



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 495**

51 Int. Cl.:
H01L 31/0236 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **96402349 .3**
96 Fecha de presentación : **05.11.1996**
97 Número de publicación de la solicitud: **0773590**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.1997**

54 Título: **Procedimiento de texturización de la superficie de silicio multicristalino de tipo p y célula solar que comprende silicio multicristalino de tipo p.**

30 Prioridad: **13.11.1995 FR 95 13415**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.01.2010

73 Titular/es: **Photowatt International S.A.**
33, rue Saint Honoré, ZI Champfleuri
38300 Bourgoin-Jallieu, FR

72 Inventor/es: **Le, Quang Nam;**
Sarti, Dominique;
Levy-Clement, Claude y
Bastide, Stéphane

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 331 495 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de texturización de la superficie de silicio multicristalino de tipo p y célula solar que comprende silicio multicristalino de tipo p.

El silicio cristalino tiene numerosas aplicaciones en los siguientes ámbitos: fotoelectricidad, fotovoltaico, óptico, térmico, microelectrónico, y en la industria de los semiconductores. La presente invención se refiere a una célula solar o fopila cuya superficie receptora de la radiación luminosa está constituida por silicio multicristalino. Se refiere más concretamente a una célula solar que incluye silicio cuya superficie se modificó por un tratamiento de texturización con el fin de aumentar los resultados ópticos.

La texturización consiste en crear una rugosidad en la superficie del material con el fin de permitir un multireflexión de la luz incidente sobre su superficie, que conduce a una absorción más importante de la luz en el interior del material. La rugosidad así obtenida tiene dos efectos complementarios. El primer efecto es una reducción del factor de reflexión o reflectividad óptica de la superficie; el segundo es un aumento del camino óptico recorrido por la luz incidente en el interior del material. En el caso de una fopila, el aumento de la absorción de la luz en el silicio se traduce en un aumento de la eficacia de la transformación de la luz en corriente eléctrica.

Varios métodos permiten alcanzar este resultado y conducen a una texturización uniforme de la superficie revelando planos cristalográficos bien definidos. Se pueden citar métodos tales como el grabado mecánico, el grabado láser, la fotolitografía, el enmascaramiento, etc, pero su empleo es complejo y costoso. El método de texturización de superficie actualmente conocido y empleado a escala industrial consiste en utilizar a elevada temperatura una solución acuosa alcalina a base de hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH). Estas soluciones tienen la propiedad de atacar el silicio de manera anisótropa según la orientación cristalográfica de los granos situados en superficie, y modificar así la morfología de superficie del silicio. La velocidad de ataque es alrededor de cien veces más rápida sobre los planos de orientación cristalográfica [100] que sobre los planos [111]. Resulta una texturización de la superficie en forma de pirámides regulares situadas sobre los planos [100] que captan la luz incidente, y que se designa bajo el término de "macrotexturización". En lo que se refiere al silicio multicristalino, se estima que un 20% solamente de la superficie está constituida por granos que tienen esta orientación cristalográfica, lo que implica una eficacia menor del tratamiento frente a la reflectividad óptica. Este método solo es, por lo tanto, enteramente eficaz más que en el caso particular del silicio monocristalino con una orientación cristalográfica [100] que es la de la superficie que se debe tratar.

Para reducir de manera más importante la reflectividad óptica de una superficie de silicio monocristalino de tipo n, se efectuaron trabajos referentes a un ataque fotoelectroquímico en medio ácido por A. LAGOUBI *et al* (11th Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, 1992 Págs. 250-253). Se revela la superposición de una capa externa nanoporosa (poros de diámetro inferior a 50 nm) y de una capa interna macroporosa (poros de diámetro superior a 50 nm) por la disolución de la capa nanoporosa. La superficie revestida de la capa macroporosa presenta una reflectividad reducida con respecto a la superficie no tratada.

Estos trabajos presentan el inconveniente de referirse solamente a un silicio monocristalino de tipo n. Además, un método fotoelectroquímico no es de utilización fácil en medio industrial.

Los usuarios tienen, por lo tanto, que disponer industrialmente de un método aplicable a nivel industrial para realizar la texturización homogénea de la superficie del silicio multicristalino cualquiera que sea la orientación cristalográfica de los granos en su superficie. Así, trabajos presentados en "Solar energy materials and cells" (vol. 37, nº 1, abril 1995, Ámsterdam NL, Págs. 13-24) y en "23rd IEEE Photovoltaic specialists conference (10-14 mayo 1993, Louisville, USA, Págs. 287-293) describen la formación de una capa anti-reflejo en la superficie del silicio multicristalino de tipo p por ataque químico de la superficie por medio de una solución de HF/HNO₃. La superficie de silicio presente entonces una estructura nanoporosa que disminuye la reflectividad de la célula y aumenta así su eficacia. La anti-reflectividad así como las características de absorción de la superficie por esta texturación química todavía no son óptimas.

La invención tiene por objeto proponer una célula solar que incluye silicio multicristalino del que la eficacia se mejora con respecto a las células solares conocidas y utilizadas en la actualidad.

Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de texturización de la superficie del silicio multicristalino de tipo p que sea eficaz y económico y que permita reducir la reflectividad óptica de manera significativa y aumentar su absorción efectiva.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de texturización de una superficie de silicio multicristalino de tipo p y de sus aleaciones, que incluye una etapa de oxidación química parcial isotrópica de dicha superficie por una solución oxidante que contiene, por otro lado, iones flúor, con el fin de crear en dicha superficie de silicio una capa porosa superficial caracterizado porque dicha etapa de oxidación se realiza de modo que dicha capa porosa superficial defina con el núcleo de material un interfaz que tiene una superficie microtexturizada que incluye una multitud de agujeros de forma alveolar de profundidad y de diámetro comprendido entre 0,1 μm y 10 μm y en el que la relación entre dicha profundidad y dicho diámetro es superior a 1 y porque comprende, por otro lado, una segunda etapa que consiste en disolver dicha capa porosa superficial hasta revelar dicha superficie micro-texturizada.

ES 2 331 495 T3

Otro objeto de la presente invención es una célula solar que incluye silicio multicristalino, de tipo p, o una de sus aleaciones, que presenta una superficie destinada a recibir la radiación luminosa estando esta superficie texturizada por el procedimiento de la invención, dicha superficie de silicio incluye una multitud de agujeros de forma alveolar, de profundidad comprendida entre $0,1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, de diámetro comprendido entre $0,1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, y en el que la relación entre dicha profundidad y dicho diámetro es superior a 1, ocupando la superficie de dichos agujeros más de la mitad de dicha superficie de silicio.

Las células solares según la invención se realizan a partir de un silicio multicristalino, denominado también policristalino, de conducción de tipo p, o de una de sus aleaciones, en particular, con el germanio. El silicio se puede presentar bajo la forma maciza, por ejemplo en placas finas de algunos centenares de micrones de espesor, o bien bajo la forma de una banda o de una capa fina de espesor del orden de $50 \mu\text{m}$.

El silicio de las células según la invención presenta una superficie cribada de cavidades de forma regular, designadas por la expresión "agujeros alveolares", distribuidos de manera homogénea y de la cual la situación es independiente de la orientación cristalográfica de los granos de superficie. La relación entre la profundidad del agujero y su diámetro es uno de los parámetros principales que determinan la eficacia de la captación de la luz incidente en el interior del material. Para la absorción de la luz, la eficacia es tanto mejor que la profundidad del agujero es lo más grande posible pero inferior a $15 \mu\text{m}$, y que la relación profundidad/diámetro es la más elevada posible y superior a 1.

Según otro modo de realización de la invención dicha superficie de silicio está recubierta de una capa antireflejo.

La superficie que se debe tratar, se obtiene, en particular, pero no exclusivamente por aserrado. Una superficie en bruto de aserrado es limpia y libre de impurezas que corre el riesgo de inhibir la oxidación química. No requiere decapado químico para obtener una superficie que presenta un pulido químico. En otros casos, un pulido químico con ayuda de una solución comercial es posible.

El silicio poroso se obtiene durante la primera etapa por una oxidación por vía química en lugares localizados de la superficie del silicio multicristalino de tipo p. Esta operación consiste en oxidar una parte del silicio formando un complejo fluorado que se disuelve, dejando una capa superficial que contiene vacíos llamados poros. La oxidación isotrópica del silicio se obtiene exclusivamente en presencia de iones flúor. La velocidad de corrosión es controlada parcialmente por la concentración en ion flúor en el ámbito de concentración comprendida entre $0,01 \text{ M}$ y 25 M . En estas condiciones, la corrosión del silicio no es homogénea sino localizada lo que se traduce en la formación de silicio poroso.

Según una primera forma de ejecución de la invención, dicha solución oxidante es una solución acuosa ácida que contiene, por otro lado, iones flúor. Preferentemente el pH de la solución es inferior a 5.

Según una segunda forma de ejecución de la invención, dicha solución oxidante es una solución orgánica que contiene, por otro lado, iones flúor, por ejemplo el medio orgánico puede estar constituido por acetonitrilo CN-CH_3 .

Preferentemente, la oxidación es realizada por una solución que contiene un agente oxidante elegido entre el ion cromato a CrO_3^- procedente por ejemplo del ácido crómico HCrO_3 , el ion bromato BrO_3^- proporcionado por ejemplo por el bromato de potasio KBrO_3 , el ion nitrato NO_3^- procedente por ejemplo del ácido nítrico HNO_3 , el ion nitrito NO_2^- proporcionado por ejemplo por el nitrito de sodio NaNO_2 , el ion amina procedente por ejemplo de la etilendiamina, un par redox metálico tal como, por ejemplo, los pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/I_2 , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ o $\text{S}^{2-}/\text{S}^{4+}$, y sus mezclas. Con el fin de evitar una perturbación excesiva de la superficie, es preferible utilizar bajas concentraciones de oxidante.

