

DESARROLLO DE CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO EN LA CNEA: EFICIENCIAS SUPERIORES AL 14%

C.G. Bolzi, C. Bruno, E. Campitelli*, J.C. Durán,
E.M. Godfrin, A. Lamagna, L.M. Merino, J.C. Plá, G.L. Venier,
M.G. Martínez Bogado*, M.J.L. Tamasi*

División Energía Solar
Comisión Nacional de Energía Atómica
Avda. Libertador 8250 - 1429 Buenos Aires
Tel.: (01) 754-7131, Fax: (01) 754-7130, E-mail: duran@cnea.edu.ar

RESUMEN

Se presenta el estado de avance del desarrollo de celdas solares de silicio monocristalino en la CNEA. El proceso de elaboración de la estructura n^+pp^+ utilizado actualmente consta de un único paso a alta temperatura, previo al cual se realiza un depósito de una película de Al sobre una de las caras de la oblea de Si tipo p. De este modo, el emisor p^+ se genera simultáneamente con la difusión de la juntura frontal. Se utilizan rampas controladas de ascenso y descenso de temperatura a fin de minimizar la aparición de defectos que reduzcan la vida media de portadores minoritarios.

Previo al depósito de los contactos por evaporación, se realiza una limpieza iónica de la superficie. La grilla de contacto frontal se genera mediante la técnica de fotolitografía, alcanzándose una resolución por debajo de los $50 \mu\text{m}$. Las técnicas antirreflectantes usadas incluyen el depósito de multicapas dieléctricas (SiO o ZnS-MgF_2) y el texturado aleatorio de la superficie combinado con una capa de SiO_2 .

Se alcanzaron valores de tensión de circuito abierto superiores a 600 mV, corriente de cortocircuito mayores a 30 mA/cm^2 , factor de llenado ("fill factor") de 0,80, y eficiencias por encima del 14%.

1. Introducción

El proyecto de desarrollo de celdas solares de Si cristalino en la CNEA consta de dos etapas. La primera tiene como objetivo lograr la puesta a punto del proceso correspondiente a celdas convencionales, mientras que la segunda está orientada al desarrollo de celdas de alta eficiencia. Si bien la primera se encuen-

* Profesional de la Carrera del Personal de Apoyo del CONICET

* Alumnas de la Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (U.B.A.)

tra aún en ejecución, parte de las actividades que se realizan actualmente tienen por finalidad poner a punto técnicas relacionadas con la segunda.

Durante el último año se han utilizado dos procesos^{1,2} de difusión de fósforo a partir de una fuente líquida de $POCl_3$. La diferencia principal entre ambos se encuentra en el número de pasos a alta temperatura requerido para la formación de las junturas n^+p (frontal) y p^+p (posterior). Mientras el proceso propuesto por Cuevas¹ consta de dos pasos en el horno de difusión (predeposición y "drive-in"), el descrito en Ref. 2 utiliza un solo paso para lograr el mismo objetivo. Aunque ambos son apropiados para lograr celdas de silicio con eficiencias de alrededor del 19%, el segundo presenta alguna ventaja en caso de no disponer de un área limpia apropiada para el desarrollo de dispositivos (a menor número de pasos a alta temperatura, menor contaminación de las muestras).

Actualmente, el proceso de elaboración consta de 4 etapas: elaboración de la ventana de óxido, generación de las junturas², depósito de los contactos frontal y posterior, y aplicación de un tratamiento antirreflectante (AR).

Como material de partida se utilizan regularmente obleas tipo p dopadas con boro de dos procedencias: (a) cortadas de un lingote crecido en la División Energía Solar (DES) con resistividades de aproximadamente $5 \Omega\text{cm}$; (b) comerciales adquiridas a la empresa italiana MEMC Electronic Materials, con resistividades en tres intervalos diferentes ($0,72-1,08 \Omega\text{cm}$; $4,5-6,0 \Omega\text{cm}$; $6,8-9,2 \Omega\text{cm}$). Asimismo, se realizaron las primeras pruebas sobre obleas tipo n de origen comercial (MEMC Electronic Materials).

Se trabaja con contactos frontal y posterior de $Ti-Pd-Ag$, depositados por evaporación. La elaboración de la grilla de contacto frontal se realiza utilizando máscaras de resina impresa por fotolitografía.

