

CELDA SOLARES DE SILICIO CRISTALINO EN LA CNEA: ULTIMOS DESARROLLOS

G. Azzaroni, C.G. Bolzi, C.J. Bruno, J.C. Durán, A. Frigerio,
A. Lamagna, L.M. Merino, J.C. Pla y G. Venier

Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento Fuentes Renovables y
Uso Racional de la Energía
División Energía Solar
Avda. Libertador 8250 - 1429 Buenos Aires

Resumen

Se presenta el estado actual del desarrollo de celdas solares de silicio monocristalino en la CNEA. Se describe el proceso de elaboración utilizado y las diversas alternativas para cada uno de los siguientes pasos: elaboración de la juntura, depósito de contactos y tratamiento antirreflectante. Con respecto al primero, se discuten en detalle los resultados obtenidos mediante difusión del dopante y posterior redistribución del mismo en un horno de difusión. Asimismo, se analizan las primeras experiencias realizadas mediante implantación iónica.

El depósito de contactos se realiza por evaporación en cámara de vacío, utilizando máscaras metálicas y de fotorresina impresas por fotolitografía. Las técnicas antirreflectantes usadas incluyen el texturado aleatorio de la superficie y el depósito de una capa antirreflectante de SnO_2 , mediante la técnica de "spray", o de SiO_2 , por oxidación térmica.

Finalmente, se presentan las características de las mejores celdas obtenidas hasta el presente y se comparan los resultados con los de simulaciones teóricas. Se alcanzaron valores máximos de tensión de circuito abierto de $560mV$, densidad de corriente de cortocircuito de $30mA/cm^2$, factor de llenado de 0,75, y eficiencias cercanas al 10%.

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. Este proyecto consta esencialmente de dos etapas. La primera tiene por objetivo lograr la puesta a punto del proceso correspondiente a celdas convencionales, mientras que la segunda está orientada a la investigación y el desarrollo en celdas solares de silicio de alta eficiencia. Si bien la primera etapa se encuentra aún en ejecución, parte de las actividades que se realizan actualmente tienen por finalidad poner a punto técnicas relacionadas con la segunda.

El proceso de elaboración mencionado consta esencialmente de tres etapas: generación de la junta m en horno de difusión o mediante implantación iónica, depósito de los contactos frontal (tipo grilla) y posterior, y aplicación de un tratamiento superficial antirreflectante. Este proceso se realiza sobre obleas de dos procedencias: (i) comerciales y (ii) provenientes de lingotes crecidos mediante la técnica Czochralski (CZ) en el laboratorio fotovoltaico de la DES.

Se han experimentado varios procesos [1,2] de difusión de fósforo en obleas de Si dopadas con boro (con resistividades entre 1 y $10\Omega cm$), a partir de una fuente líquida de oxocloruro de fósforo ($POCl_3$). Como alternativa a este proceso convencional, se realizaron las primeras experiencias de dopaje con fósforo por implantación iónica [3]. Este procedimiento permite obtener mayor repetibilidad y homogeneidad en el dopaje.

En cuanto a los contactos frontal y posterior, se está trabajando con capas de Ti , Pd y Ag , depositadas por evaporación en cámara de vacío. Para el depósito de la grilla frontal, se utilizan dos tipos de máscaras: (a) metálica de contacto, y (b) de fotorresina impresa por fotolitografía.

El elevado índice de refracción del silicio hace necesaria la aplicación de un tratamiento antirreflectante en la cara frontal de la oblea a fin de disminuir las pérdidas por reflexión en la misma. Existen dos técnicas alternativas a tal efecto: texturado superficial de la oblea [4,5] y aplicación de una o varias capas dieléctricas antirreflectantes. Se está experimentando con ambas.

La caracterización eléctrica (corriente de cortocircuito, tensión de circuito abierto, eficiencia, etc.) de las celdas solares elaboradas se realiza mediante iluminación con lámpara de tungsteno con reflector dicróico y utilizando la carga electrónica y el sistema de adquisición de datos desarrollado en la DES. Se presentan los resultados obtenidos y se los compara con simulaciones teóricas.

2 Preparación de muestras y elaboración de la junta

Como se mencionó previamente, para la elaboración de celdas solares se utilizan obleas de Si monocristalino tipo p (dopado con boro), de aproximadamente $7,5cm$ de diámetro y $450\mu m$ de espesor. Gran parte de las experiencias se realizan sobre muestras cuadradas de $2,5cm$ de lado, obtenidas de dichas obleas.

Previo al dopaje de las muestras, se somete a las mismas a un proceso de limpieza que incluye:

- Limpieza con solventes en caliente, ultrasonido y enjuague con agua deionizada en un sistema en cascada.
- Pulido químico, mediante una solución de ácidos acético, fluorhídrico, sulfúrico y nítrico, para eliminar el daño mecánico superficial, producido principalmente en el corte.
- 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

2.1 Juntura difundida

Si bien se utilizaron varios procesos de fabricación de la juntura por difusión, la mayoría de las experiencias se realizaron con el descrito en Ref. [1]. El mismo da por resultado una celda fotovoltaica del tipo n^+pp^+ con una juntura frontal relativamente profunda (aprox. $1\mu m$). Este tipo de juntura requiere un proceso de difusión en dos pasos que consiste en una predeposición del dopante seguida de una redistribución a temperatura más elevada.