Para un mejor control de la reacción, se puede añadir a la solución oxidante un agente inhibidor con el fin de ralentizar la velocidad de corrosión del silicio, tal como, por ejemplo, el ácido acético CH_3COOH o cualquier otro compuesto compatible con las condiciones de la reacción y que posee una constante dieléctrica del mismo orden de magnitud que el ácido acético.

Después de la segunda etapa, la disolución controlada del silicio poroso revela una superficie cribada de agujeros de forma alveolar. Este aspecto será designado más tarde con el término "microtexturización".

Dicha segunda etapa consiste en una disolución de silicio poroso en una solución elegida entre una solución acuosa alcalina, una solución orgánica de etilenglicol y una solución orgánica de hidracina. En el caso de una solución acuosa alcalina, dicho alcalino se elige preferentemente entre el hidróxido de sodio NaOH , el hidróxido de potasio KOH , el amoníaco NH_4OH y sus mezclas.

Esta etapa de disolución tiene por objeto eliminar la capa porosa superficial con el fin de evidenciar el interfaz entre esta capa y el núcleo del material. Se trata, por lo tanto, de disolver de manera controlada la capa porosa formada en la primera etapa. La velocidad de disolución está vinculada a la concentración de la solución disolvente que es ventajoso elegir baja. En efecto, es importante controlar el desarrollo de la reacción con el fin de no perturbar la morfología de la nueva superficie revelada por la disolución del silicio poroso.

ES 2 331 495 T3

Según una forma de ejecución preferencial, dicha segunda etapa se realiza en una solución acuosa alcalina cuya concentración en alcalino está comprendida entre 0,001 M y 2 M a una temperatura comprendida entre 0°C y 30°C. Un contacto rápido comprendido entre 1 segundo y 5 minutos es generalmente suficiente.

5 La disolución se puede prolongar hasta que la superficie no presente casi más microtexturización. Medidas de reflexión ponen de manifiesto que la superficie es cada vez menos reflexiva a medida que el tiempo de disolución aumenta, para alcanzar un valor mínimo de reflectividad que corresponde a una superficie microtexturizada según la invención. Luego, la reflectividad aumenta de nuevo cuando la superficie se vuelve más lisa.

10 Según una variante, dicho procedimiento incluye además antes de dicha primera etapa, una etapa previa de ataque químico limitada de dicha superficie por una solución acuosa alcalina a una temperatura superior a 30°C. Esta etapa consiste en disolver una parte del silicio de la superficie. Este tratamiento similar al procedimiento conocido por el estado de la técnica anterior conduce a una macrotexturización de la superficie del silicio en forma de estructuras definidas por los planos cristalográficos [111], que son pirámides en el caso de una superficie orientada [100]. Se
15 procede a continuación a la realización de la primera, luego de la segunda etapa del procedimiento según la invención. La disolución de la capa porosa de silicio evidencia una microtexturización que se añade a la macrotexturización obtenida en la etapa previa para aumentar la eficacia.

20 Según otra variante, dicho procedimiento incluye, además, después de dicha segunda etapa, una tercera etapa que consiste en la deposición de una capa antirreflejos sobre dicha superficie texturizada. Los resultados obtenidos con superficies texturizadas, según el procedimiento de la invención que permiten en algunos casos evitar el empleo de capa antirreflejos, reduciendo ya el coste de fabricación.

25 El procedimiento de la invención tiene por ventaja aumentar la difusión de la radiación luminosa en el silicio a partir de la superficie microtexturizada. El confinamiento óptico se mejora lo que autoriza el empleo de un material de menor calidad electrónica y más económica. La topología regular de la superficie texturizada permite la realización de deposiciones finas, por ejemplo por serigrafía, en particular, para la colección de la corriente eléctrica. Así, la célula solar según la presente invención presenta un rendimiento de conversión fotovoltaico mejorado para un coste reducido.

30 Se comprenderá mejor la invención y otras ventajas y particularidades aparecerán con la lectura de los ejemplos siguientes de modos de realización, dados con carácter ilustrativo y de ninguna manera limitativa, acompañados del dibujo anexo en el cual:

35 - la figura 1 es una fotografía realizada por microscopía electrónica de barrido (0,5 cm = 1 μ m), que representa la superficie del silicio parcialmente microtexturizada por el procedimiento según la presente invención,

40 - la figura 2, similar a la figura 1, representa la superficie del silicio macrotexturizada por el método del estado de la técnica anterior,

- la figura 3, similar a la figura 1, representa la superficie del silicio texturizada por el procedimiento según la invención que incluye la etapa previa de ataque químico,

45 - la figura 4 muestra la tasa de reflexión de la radiación luminosa que incide sobre la superficie del silicio en función de su longitud de onda, según que esta superficie haya sido texturizada por el método del estado de la técnica anterior o por el procedimiento según la presente invención, la tasa de reflexión R en decenas de % (o sea $\times 10\%$) se da en ordenada y en abscisa la longitud de onda incidente L en nm,

50 - la figura 5 es un corte esquemático de una célula solar según la invención,

- la figura 6 da la variación de la corriente en función de la tensión de la célula solar según que ésta incluya silicio cuya superficie haya sido texturizada por el método del estado de la técnica anterior o por el procedimiento según la presente invención, la intensidad I en mA figura en ordenada mientras que la tensión V en mV se da en abscisa,

55 - la figura 7 muestra el histograma de distribución de los rendimientos de conversión fotovoltaica obtenidos durante la fabricación industrial de un lote de células solares según la presente invención, el número N de células está en ordenada y el rendimiento de conversión R se da en forma de clases (referenciadas de a a 1) en abscisa,

60 - la figura 8 es similar a la figura 7 para un lote de células solares fabricadas según el procedimiento del estado de la técnica anterior.