Se utilizan diversos tratamientos antirreflectantes (AR): crecimiento de SiO_2 por oxidación seca o húmeda del Si , depósito de SiO y de MgF_2-ZnS por evaporación en cámara de vacío, y texturado superficial.

A fin de encarar el desarrollo de dispositivos más sofisticados, se realizaron las primeras experiencias de difusiones localizadas del dopante (P). Paralelamente, se iniciaron tareas y se continúa trabajando en la modificación del laboratorio, a fin de transformarlo en un área limpia apropiada para el desarrollo de dichos dispositivos.

2. Generación de las junturas

La elaboración de la juntura frontal de la celda genera, en caso de que no se interponga ninguna barrera, una zona fuertemente dopada en los bordes de la misma, dando lugar a la aparición de una resistencia paralela que deteriora las características eléctricas del dispositivo. El dopaje en los bordes puede eliminarse por métodos mecánicos (corte o pulido) o químicos. Una alternativa más conve-

niente, usual en la industria electrónica, consiste en utilizar ventanas de SiO_2 como barrera para la difusión de fósforo. Esto se realiza creciendo térmicamente el óxido sobre la superficie de la oblea (normalmente, por oxidación húmeda a temperaturas entre 900 y 1100°C) hasta espesores de 0,3-0,4 μm , abriendo luego una ventana mediante la técnica de fotolitografía seguida de un ataque en una solución de *FH*.

El proceso completo de elaboración de las juntas utilizado, consta de las siguientes etapas.

1. Depósito de una capa de *Al* de aproximadamente 1 μm de espesor, por evaporación en cámara de vacío, previa limpieza de la superficie mediante bombardeo iónico.
2. Formación simultánea de las juntas frontal, por deposición a partir de una fuente líquida de POCl_3 , y posterior, por difusión del *Al* previamente evaporado.
 - a) Introducción lenta de las muestras en el horno, a una temperatura de 800°C, en ambiente de N_2 (7 l/min).
 - b) Calentamiento del horno mediante una rampa de 5°C/min hasta la temperatura de trabajo (típicamente, 900°C), en ambiente de N_2 (7 l/min).
 - c) Predeposición de *P* en ambiente de O_2 (7 l/min), por burbujeo de 0,8 l/min de N_2 a través de la fuente, durante 3-5 min.
 - d) Recocido en ambiente de N_2 (7 l/min), durante 3-5 min.
 - e) Recocido y oxidación en ambiente de O_2 (7 l/min), durante 30-180 min.
 - f) Enfriamiento del horno mediante una rampa de 5°C/min hasta 800°C, en ambiente de N_2 (7 l/min).
 - g) Extracción lenta de las muestras del horno, en ambiente de N_2 (7 l/min).

La resistencia de capa de la zona p^+ depende de la temperatura de trabajo y de los tiempos de los pasos c) y d), y resulta prácticamente independiente del paso e)². Este último determina la profundidad de la junta y el espesor del óxido sobre la superficie. Se realizaron experiencias a temperaturas entre 880 y 920°C, con tiempos para los pasos c) y d) de 3 y 5 min, obteniéndose resistencias de capa de la cara frontal entre 20 y 100 Ω/l . Se observó buena repetibilidad y homogeneidad en las muestras difundidas.

3. Depósito de contactos

Los contactos se obtienen por depósito de películas delgadas sobre la superficie de *Si* por evaporación en cámara de vacío, previa limpieza de la superficie por bombardeo iónico. Actualmente, se está trabajando exclusivamente con *Ti-Pd-Ag* por su soldabilidad y porque garantizan una menor difusión de impurezas en el interior del dispositivo. La elaboración de la grilla de contacto frontal se realiza por evaporación sucesiva de *Ti*, *Pd* y *Ag*, utilizando una máscara de resina impresa por fotolitografía. Se ha trabajado con líneas de contacto con un grosor mínimo de 40 μm , habiéndose realizado experiencias que muestran la factibilidad de alcanzar valores de hasta 20 μm , aún sin contar con un área limpia apropiada.

4. Tratamientos antirreflectantes

Se utilizan regularmente dos tipos de tratamientos antirreflectantes: textura superficial y depósito de multicapas AR, o una combinación de ambos.

