

CELDA SOLARES DE SILICIO CRISTALINO EN LA CNEA: AVANCES EN EL ULTIMO AÑO

C.G. Bolzi, C. Bruno, E. Campitelli, J.C. Durán, A. Frigerio,
E.M. Godfrin, A. Lamagna, L.M. Merino, J.C. Plá y G.L. Venier

Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento Fuentes Renovables y Uso Racional de la Energía
División Energía Solar

Avda. Libertador 8250 - 1429 Buenos Aires
Tel.: (01) 754-7131 , FAX: (01) 754-7130 , E-mail: duran@cnea.edu.ar

Resumen

Se presentan los avances realizados, desde octubre de 1993 hasta el presente, en el desarrollo y la puesta a punto del proceso de elaboración de celdas solares a partir de obleas de silicio cristalino.

Como material de partida se utilizaron obleas tipo *p*, dopadas con boro, con resistividades entre 0,7 y 10 Ωcm . Se realizaron 70 experiencias de pre-deposición con diversos tiempos de burbujeo, entre 2 y 20 minutos, a través de la fuente líquida de POCl_3 . Ello permitió analizar la repetibilidad del proceso y hallar la correlación entre el tiempo de burbujeo y las características de la juntura obtenida.

Como proceso alternativo a la difusión en horno, se realizaron las primeras experiencias de implantación iónica de *P*, a partir de una fuente gaseosa de fosfamina, seguida de un proceso de recocido.

Los depósitos de contactos metálicos se continuaron realizando por evaporación en cámara de vacío de una multicapa de *Ti-Pd-Ag*, utilizando dos técnicas diferentes para la formación de la grilla. Como técnicas antirreflectantes se utilizaron el texturado superficial y el depósito por evaporación de capa antirreflectante de *SiO*. Se hicieron cálculos teóricos de diseño y optimización de multicapas antirreflectantes sobre superficies planas o texturadas.

Se presentan los resultados obtenidos y se comparan los valores experimentales con simulaciones teóricas.

1 Introducción

La División Energía Solar (DES) de la CNEA está llevando a cabo un proyecto de desarrollo de la tecnología de elaboración de celdas solares a partir de obleas de silicio monocristalino [1]. Este proyecto consta esencialmente de dos etapas: (i) puesta a punto del proceso correspondiente a celdas convencionales, y (ii) investigación y desarrollo en celdas solares de silicio

de alta eficiencia. Durante el último año se realizaron importantes avances en la primera de ellas y se iniciaron actividades de desarrollo en la segunda.

Se presentan los avances realizados, desde octubre de 1993 hasta la fecha, en el desarrollo y la puesta a punto del proceso de elaboración de celdas solares a partir de obleas de silicio cristalino. Los mismos se describen asociados a las tres etapas principales del proceso: elaboración de la juntura, depósito de los contactos y realización del tratamiento antirreflectante.

Como material de partida se utilizaron obleas tipo *p*, dopadas con boro, de dos procedencias: (i) cortadas de un lingote crecido en la División Energía Solar (DES) de la CNEA, con resistividades de aproximadamente $5 \Omega\text{cm}$, y (ii) comerciales adquiridas a la empresa italiana MEMC Electronic Materials, con resistividades en tres intervalos diferentes ($0,72-1,08 \Omega\text{cm}$; $4,5-6,0 \Omega\text{cm}$; $6,8-9,2 \Omega\text{cm}$). Se realizaron numerosas experiencias de elaboración de junturas en horno de difusión, utilizando el proceso propuesto por A. Cuevas [2] con algunas variantes.

Como proceso alternativo a la difusión de la juntura en horno, se realizaron las primeras experiencias de implantación iónica de *P*, a partir de una fuente gaseosa de fosamina, seguida de un proceso de recocido a fin de obtener una juntura con características apropiadas para dispositivos fotovoltaicos.

Los depósitos de contactos metálicos se continuaron realizando por evaporación en cámara de vacío de una multicapa de *Ti-Pd-Ag*, utilizando dos técnicas diferentes para la formación de la grilla de contacto frontal: máscara metálica y máscara de fotorresina impresa por fotolitografía.