Ejemplo 1

65 Se realiza la texturización de la superficie de una muestra A de silicio multicristalino de tipo p según el procedimiento de la invención. La superficie de la muestra A se pone en contacto parcialmente con una solución acuosa que contiene ácido nítrico HNO_3 y ácido fluorhídrico HF en una relación igual a 3. La duración del tratamiento es de aproximadamente 5 minutos a temperatura ambiente. El silicio de la superficie tratada se vuelve así poroso. Esta capa

ES 2 331 495 T3

porosa se disuelve a continuación por un contacto rápido con una solución alcalina de hidróxido de sodio NaOH en una concentración de aproximadamente 0,12 M.

5 Se obtiene entonces una superficie microtexturizada que presenta agujeros alveolares cuyo diámetro y profundidad son del orden de 10 μm .

Ejemplo 2

10 Se realiza la texturización de la superficie de una muestra B de silicio multicristalino de tipo p según el procedimiento de la invención. La superficie se pone en contacto con una solución acuosa que contiene ácido fluorhídrico HF y nitrito de sodio NaNO_2 en un relación igual a 400. La capa de silicio poroso que se forma es homogénea sobre toda la superficie y su espesor es del orden de 0,6 μm . Esta capa porosa se disuelve a continuación tal como se describe en el ejemplo 1.

15 La figura 1 muestra la zona 10 de la superficie de la muestra A de silicio que se trató. La superficie microtexturizada está constituida por agujeros alveolares cuyo tamaño está comprendido entre 0,1 μm y 0,3 μm , muy superior a la de los poros del silicio poroso formado durante la primera etapa. La zona 11 contigua no sufrió tratamiento.

20 Ejemplo 3

Se realiza la texturización de la superficie de dos muestras C y D de silicio multicristalino de tipo p.

25 La superficie de las muestras se pone en contacto con una solución alcalina de hidróxido de sodio NaOH, de concentración 0,5 M, a la temperatura de 80°C. La figura 2 muestra las pirámides 20 que aparecieron a la superficie de las muestras después del tratamiento de macrotexturización según el procedimiento conocido.

30 Luego la superficie de la muestra D se pone en contacto con una solución acuosa que contiene ácido fluorhídrico HF y nitrito de sodio NaNO_2 tal como se describe en el ejemplo 2. La capa porosa es disuelta a continuación con una solución alcalina tal como se describe en el ejemplo 1.

35 La figura 3 muestra la superficie de la muestra D después del tratamiento de microtexturización según la invención. Se ve que la forma de las pirámides 30 se ha modificado ligeramente, las aristas están menos netas, en particular, en la base de las pirámides, y su superficie presenta un aspecto algodonoso. La microtexturización está presente sobre toda la superficie y el diámetro de los agujeros de forma alveolar es del orden de 0,1 μm a 0,2 μm . Esta microtexturización es similar a la observada en la muestra B del ejemplo 2.

40 Se efectuaron algunas medidas de reflexión total sobre las muestras C y D anteriormente preparadas. Los resultados obtenidos están representados en la figura 4. Ponen de manifiesto que la texturización efectuada en la muestra D según el procedimiento de la presente invención (curva 40) conduce a una mejor absorción de la luz en el ámbito del visible que la macrotexturización sola realizada en la muestra C por el procedimiento del estado de la técnica anterior (curva 41).

45 Ejemplo 4

Se preparan las muestras E y F respectivamente similares a las muestras C y D del ejemplo 3, a excepción del hecho de que se revisten a continuación de una capa antirreflejos.

50 Se efectuaron algunas medidas de reflexión total sobre la muestra F de la misma manera que en el ejemplo 3. En la figura 4, se ve que la deposición de una capa antirreflejos sobre la muestra F cuya texturización se efectuó según el procedimiento de la presente invención conduce a una mejor absorción de la luz en el ámbito del visible (curva 42) que la microtexturización sola realizada sobre la muestra D por el procedimiento de la invención (curva 40).

55

Ejemplo 5

60 Se realizan células solares a partir de las muestras G, H y J preparadas de la siguiente manera. Las muestras se presentan bajo la forma de placas finas de silicio multicristalino de tipo p que posee dos caras de gran superficie. Cada cara se texturiza. La muestra G se trata por el procedimiento del estado de la técnica anterior en condiciones similares a las utilizadas para la muestra C del ejemplo 3. Las muestras H y J fueron preparadas por el procedimiento según la invención de manera similar a la muestra D del ejemplo 3. Por dopaje según un procedimiento conocido, se realiza una unión n-p sobre una cara de las placas. Luego la muestra J se reviste sobre esta cara de una capa antirreflejos.
65 Se adaptan a continuación a las muestras medios clásicos para la colección de la corriente eléctrica producida bajo el efecto de la radiación luminosa.