La textura superficial de obleas de *Si* cristalino (100) se realiza mediante ataques químicos anisótropos, utilizando soluciones diluidas de *KOH* en agua con alcohol isopropílico³. Esto da lugar a la formación de pirámides de base cuadrada con tamaños que varían entre 1 y 5 μm . Esta geometría se comporta como antirreflectante dado que produce reflexiones dobles de los rayos incidentes, reduciendo la reflectividad de la superficie de *Si* de 33,5% a aproximadamente el 10%. Por su parte, el depósito de multicapas dieléctricas AR se realiza por evaporación en cámara de vacío.

A fin de analizar la influencia de los diferentes tratamientos AR, se realizaron estudios teóricos al respecto. En particular, se diseñaron multicapas de una, dos y tres capas con índices y espesores óptimos mediante la maximización de la corriente de cortocircuito del dispositivo final. Dicha corriente se calcula como la convolución de la transmitancia de la multicapa, la respuesta espectral de la celda y un espectro solar típico entre 300 y 1100 nm.

Se seleccionaron materiales con índices de refracción similares a los de las multicapas óptimas respectivas y se hallaron los espesores óptimos maximizando la corriente de cortocircuito para cada caso. En particular, se analizaron multicapas para *Si* pulido: monocapa de *SiO* y *Si₃N₄*, bicapas de *MgF₂-ZnS* y *MgF₂-TiO₂*, tricapas de *MgF₂-SiO-TiO₂* y *MgF₂-Si₃N₄-TiO₂*; y para *Si* texturado: monocapa de *SiO* y *SiO₂*.

El cálculo de la reflectancia y de la transmitancia espectral se realizó mediante la utilización de un programa⁴ basado en el método matricial de Abelès⁵. En la Tabla 1 se resumen los resultados teóricos obtenidos. La corriente de cortocircuito I_{cc} relativa está referida a la máxima alcanzable con el dispositivo si la reflectancia fuera nula.

En el caso de superficies texturadas, se realizaron crecimientos de *SiO₂* por oxidación térmica seca durante el proceso de formación de la juntura frontal n^+p . La presencia de *P* como dopante *n* en el *Si* permite el crecimiento de óxidos de espesores apropiados (100-120 nm) a temperaturas relativamente bajas (900°C) y tiempos razonables (menores que 3 horas). Dado que el *SiO₂* no posee el índice de refracción más apropiado, se prevé realizar experiencias de depósito de películas con índice cercano a 2. En particular, se considerarán el *SiO* y películas de *C* símil diamante ("diamond-like").

Para la evaporación de las capas AR se utilizó un sistema de sustrato rotante, a fin de lograr una buena homogeneidad en el espesor de la capa. El monitoreo durante el crecimiento de las capas se realizó por transmisión a través de un

testigo de vidrio con una delgada capa de Ag. Se realizaron experiencias de depósito de monocapa (SiO) y bicapa ($MgF_2 - ZnS$), lográndose reflectancias espectrales en razonable acuerdo con lo previsto teóricamente, pero con mejoras en el rendimiento eléctrico del dispositivo generalmente inferiores a las esperadas. Se continúa trabajando en el tema a fin de mejorar la reproducibilidad de los resultados.

TABLA 1: Resultados teóricos para diferentes tratamientos AR

Tipo		Reflectancia (%)	I_{cc} relativa (%)
Silicio solo		33.5	66.7
AR de una capa	<i>óptima</i>	8.2	93.4
	SiO	8.3	93.2
	Si_3N_4	8.5	93.1
AR de dos capas	<i>óptima</i>	2.3	98.4
	MgF_2-ZnS	3.0	97.9
	MgF_2-TiO_2	3.0	97.9
AR de tres capas	<i>óptima</i>	0.7	99.5
	$MgF_2-SiO-TiO_2$	1.7	98.8
	$MgF_2-Si_3N_4-TiO_2$	1.8	98.7
Silicio texturado		11.2	88.8
AR de una capa sobre Si texturado	SiO_2	2.0	98.2
	SiO	0.9	99.3

5. Resultados

Se alcanzaron valores de tensión de circuito abierto superiores a los 600mV, corriente de cortocircuito de 34 mA/cm², factor de llenado ("fill factor") de 0,80 y eficiencias por encima del 14%. La Tabla 2 muestra las características eléctricas de las mejores celdas obtenidas. Además, se obtuvieron celdas con algunas de sus características eléctricas superiores a estos valores. En particular: $V_{ca}=606mV$ y $FF=0,80$.