En cuanto a las técnicas antirreflectantes, se utilizaron texturado superficial mediante ataque químico básico y depósito de capa antirreflectante de *SiO* por evaporación. Asimismo, se hicieron algunas pruebas combinando ambas técnicas y se está realizando la puesta a punto de un equipo de vacío apto para el depósito de multicapas en forma controlada ópticamente. En paralelo con las actividades experimentales en este campo, se hicieron cálculos teóricos de diseño y optimización de multicapas antirreflectantes sobre superficies planas o texturadas de silicio.

Se presentan los resultados obtenidos para los diferentes procesos y obleas utilizados en la fabricación, en particular los referidos a la caracterización eléctrica del dispositivo. Los valores experimentales se comparan con simulaciones teóricas orientadas, especialmente, a identificar la influencia de los diferentes parámetros de la celda sobre sus características principales: tensión de circuito abierto, corriente de cortocircuito y eficiencia.

2 Elaboración de la juntura

Las celdas solares convencionales están constituidas básicamente por un semiconductor extrínseco (típicamente, *Si* tipo *p*) con emisores frontal (*Si* n^+) y posterior (*Si* p^+) fuertemente dopados. Como se mencionó previamente, la elaboración de ambas junturas se realiza mediante dos procesos alternativos: difusión e implantación iónica. Ambos incluyen una limpieza convencional que consta de los siguientes pasos: (i) limpieza con solventes en caliente, ultrasonido y enjuague con agua deionizada en un sistema en cascada; (ii) pulido químico, mediante una solución de ácidos acético, fluorhídrico, sulfúrico y nítrico, para eliminar el daño mecánico superficial, producido principalmente en el corte; (iii) limpieza final del tipo utilizado para la producción de dispositivos electrónicos *metal-óxido-semiconductor* (limpieza MOS),

que consta de diversos pasos: limpieza con solventes, limpieza orgánica, ataque con HF y limpieza inorgánica, seguido cada uno de estos pasos por un enjuague con agua deionizada.

Es de destacar que en el caso de la implantación iónica, la limpieza MOS puede realizarse luego de la implantación, por tratarse éste de un proceso a baja temperatura. Por el contrario, en el proceso en horno de difusión, dicha limpieza debe realizarse previa a la predeposición.

2.1 Juntura difundida

El dopaje y la profundidad del emisor frontal influyen en forma importante sobre el funcionamiento de la celda. En particular, determinan parcialmente la respuesta espectral y la resistencia serie -consecuentemente las pérdidas óhmicas- del dispositivo. Por tal motivo, se realizaron numerosas experiencias a fin de chequear la repetibilidad del proceso de difusión utilizado y de analizar la correlación entre los parámetros del mismo (en especial, el tiempo de burbujeo) y las características de la zona n^+ obtenida.

El proceso utilizado [2,1] consta básicamente de una predeposición a aproximadamente $850^{\circ}C$, por burbujeo a través de una fuente líquida de $POCl_3$, una evaporación de Al en la cara posterior de la celda (la que posteriormente da lugar a la región p^+) y un recocido ("drive-in") de 1 ó 3 horas a $1050^{\circ}C$, lo que da por resultado un dispositivo n^+pp^+ .

Se realizaron 70 experiencias de pre-deposición con diversos tiempos de burbujeo t entre 2 y 20 minutos. Ello permitió determinar la importancia de la saturación del horno con P a fin de lograr una buena repetibilidad y homogeneidad en las características de la zona n^+ , y hallar la correlación entre el tiempo de burbujeo y la resistencia de capa alcanzada. La caracterización de las obleas difundidas se realizó mediante la medición de la resistencia de capa utilizando la técnica de 4-puntas.

En la Tabla 1 se dan valores característicos de resistencia de capa obtenidos en obleas de aproximadamente $5 \Omega cm$ para diferentes valores de t [3]. Es de destacar que estos valores deben ser tomados como indicativos, dado que tienen una dispersión importante (en algunos casos pueden llegar a un factor 2) y que el resultado obtenido no sólo depende de los flujos de gases y temperaturas, sino también de las posiciones relativas y la cantidad de obleas en la nave portamuestras. En particular, se ha observado que al disminuir la distancia entre las obleas en la predeposición disminuye también el dopaje obtenido, o sea que aumenta la resistencia de capa final. Los resultados de Tabla 1 corresponden a sólo dos obleas en la nave y separadas entre sí aproximadamente 5 cm.