ES 2 331 495 T3

Una célula solar según la invención, que incluye silicio multicristalino de tipo p preparado de manera similar a la muestra J, está representada en corte esquemático sobre la figura 5. Se presenta bajo la forma de una placa cuadrada de 10 cm de lado y de 200 μm de espesor. Después de la texturización de una de las caras de la placa de silicio multicristalino de tipo p, se realiza en su superficie una difusión de impurezas (átomos de fósforo, de arsénico, etc) que permiten dopar el silicio multicristalino de tipo p en tipo n sin modificar el aspecto de la superficie. La placa consta entonces de un núcleo 1 de silicio multicristalino de tipo p cuya cara texturizada se cubre superficialmente de una capa 2 de bajo espesor de silicio multicristalino de tipo n. El espesor de esta capa 2 es del orden de 0,1 a 1 μm . Se realiza así una unión n-p. Esta superficie, destinada a recibir la radiación luminosa, se reviste de una capa antirreflejos 3, por ejemplo de TiO_2 . Por serigrafía, se deposita una rejilla 4 colectora de corriente a base de polvo de plata que constituye el polo negativo de la célula. Así mismo la cara opuesta se reviste de una rejilla colectora 5 que constituye el polo positivo de la célula.

Los resultados de las células solares son evaluados por los métodos siguientes y los resultados obtenidos se recogen en la tabla I siguiente.

La característica corriente-tensión de la célula se determina imponiendo una variación de tensión de 0 mV a 600 mV bajo una energía incidente 1 KW/m^2 según la norma C.E.I.904-3 (o I.E.C. 904-3) que da una referencia de la distribución espectral de iluminancia solar.

Esta característica está representada en la figura 6 por la curva 60 para la muestra H según la invención y por la curva 61 para la muestra G según el estado de la técnica anterior. Se deducen así los valores máximos en corriente I_{max} y en tensión V_{max} que puede proporcionar la célula.

La medida de la corriente de cortocircuito I_{cc} se efectúa a temperatura ambiente (25°C) para una tensión nula $V = 0$.

El rendimiento de conversión fotovoltaico R se calcula como la relación entre la energía eléctrica restituida y la energía luminosa incidente.

TABLA I

Muestra	I_{cc} (mA)	V_{max} (mV)	I_{max} (mA)	R (%)
G	2384	488	2158	10,50
H	2512	492	2283	11,17
J	3085	496	2846	14,06

Los resultados de las células solares según la invención se traducen en un aumento del rendimiento de conversión fotovoltaico R de 6,4% con respecto al estado de la técnica anterior. Una ganancia suplementaria de 26% se obtiene con estas células por la adición de una capa antirreflejos. Así mismo la corriente de cortocircuito I_{cc} de las células de la invención es superior del 5,4% con respecto a las células del estado de la técnica anterior.

Ejemplo 6

Se fabrican industrialmente dos lotes que incluyen cada uno aproximadamente 400 células solares, respectivamente con las muestras J y K. Se describe la preparación de la muestra J en el ejemplo 5. La muestra K se prepara de manera similar a la muestra G del ejemplo 5, a excepción del hecho de que se reviste de una capa antirreflejos de la misma manera que la muestra J.

Las células realizadas se evalúan por un ensayo eléctrico. El ensayo consiste en imponer a cada célula una tensión de 450 mV y en medir la corriente que proporciona. Según el rendimiento de conversión fotovoltaico R obtenido, las células se ordenan por clases, referenciadas de a a l, donde a es la clase que corresponde al rendimiento más elevado (R superior o igual a 14%) y donde la clase l corresponde a las células de más bajo rendimiento (R comprendido entre 11,50 y 11,25%).

Los histogramas de distribución están representados en las figuras 7 y 8 que corresponden respectivamente a las muestras J y K.

ES 2 331 495 T3

En el lote fabricado con las muestras K del estado de la técnica anterior, centrado en la clase d (R comprendido entre 13,50 y 13,25%), las células se encuentran en su mayoría en las clases de rendimiento c a e (R comprendido entre 13,75 y 13%). Hay que señalar que se encuentran muy pocas células en las clases a y b que corresponden a los rendimientos más elevados (R superior o igual a 13,75%).

5

El lote que utiliza las muestras J según la presente invención incluye una mayoría de células que presentan rendimientos situados en las clases a a c (R superior o igual a 13,50%) que corresponden a los rendimientos más elevados.