La elaboración de la juntura se realiza en un horno de difusión marca Thermco, de 4 bocas con tubos de cuarzo de $13cm$ de diámetro. El proceso completo utilizado consta de las siguientes etapas:

1. Predeposición de P a $865^{\circ}C$, a partir de una fuente líquida de $POCl_3$ mantenida a una temperatura estabilizada de $24^{\circ}C$. Durante 10 minutos se mantiene un flujo de $7l/min$ de N_2 , $0,4l/min$ de O_2 y $100cm^3/min$ de N_2 burbujeando a través de la fuente, lo cual representa una concentración de aproximadamente el 0,05% de $POCl_3$. A esto le siguen 10 minutos con $5l/min$ de O_2 y luego otros 10 minutos con $7l/min$ de N_2 , sin aporte adicional de dopante. Esta predeposición genera un fósforo silicato y, además, una capa delgada de SiO_2 superficial que pasiva la superficie.
2. Evaporación en cámara de vacío de una capa de Al de alrededor de $1\mu m$ de espesor sobre una de las caras de la oblea.
3. Redistribución ("drive-in") del P y del Al en ambiente de N_2 , con un flujo de $7l/min$, durante 3 horas a $1050^{\circ}C$. Dado que el Al posee un coeficiente de difusión en Si mucho mayor que el P , esta redistribución elimina la juntura pn^+ de la cara posterior, generando una pp^+ .

Gran parte de las actividades desarrolladas en el tema de difusión estuvieron destinadas a lograr homogeneidad y repetibilidad en los resultados obtenidos, especialmente en lo que se refiere a la resistencia de capa del emisor frontal n^+ , parámetro fuertemente relacionado con la respuesta espectral del dispositivo así como también con el diseño de la grilla de contacto frontal. En la Tabla 1 se dan valores característicos de resistencia de capa obtenidos junto con la dispersión asociada a las inhomogeneidades sobre cada oblea y a las diferencias entre obleas en una misma difusión [6].

Se realizaron mediciones preliminares de perfil de dopaje mediante ataque sucesivos de una solución de ácidos fluorhídrico, acético, nítrico y agua deionizada. Las mismas muestran dopajes superficiales que varían entre 2×10^{19} y 10^{20} átomos/ cm^3 , con profundidades de juntura de alrededor de $1\mu m$.

Difusión	ρ_{base} (Ωcm)	R_{capa} después predep (Ω/\square)	R_{capa} después "drive-in" (Ω/\square)
01	$7,6 \pm 0,7$	217 ± 65	35 ± 4
02	$7,6 \pm 0,7$	294 ± 63	60 ± 15
03	$8,1 \pm 0,4$	209 ± 65	38 ± 7
04	$8,3 \pm 0,5$	296 ± 58	49 ± 8
05	$8,2 \pm 0,9$	403 ± 45	104 ± 13
06	$8,5 \pm 0,7$	195 ± 67	36 ± 6
07	$10,0 \pm 1,0$	317 ± 88	74 ± 25

Tabla 1: Valores de resistividad y de resistencia de capa (después de la predeposición y después del "drive-in") obtenidos en diferentes difusiones.

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 predeposición) se realiza ionizando fosfina a temperatura ambiente, fue necesario instalar un sistema monitor de dicho gas, debido a su elevada toxicidad.

Con el fin de iniciar experiencias en el tema y hasta tanto se habilite el equipo mencionado en el párrafo anterior (falta la calibración del monitor), se implantaron varias muestras de *Si* tipo *p* comercial cuadradas de $2,5cm$ de lado, en el Implantador Iónico del Departamento de Física de la Universidad Federal de Porto Alegre. En tres de ellas se implantó fósforo a $20keV$ con una dosis de $2,5 \times 10^{15} \text{iones}/cm^2$ en la cara frontal, y boro en la posterior, con igual dosis y energía. Esto último se hace para mejorar el contacto óhmico posterior al obtener una zona p^+ .

Luego de la implantación y de una nueva limpieza MOS, se sometieron las obleas al siguiente tratamiento térmico en flujo de nitrógeno seco ($7l/min$): 120 minutos a $550^{\circ}C$, 15 minutos a $850^{\circ}C$ y nuevamente 120 minutos a $550^{\circ}C$. El paso inicial produce una recristalización epitaxial de la red de silicio dañada durante el proceso de implantación, a $850^{\circ}C$ tiene lugar la activación eléctrica del dopante, y el paso final, a baja temperatura, permite mejorar la vida media de los portadores minoritarios. Los valores promedio de resistencias de capa medidas antes y después de este recocido se dan en la Tabla 2.

Cara	R_{capa} (Ω/\square)	R_{capa} (Ω/\square)
	antes del recocido	después del recocido
n+ (frontal)	142	67
p+ (posterior)	140	95

Tabla 2: Valores promedio de resistencia de capa obtenidos por implantación iónica en obleas con $\rho_{base} = 10\Omega cm$, antes y después del recocido.