En una muestra correspondiente a un burbujeo de 10 minutos y un recocido de 1 hora, se determinó el perfil de concentración de fósforo mediante la remoción de capas superficiales por el método de oxidación anódica combinada con la medición de la resistividad de capa resultante [3]. Los resultados obtenidos indican dopajes superficiales superiores a 10^{20} átomos/ cm^3 , con profundidades de juntura de alrededor de $1\mu m$.

La mayoría de las celdas elaboradas hasta el presente se hicieron sobre obleas dopadas con 10 minutos de burbujeo y recocido de 3 horas. Con un número reducido de muestras se iniciaron experiencias de preparación de celdas a partir de obleas con diferentes valores de dopaje superficial y de profundidad del emisor n^+ . Las celdas así obtenidas se caracterizaron mediante la medición de la curva de respuesta I-V bajo distintos espectros de la radiación incidente, a fin de analizar la influencia de las características del emisor sobre la respuesta espectral de la celda.

t burb. (min)	R_{capa} después predep (Ω/\square)	R_{capa} después "drive-in" (Ω/\square)
3	420	40
5	310	33
7	240	27
10	150	22
15	80	16
20	60	13

Tabla 1: Valores característicos de la resistencia de capa (después de la predeposición y después del "drive-in") obtenidos con diferentes tiempos de burbujeo t .

2.2 Juntura implantada

La implantación iónica, como herramienta de dopaje, permite un control más preciso de la cantidad de dopante introducido y de la homogeneidad de su distribución, en relación con la difusión convencional en horno. En consecuencia, la repetibilidad obtenible en las características de las celdas producidas por implantación es mayor que por la descrita en la sección anterior.

Por las razones expuestas, se decidió aprovechar la puesta en marcha, en el Departamento de Física de la CNEA, de un equipo Implantador Iónico Varian 200DF4 con fuente gaseosa. Dado que con este equipo el dopaje con fósforo (equivalente a la pre-deposición) se realiza ionizando fosfamina a temperatura ambiente, fue necesario instalar un sistema monitor de dicho gas, debido a su elevada toxicidad.

Recientemente, se realizaron las primeras pruebas de implantación del ion $^{32}P^+$ en dicho equipo, sobre obleas de Si tipo p comerciales de 10cm de diámetro. Se implantó fósforo a 50keV con una dosis de $2,5 \times 10^{15}$ iones/cm² en la cara frontal, y boro en la posterior, con igual dosis y energía.

Luego de la implantación, se cortaron las obleas en cuadrados de 2,5cm de lado y se sometieron las mismas al siguiente tratamiento térmico en flujo de nitrógeno seco (7l/min): 120 minutos a 550°C, 30 minutos a 850°C y nuevamente 120 minutos a 550°C. El paso inicial produce una recristalización epitaxial de la red de silicio dañada durante el proceso de implantación, a 850°C tiene lugar la activación eléctrica del dopante, y el paso final, a baja temperatura, permite mejorar la vida media de los portadores minoritarios.

Las muestras así obtenidas dieron lugar a las primeras celdas de silicio monocristalino elaboradas por implantación iónica en el país.

3 Depósito de contactos

El depósito de películas metálicas delgadas sobre la superficie de silicio con el propósito de formar los contactos se realizó por evaporación en cámara de vacío, por ser ésta la técnica más apropiada a nivel de laboratorio. Se trabajó en ambas caras del dispositivo con una multicapa de titanio-paladio-plata (Ti - Pd - Ag), con un espesor total entre 0,5 y 1,5 μm .

La elaboración de la grilla de contacto frontal se realiza por evaporación sucesiva de Ti , Pd y Ag sobre máscaras metálicas o máscaras de fotorresina impresas por fotolitografía. Las experiencias realizadas en este tema durante el último año estuvieron orientadas principalmente a lograr una buena adherencia de la fotorresina y del contacto metálico sobre el silicio, a fin de mejorar la resolución y la repetibilidad del proceso. Con el mismo objetivo, se comenzó a utilizar la fotorresina OLIU-HUNT, específicamente desarrollada para microelectrónica, en reemplazo de la de origen nacional.

Recientemente, se ha adquirido un motor de corriente continua con su correspondiente control de velocidad para reemplazar el motor de corriente alterna (no apto para trabajar en diferentes velocidades) utilizado hasta el presente en el centrifugador ("spinner") desarrollado en la CNEA. Ello permitirá un control más preciso del espesor de la fotorresina depositada. Cabe destacar que esto es fundamental para alcanzar anchos de líneas de contacto de unos pocos micrones.