10

Por supuesto, las distintas aplicaciones numéricas proporcionadas sólo lo son como ejemplo, y la presente invención no se limita a los modos de realización descritos sino es susceptible numerosas variantes accesibles al experto en la técnica. En particular las condiciones paramétricas de las distintas etapas del procedimiento, tal como, por ejemplo, la duración o la temperatura, se pueden adaptar sin salir del marco de la presente invención.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 331 495 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de texturización de una superficie de silicio multicristalino de tipo p y de sus aleaciones, que
incluye una etapa de oxidación química parcial isotrópica de dicha superficie por una solución oxidante que contiene,
por otro lado, iones flúor, con el fin de crear en dicha superficie de silicio una capa porosa superficial **caracterizado**
porque dicha etapa de oxidación se realiza de modo que dicha capa porosa superficial define con el núcleo del material
un interfaz que tiene una superficie microtexturizada que incluye una multitud de agujeros de forma alveolar de
10 profundidad y de diámetro comprendido entre 0,1 μm y 10 μm y cuya relación entre dicha profundidad y dicho
diámetro es superior a 1 y porque comprende, por otro lado, una segunda etapa que consiste en disolver dicha capa
porosa superficial hasta revelar dicha superficie microtexturizada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha solución es una solución acuosa ácida.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha solución es una solución orgánica.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual dicha solución contiene un agente
oxidante elegido entre el ion cromo, el ion bromato, el ion nitrato, el ion nitrito, el ion amino, un par redox metálico y
sus mezclas.

20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicha solución contiene por otro
lado un agente inhibidor.

25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicha segunda etapa consiste en
una disolución en una solución elegida entre una solución acuosa alcalina, una solución orgánica de etilenglicol y una
solución orgánica de hidracina.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual dicha disolución se efectúa en una solución acuosa alcalina
en la que la concentración en alcalino está comprendida entre 0,001 M y 2 M.

30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el cual dicho alcalino se elige entre el
hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el amoníaco y sus mezclas.

35 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye además antes de dicha etapa de
oxidación química una etapa previa de ataque químico limitado de dicha superficie por una solución acuosa alcalina a
una temperatura superior a 30°C.

40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que incluye además después de dicha segunda
etapa, una tercera etapa que consiste en la deposición de una capa antirreflejos sobre dicha superficie.

45 11. Célula solar que incluye silicio multicristalino de tipo p, o una de sus aleaciones, que presenta una superficie
destinada a recibir la radiación luminosa, siendo esta superficie texturizada por el procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 9, incluyendo dicha superficie una multitud de agujeros de formas alveolares, de profundi-
dad comprendida entre 0,1 μm y 10 μm , de diámetro comprendido entre 0,1 μm y 10 μm , y que la relación entre dicha
profundidad y dicho diámetro es superior a 1, ocupando la superficie de dichos agujeros más de la mitad de dicha
superficie de silicio.

50 12. Célula solar según la reivindicación 11, en la cual dicha superficie de silicio se cubre de una capa antirreflejos.