Las eficiencias se calculan utilizando el área efectiva de la celda, o sea el área interior al "bus" de la grilla de contacto frontal. Este área efectiva coincide, prácticamente, con la ventana de óxido.

Tabla 2: Características eléctricas de las mejores celdas

Resistividad de la base (Ωcm)	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{ca} (mV)	FF	Eficiencia (%)
0,7-1,1	32,8	584	0,76	14,6
4,5-6,0	32,6	579	0,77	14,6
6,8-9,2	34,5	564	0,77	15,0

Estos resultados corresponden a celdas elaboradas sobre obleas de Si monocristalino Czochralski comerciales, en 3 rangos de resistividades. Las principales características de estos dispositivos son:

- Resistencia de capa del emisor $n^+ \cong 50\Omega$
- Espesor de la oblea $\cong 450\ \mu\text{m}$
- Área activa de la celda $\cong 4\ \text{cm}^2$
- Grilla de contacto con líneas de 50-100 μm de ancho
- Factor de transparencia de la grilla de contacto = 0,90-0,95
- Capa AR simple de SiO_2 de aproximadamente 80 nm de espesor (no óptima), crecido térmicamente durante el proceso de difusión de P.

La medición de la curva característica corriente-tensión se realizó mediante una carga electrónica e iluminación con 3 lámparas halógenas de tungsteno, con reflector dicróico. La intensidad de radiación standard (equivalente a 1 kW/m^2 de la radiación solar) se fija utilizando una celda de referencia comercial, dado que no se dispone de una celda de referencia con tecnología propia. Esto no es lo más apropiado ya que, además de no ajustarse a normas, introduce una fuente de error asociado a la diferencia de respuesta espectral entre la muestra y la referencia, dificultando la estimación del error de los parámetros eléctricos medidos.

6. Otros avances

Durante el último año se han logrado interesantes avances en algunos temas fuertemente relacionados con el desarrollo de celdas de alta eficiencia. En particular, se desarrolló una técnica para determinar la longitud de difusión de portadores minoritarios y se realizaron las primeras experiencias de difusiones localizadas. Asimismo, se elaboraron las primeras celdas sobre obleas tipo n .

A continuación se describen brevemente la importancia de estos puntos y las actividades realizadas.

6.1 Determinación de la longitud de difusión

El espesor relativamente alto de una celda solar de Si monocristalino hace necesario disponer de valores elevados de longitud de difusión de portadores minoritarios (L_d) en la base, a fin de obtener dispositivos de alta eficiencia.

L_d depende fuertemente del proceso de elaboración del dispositivo, pudiendo aumentar (por disminución de la concentración de impurezas a través de un proceso de *gettering*) o disminuir (debido a la introducción de defectos o impurezas) en las diferentes etapas del mismo. Una buena caracterización de la celda requiere, entonces, la medición de L_d sobre el dispositivo final.

Se analizó la posibilidad de estimar L_d a partir de mediciones de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{cc}) en función del espesor de la oblea. Mediante el programa de simulación unidimensional PC-1D⁶ se calculó J_{cc} , con iluminación

por la cara posterior, para celdas con espesores entre 100 y 500 μm . En particular, se observa correlación lineal entre el $\log(J_{cc})$ y el espesor, con una pendiente inversamente proporcional a L_d y prácticamente independiente de los demás parámetros.

Se elaboraron celdas sobre obleas tipo p con grilla de contacto en la cara posterior. Se observa cierta dispersión en los valores experimentales respecto de la dependencia lineal (coeficiente de correlación 0,9), posiblemente debida a problemas de repetibilidad en el proceso de elaboración y a los errores relativamente elevados en la determinación del área efectiva de la celda. Dicha dispersión es, sin duda, factible de ser disminuida mejorando algunos aspectos del proceso de elaboración. De la comparación de la pendiente obtenida experimentalmente con los resultados de las simulaciones teóricas, resulta un valor de: $L_d \cong 240 \mu\text{m}$. Este resultado es comparable al obtenido con mediciones basadas en la respuesta espectral de la celda.