4 Tratamientos antirreflectantes

Se continuó utilizando rutinariamente como tratamiento antirreflectante el texturado aleatorio de la superficie mediante un ataque químico básico con una solución de KOH al 45% en peso, de acuerdo con la optimización realizada por King y Buck [4]. Previo a dicho ataque, las obleas reciben un tratamiento que incluye un pulido mecánico seguido de un pulido químico básico.

Por otra parte, se realizaron depósitos de capas dieléctricas AR (en particular, SiO) por evaporación, sobre obleas con la junta difundida y sin tratamiento antirreflectante previo. Se hicieron también algunas pruebas combinando ambas técnicas (capa AR sobre superficie texturada). Se hicieron también algunas pruebas combinando ambas técnicas. En paralelo, se está realizando la puesta a punto de un equipo de vacío apto para el depósito de multicapas con control óptico de espesores, el cual permitirá el depósito de multicapas más complejas.

Se efectuaron cálculos teóricos de diseño y optimización de multicapas antirreflectantes sobre superficies planas o texturadas de silicio. A modo de ejemplo, en la Fig. 1 se comparan las curvas de reflectividad en función de la longitud de onda para una y dos capas AR con espesores optimizados: (a) monocapa de SiO , $n = 1.83$, de $85nm$ de espesor, y (b) sistema de dos capas de ZnS , $n = 2.36$, de $61nm$ y de MgF_2 , $n = 1.38$, de $103nm$.

En colaboración con el Depto. de Física de la CNEA se realizaron las primeras pruebas de celdas solares con capa AR de material similar diamante ("diamond-like").

5 Resultados y conclusiones

La caracterización eléctrica de las celdas solares elaboradas se realiza mediante iluminación con radiación solar y con lámpara de filamento de tungsteno de $250W$ con reflector dicróico [5]. La curva corriente-tensión ($I-V$) del dispositivo se obtiene mediante la carga electrónica y el sistema de adquisición de datos desarrollado en la DES [5].

Se ha logrado una razonable repetibilidad en las características de las celdas, con valores de tensión de circuito abierto (V_{ca}) entre 540 y $580mV$, densidad de corriente de cortocircuito

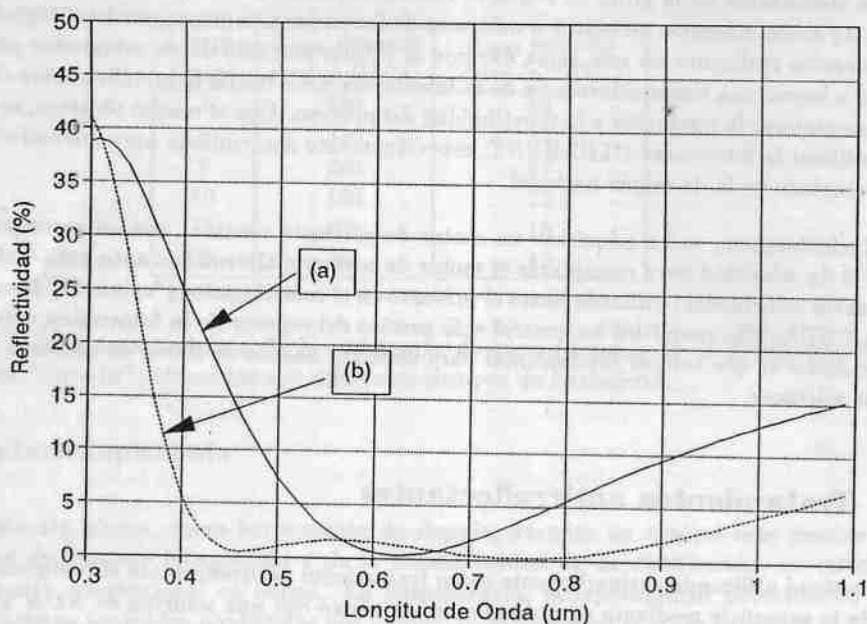


Figura 1: Reflectividad en función de la longitud de onda para: (a) monocapa de SiO_2 , $n = 1.83$, de $85nm$ de espesor, y (b) sistema de dos capas de ZnS , $n = 2.36$, de $61nm$ y de MgF_2 , $n = 1.38$, de $103nm$.