50

55

60

65

FIG. 1

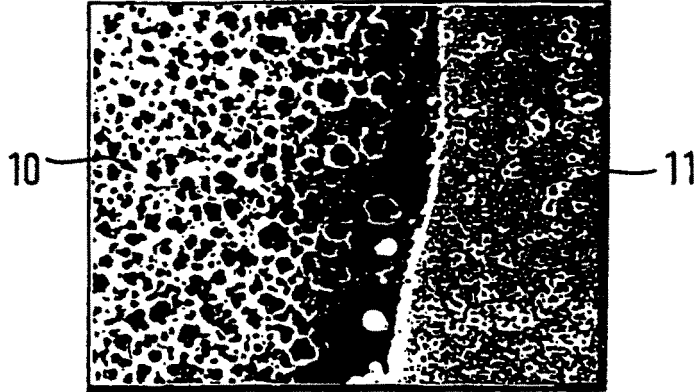


FIG. 2

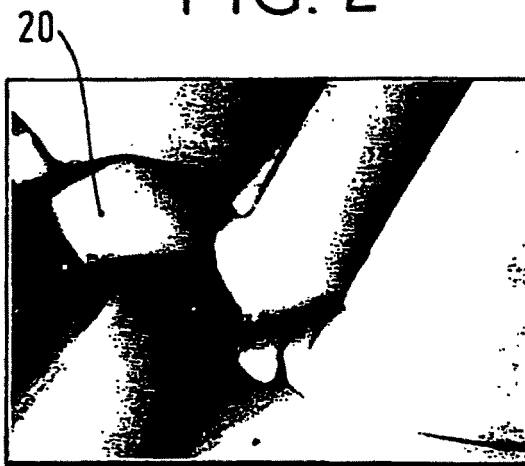


FIG. 3



FIG. 4

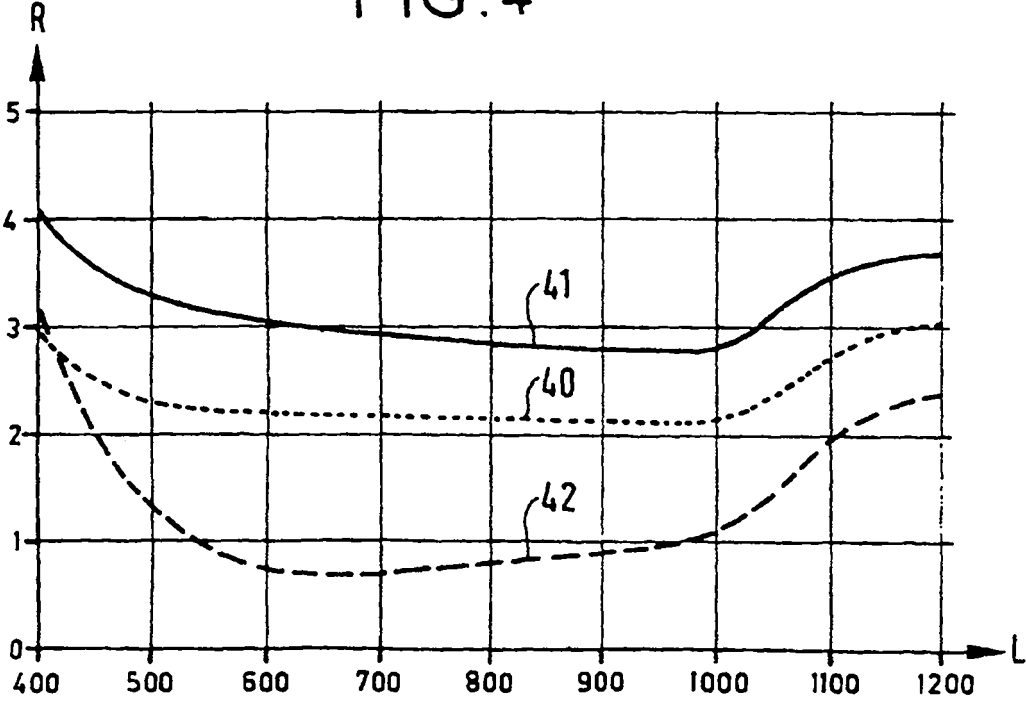


