.
- [29] Hans Joachim Möller. (1993). Semiconductors for Solar Cells. Artech House. Norwood.
- [30] Wrought Metals recuperado de :<https://pocketdentistry.com/17-wrought-metals>.
- [31] Andres Cuevas, et al. (1999). IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 46, NO. 10.
- [32][https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=11995/2012/1/54217/3.-\\_semiconductores-4826.pdf](https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=11995/2012/1/54217/3.-_semiconductores-4826.pdf)
- [33] [http://meroli.web.cern.ch/Lecture\\_silicon\\_floatzone\\_czochralski.html](http://meroli.web.cern.ch/Lecture_silicon_floatzone_czochralski.html)
- [34] R. O. Bell and J. P. Kalejs. (1998). Growth of silicon sheets for photovoltaic applications. Journal of MATERIALS RESEARCH.
- [35] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/electroluminescence>
- [36] M.A. Islam, et al .A comparative investigation on in-situ and laboratory standard test of the potential induced degradation of crystalline silicon photovoltaic modules. Renewable Energy 127 (2018) 102e113.

- [37] A. Petraglia and V. Nardone. 2011. Electroluminescence in photovoltaic cell. *Phys. Educ.* 46 p. 511.
- [38] Kristopher O. Davis, et al. Electroluminescence Excitation Spectroscopy: A Novel Approach to Non-Contact Quantum Efficiency Measurements.
- [39] Jacqueline Louise Crozier. (2012). Characterization of cell mismatch in photovoltaic modules using electroluminescence and associated electro-optic techniques. Magister Scientiae in the Faculty of Science at the Nelson Mandela Metropolitan University.
- [40] Francisco José Suárez-Domínguez, et al. (2015). IR thermography applies to the detection of solar panel. *Journal of Construction*.
- [41] April M. Salazar, and Erees Queen B. Macabebe. (2016). Hotspots Detection in Photovoltaic Modules Using Infrared Thermography. *MATEC Web of Conferences*.
- [42] L.F. Lastras-Martínez, et al. Polarization contrast linear spectroscopies for cubic semiconductors under stress: macro- and micro-reflectance difference spectroscopies. *Ann. Phys. (Berlin)* 523, No. 1 – 2, 121 – 128 (2011) / DOI 10.1002/andp.201000097.
- [43] A. Lastras-Martínez, et al. (1999). Model for the linear electro-optic reflectance-difference spectrum of GaAs (001) around  $E_1$  and  $E_1 + \Delta_1$ . *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 59, NUMBER 15*.
- [44] K.Hingerl, et al. On the origin of resonance features in reflectance difference data of silicon. *Applied Surface Science* 175-176 (2001) 769-776.
- [45] L.F. Lastras-Martínez, et al. Microreflectance difference spectrometer based on a charge coupled device camera: surface distribution of polishing-related linear defect density in GaAs (001). 2009 Optical Society of America OCIS codes: 120.2130, 120.6200, 300.6470, 110.0180.
- [46] A. Lastras-Martínez, et al. (1991). Optical reflectance anisotropy in epitaxial metastable (GaAs) $_{1-x}$ (Si) $_x$  (001) alloys: A probe for the zinc-blende-to-diamond structural transition. *Physical Review B*, Volume 43, Number 17.
- [47] Thomas Dieing, Olaf Hollricher and Jan Toporski. (2010). *Confocal Raman Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [48] Young-Joo Lee, et al. Structural characterization of wavelength-dependent Raman scattering and laser-induced crystallization of silicon thin films. *Thin Solid Films* 542 (2013) 388–392.
- [49] V. T. Srikar, et al. Micro-Raman Measurement of Bending Stresses in Micromachined Silicon Flexures. *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, VOL. 12, NO. 6, DECEMBER 2003.
- [50] DUAN BaoXing & YANG YinTang. (2011). Strain coefficient measurement for the (100) uniaxial strain silicon by Raman spectroscopy. *SCIENCE CHINA Information Sciences* Vol. 54 No. 8: 1762–1768.

- [51] M. Becker, et al. Grain orientation, texture, and internal stress optically evaluated by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 101, 063531 (2007); doi: 10.1063/1.2434961.
- [52] Vanessa Pogue, et al. The effect of residual stress on photoluminescence in multi-crystalline silicon wafers. *Journal of Applied Physics* 121, 085701 (2017); doi: 10.1063/1.4976328.
- [53] O. Martínez, et al. (2014). Residual Strain and Electrical Activity of Defects in Multicrystalline Silicon Solar Cells. *ACTA PHYSICA POLONICA A VOL.125*.
- [54] B. Schwartz and H. Robbins, *Chemical Etching of Silicon*.
- [55][http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Bilder/ICS/ICS-7/EN/Forschung/MethodenUndVerfahren/Ramanmikroskopie/Abb2.jpg;jsessionid=0F1E2ABB3C951E672EBE8E614B08869F?\\_\\_blob=poster](http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Bilder/ICS/ICS-7/EN/Forschung/MethodenUndVerfahren/Ramanmikroskopie/Abb2.jpg;jsessionid=0F1E2ABB3C951E672EBE8E614B08869F?__blob=poster)
- [56] Paul Gundel, et al. Impact of stress on the recombination at metal precipitates in silicon. *Journal of Applied Physics* 108, 103707 (2010); doi: 10.1063/1.3511749.