(J_{cc}) entre 22 y $32mA/cm^2$, factor de llenado (FF , "fill factor") entre $0,60$ y $0,76$, y eficiencias (η) con valores máximos entre 10 y 11% .

Las células elaboradas a partir de obleas comerciales en tres rangos de resistividad ρ_b ($0,72-1,08 \Omega cm$; $4,5-6,0 \Omega cm$; $6,8-9,2 \Omega cm$) muestran buena correlación entre la tensión de circuito abierto V_{ca} y ρ_b , según lo esperado teóricamente. En cambio no se observa aún una clara dependencia de la densidad de corriente de cortocircuito J_{cc} con la resistividad. En la Tabla 2 se dan algunos valores típicos de V_{ca} para los tres rangos de resistividades y se los compara con valores teóricos obtenidos con el programa de simulación unidimensional PC-1D [6]. Esta comparación debe considerarse como preliminar dado que diversos parámetros utilizados en la misma (en particular, velocidades de recombinación superficial y longitud de difusión de portadores minoritarios) aún no han sido medidos, por lo cual fue necesario utilizar valores estimados.

ρ_b (Ωcm)	V_{ca} mV	V_{ca} teór. mV
0,72-1,08	580	606
4,50-6,00	550	560
6,80-9,20	530	549

Tabla 2: Valores experimentales máximos y teóricos de la tensión de circuito abierto, V_{ca} , para tres rangos de resistividades de la base.

Cabe destacar que con los niveles de repetibilidad y confiabilidad de los procesos alcanzados hasta el presente, la optimización teórica de la profundidad de juntura y de la grilla de contacto no resultan aún demasiado importantes, debido a que su variación introduce efectos poco apreciables frente a las dispersiones producidas por otros parámetros todavía no totalmente controlados. De todas maneras, se continúa trabajando en simulación teórica y diseño de dispositivos y contactos, ya que ello permite sacar conclusiones y evaluar parámetros característicos de los dispositivos fabricados.

La Fig. 2 muestra, a modo de ejemplo, las curvas $J - V$ de tres celdas, elaboradas por difusión, con capa antirreflectante (curvas a y b) y texturada (curva c). La curva (a) corresponde a una de las celdas con mejor eficiencia, mientras que las (b) y (c) corresponden a las de mejor factor de llenado. La Fig. 3, por su parte, muestra la curva $J - V$ de una celda elaborada por implantación iónica, sin capa antirreflectante.

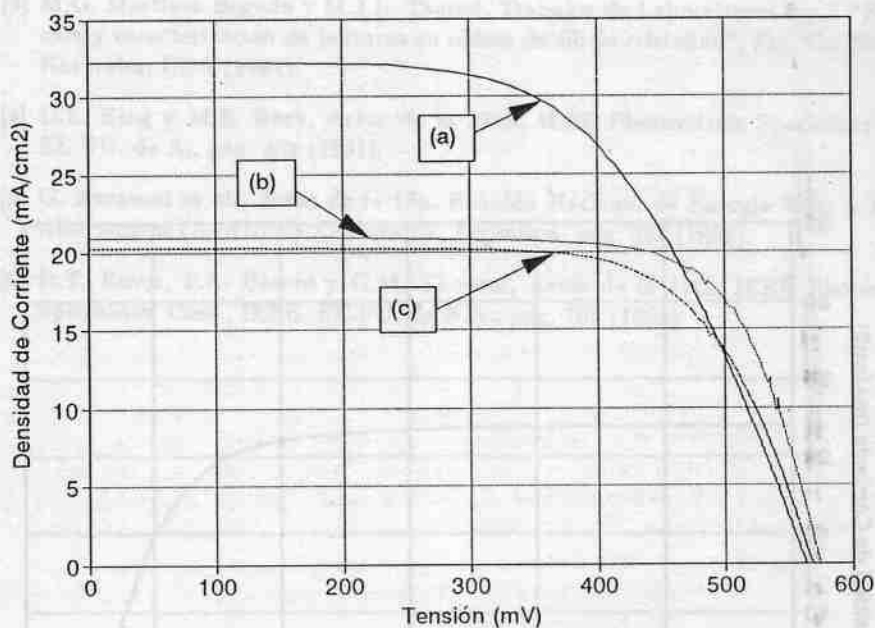


Figura 2: Curva $J - V$ de tres celdas elaboradas por difusión: (a) y (b) con capa AR, y (c) texturada.