6.2 Primeras experiencias de difusiones localizadas

Las celdas solares de silicio monocristalino convencionales poseen emisores n^+ y p^+ fuertemente dopados que ocupan toda la superficie de la oblea. Los dispositivos de alta eficiencia requieren, en cambio, de estructuras más complicadas que normalmente incluyen la difusión de dopantes en áreas localizadas. Ello permite optimizar el funcionamiento de la celda, modificando la fotogeneración de corriente, la corriente de saturación del diodo y la resistencia de contacto en las interfaces.

Con el fin de crecer óxidos de espesores apropiados (entre 0,1 y 0,5 μm) para ser utilizados como máscaras, se puso a punto la técnica de oxidación húmeda. Se realizaron experiencias de transferencia de patrones a la fotorresina y al óxido, alcanzándose buena resolución hasta dimensiones inferiores a 50 μm ⁷. Se elaboraron celdas con difusiones localizadas n^+ , caracterizándose las mismas mediante la medición de la curva I - V , con y sin iluminación, y de las resistencias de contacto metal-semiconductor.

6.3 Celdas sobre obleas tipo n

Se realizaron las primeras experiencias de elaboración de celdas solares a partir de obleas comerciales de Si monocristalino tipo n, con resistividades entre y 7.5 y 12.5 Ωcm . La generación de la juntura p^+n se realizó por difusión de B en horno, a partir de una fuente sólida de B_2O_3 . Como alternativa, se utilizó una técnica habitual para la formación de la juntura posterior p^+ en obleas tipo p: difusión de Al a alta temperatura a partir de una película de aproximadamente 1 μm de espesor, depositada previamente por evaporación en cámara de vacío. La juntura posterior n^+n se genera por difusión a partir de una fuente líquida de $POCl_3$.

Asimismo, se utilizó dicha fuente sólida como dopante de tipo p^+ para la formación de la juntura posterior en obleas de Si tipo p, a fin de analizarla como al-

ternativa a las más habituales de Al (a partir de una capa evaporada) o B (por difusión a partir de fuente líquida de Br_3B).

Las celdas se caracterizan eléctricamente mediante la medición de la curva I-V. Si bien las escasas experiencias realizadas hasta el presente sobre obleas tipo n a partir de fuente sólida no permiten emitir conclusiones definitivas, los primeros resultados muestran una muy buena homogeneidad en la resistencia de capa. Este hecho junto a la menor toxicidad de la fuente sólida, frente a otras alternativas de fuente líquida o gaseosa, la indican como una alternativa apropiada para su utilización en la elaboración de celdas solares.

La utilización de la fuente sólida de B parece también apropiada como dopante para la cara posterior ("back surface field") de celdas sobre obleas tipo p . En cambio, la propuesta de difusión de Al , a partir de una película evaporada de este metal, para la formación de la juntura frontal p^+n , dio resultados negativos. Ello puede deberse, probablemente, a la formación de una aleación $Si-Al$ durante el proceso de difusión, que no es removida en los pasos posteriores. Es de destacar que, a pesar de su utilización habitual en celdas sobre obleas tipo p , esta aleación no se encuentra suficientemente estudiada en la bibliografía.

Agradecimientos

Los autores agradecen a J.A. Moragues por el continuo apoyo brindado durante el desarrollo de las actividades fotovoltaicas. Asimismo, agradecen muy especialmente a A. Cuevas, L. Corraera, A. Luque y A. Moehlecke, por las importantes sugerencias técnicas realizadas en relación con el proceso de elaboración de celdas.

Referencias

1. A. Cuevas, Actas de la 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-6), Nueva Delhi, India, pág. 267 (1992).
2. P.A. Basore et al., Actas de la 7th. International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-7), Nagoya, Japón, pág. 61 (1993).
3. D.L. King y M.E. Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells", Actas de la 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pág. 303 (1991).
4. E. Campitelli et al., "Diseño, optimización y elaboración de multicapas antirreflectantes para celdas solares", presentado a la 80ª Reunión Nacional de la AFA, Bariloche (1995).
5. Born and Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press 6th Ed., págs. 36-70 y 611-634 (1980).
6. D.T. Rover, P.A. Basore y G.M. Thorson, Actas de la 17th. IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., EE.UU. de N.A., pág. 703 (1985).
7. Tamasi et al., "Primeras experiencias de difusiones localizadas para celdas solares de silicio", presentado a la 80ª Reunión Nacional de la AFA, Bariloche (1995).