FIG. 5

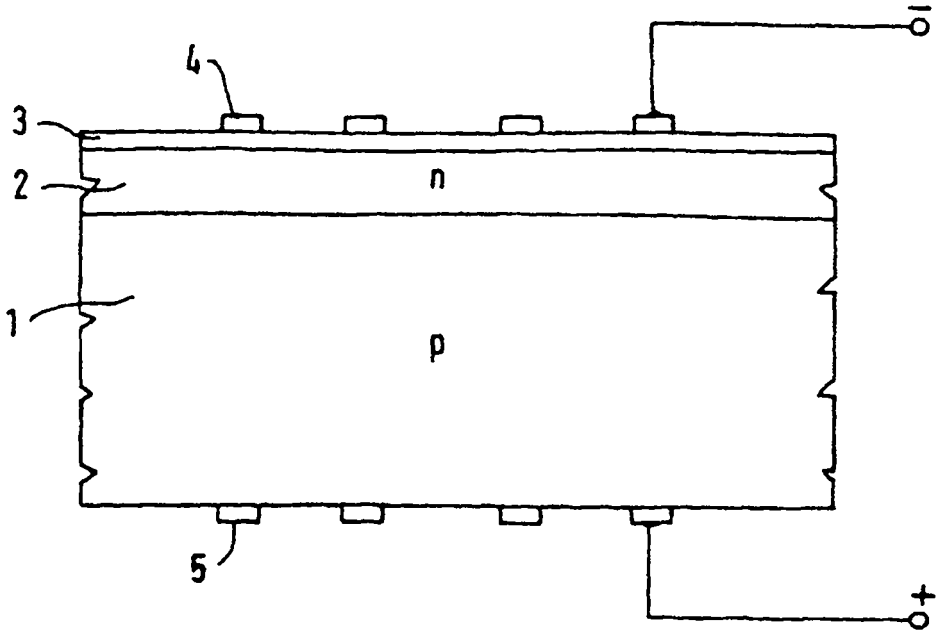


FIG. 6

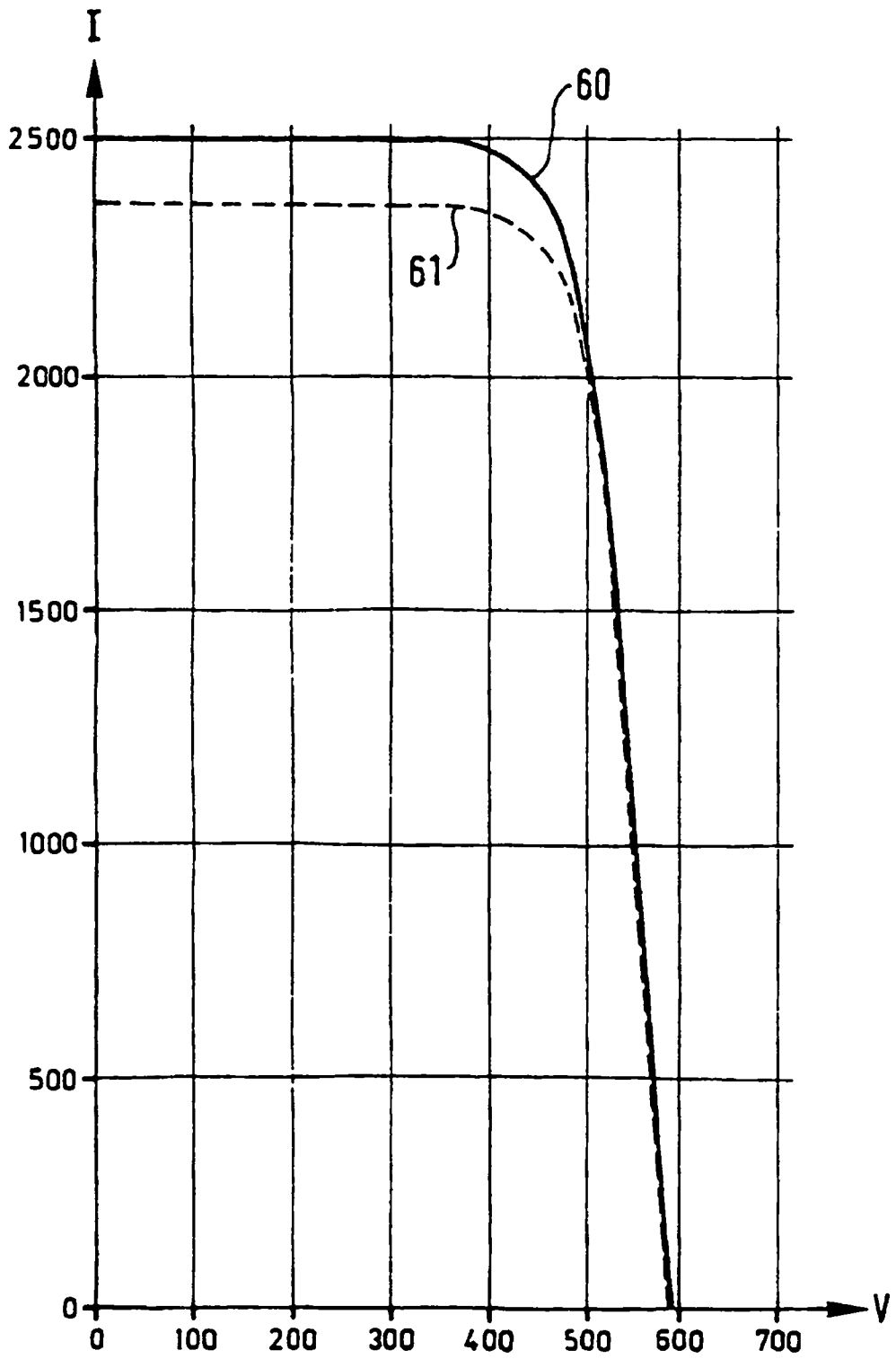


FIG.7

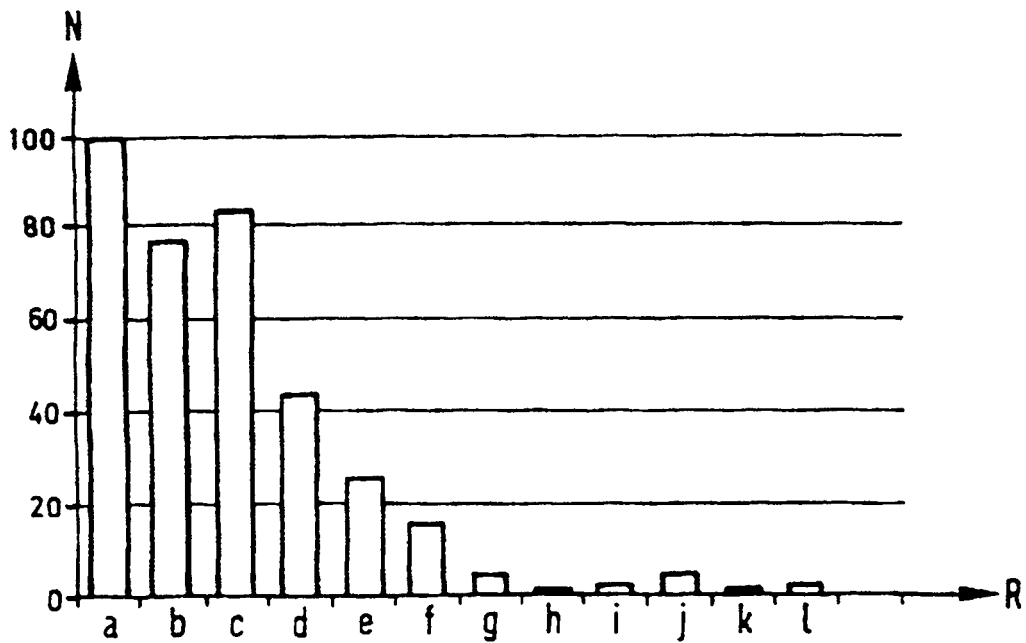


FIG.8