Los parámetros característicos de las curvas $J - V$ graficadas en las Figs. 2 y 3 se dan en la Tabla 3.

Si bien las eficiencias alcanzadas son aún relativamente bajas, los avances logrados en poco menos de dos años (desde que se completó el equipamiento mediante la instalación del horno de difusión) resultan alentadores, especialmente teniendo en cuenta las fuertes limitaciones presupuestarias y las condiciones aún no apropiadas de los laboratorios en los que se están llevando a cabo las actividades.

Celda	V_{ca} (mV)	J_{cc} (mA)	FF	η
(a)	563	32	0,60	10,8
(b)	579	21	0,74	8,9
(c)	568	20	0,70	8,0
(d)	554	22	0,72	8,8

Tabla 3: Parámetros característicos de las celdas correspondientes a las Figs. 2 (curvas a, b y c) y 3 (d). Esta última corresponde a una celda implantada sin tratamiento antirreflectante.

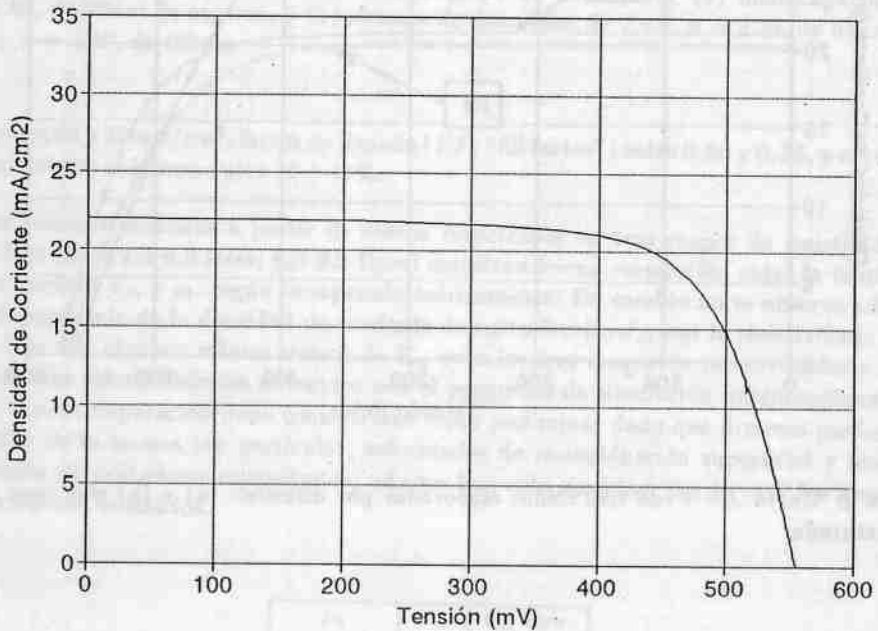


Figura 3: Curva $J - V$ característica de una celda elaborada por implantación iónica, sin capa antirreflectante.

Agradecimientos

Los autores agradecen muy especialmente a J.A. Moragues por el importante apoyo brindado durante todo el desarrollo del proyecto. Asimismo, agradecen a H. Huck y J. Orecchia por el depósito de las capas AR del tipo "diamond-like", y a A. Filevich y J. Fernández Vázquez por la implantación de fósforo y boro en obleas de silicio.

Referencias

- [1] G. Azzaroni et al., Actas de la 16a. Reunión Nacional de Energía Solar y Fuentes Alternativas (ASADES), La Plata, Argentina, en prensa (1993).
- [2] A. Cuevas, Actas de la 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conf. (PVSEC-6), Nueva Delhi, India, pág. 267 (1992).
- [3] M.G. Martínez Bogado y M.J.L. Tamasi, Trabajos de Laboratorios 6 y 7 "Elaboración y caracterización de juntas en obleas de silicio cristalino", Fac. Cs. Exactas y Naturales, UBA (1994).
- [4] D.L. King y M.E. Buck, Actas de la 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., EE.UU. de A., pág. 303 (1991).
- [5] G. Azzaroni et al., Actas de la 15a. Reunión Nacional de Energía Solar y Fuentes Alternativas (ASADES), Catamarca, Argentina, pág. 527 (1992).
- [6] D.T. Rover, P.A. Basore y G.M. Thorson, Actas de la 17th. IEEE Photovoltaics Specialists' Conf., IEEE, EE.UU. de N.A., pág. 703 (1985).