3 Depósito de contactos

El depósito de películas metálicas delgadas sobre la superficie de silicio para formar los contactos, puede realizarse por evaporación en cámara de vacío, por serigrafía o mediante técnicas químicas. Comúnmente, en celdas solares comerciales se usan las técnicas de serigrafía y “plating”, debido a los bajos costos de las mismas. A nivel laboratorio, en cambio, se utiliza la evaporación en vacío, que permite mayor repetibilidad del proceso y mejor definición de las líneas de contacto.

En las celdas en desarrollo en la DES se trabajó con contactos frontal y posterior tanto de aluminio cuanto de titanio-paladio-plata ($Ti - Pd - Ag$), depositados por evaporación. Ambos producen un buen contacto óhmico sobre el Si . 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 sobre máscaras metálicas o máscaras de fotorresina impresas por fotolitografía. Con esta última técnica se ha trabajado con líneas de contacto con un grosor mínimo de $100\mu m$, habiéndose realizado experiencias que muestran la factibilidad de alcanzar valores de hasta $20\mu m$, aún sin contar con un área limpia apropiada. La película de fotorresina utilizada tiene un espesor de aproximadamente $4\mu m$, obtenido a una velocidad de rotación del “spinner” de $5000rpm$.

4 Tratamientos antirreflectantes

Ciertos ataques químicos básicos permiten la obtención de estructuras superficiales, denominadas textura, conducentes a la disminución de la reflectividad del silicio, siendo de aplicación en la elaboración de celdas solares. El texturado se basa en el hecho de que los ataques químicos utilizados son anisótropos, es decir que la velocidad de dichos ataques es apreciablemente mayor en una dirección que en otra.

Se hicieron ataques químicos en obleas de silicio monocristalino (100) de acuerdo con la optimización realizada por King y Buck [5]. Se utilizaron obleas de silicio tipo p , provenientes de lingotes crecidos en la DES y otras de origen comercial. Estas obleas recibieron un tratamiento que incluye

un pulido mecánico hasta grano 600, seguido de un pulido químico ácido similar al mencionado en la Sec. 2, para terminar con un ataque químico básico en las siguientes condiciones:

- 4% en volumen de una solución de KOH al 45% en peso
- 15% en volumen de alcohol isopropílico
- Temperatura: $(70 \pm 2)^{\circ}C$
- Agitación mecánica mediante agitador magnético
- Tiempo de ataque entre 10 y 15 minutos

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante la medición de reflectividad y por observación con microscopio electrónico de barrido. La primera se realizó con un espectrómetro Shimadzu de doble haz, modelo UV-210A con esfera integradora, para un ángulo de incidencia de la radiación con respecto a la normal de aproximadamente 10° . La respuesta espectral obtenida en todos los casos fue básicamente la misma, dando una respuesta plana en gran parte del espectro.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido muestran una estructura de pirámides de base cuadrada, formadas por la intersección de los planos (111) de la estructura cristalina del silicio. En el caso de la superficie tratada con pulido mecánico más ataque básico, sin pulido químico ácido, pueden verse fracturas y deformaciones sobre las que está montada la estructura de pirámides, no encontrándose diferencia alguna en cuanto a la reflectividad respecto de los demás tratamientos.

A fin de encarar la elaboración de texturas no aleatorias sobre obleas de silicio, se están realizando las primeras pruebas para estudiar la transferencia de patrones en película fotográfica a la fotorresina y, finalmente, al óxido de silicio. Esto permitirá analizar la posibilidad de desarrollar dispositivos más sofisticados que incluyan el atrapamiento de la luz por reflexiones múltiples.

En paralelo con los desarrollos en texturado superficial, se realizaron experiencias de depósitos de capas antirreflectantes por medio de dos técnicas: "spray pyrolysis" de SnO_2 sobre el sustrato a $200^{\circ}C$, y crecimiento de SiO_2 por oxidación del Si en ambiente de oxígeno. En ambos casos, se comparan las mediciones de reflectividad en función de la longitud de onda con cálculos teóricos, obteniéndose un acuerdo razonable.

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 [7]. 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 [7].

Se ha logrado una razonable repetibilidad en las características de las celdas, especialmente en aquellas con grilla de contacto depositada mediante máscara metálica. Los contactos preparados por fotolitografía muestran aún, en algunos casos, problemas de adherencia y de alta resistencia de contacto. En celdas con capa antirreflectante se obtienen valores de tensión de circuito abierto (V_{ca}) entre 500 y 560mV, densidad de corriente de cortocircuito (J_{cc}) entre 25 y 30mA/cm², factor de llenado (FF , "fill factor") entre 0,60 y 0,65, y eficiencias (η) entre el 8 y el 10%. En el caso de celdas texturadas se lograron factores de llenado de 0,75, aunque con valores de eficiencia menores debidos a una baja densidad de corriente de cortocircuito (alrededor de 20mA/cm²).

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.

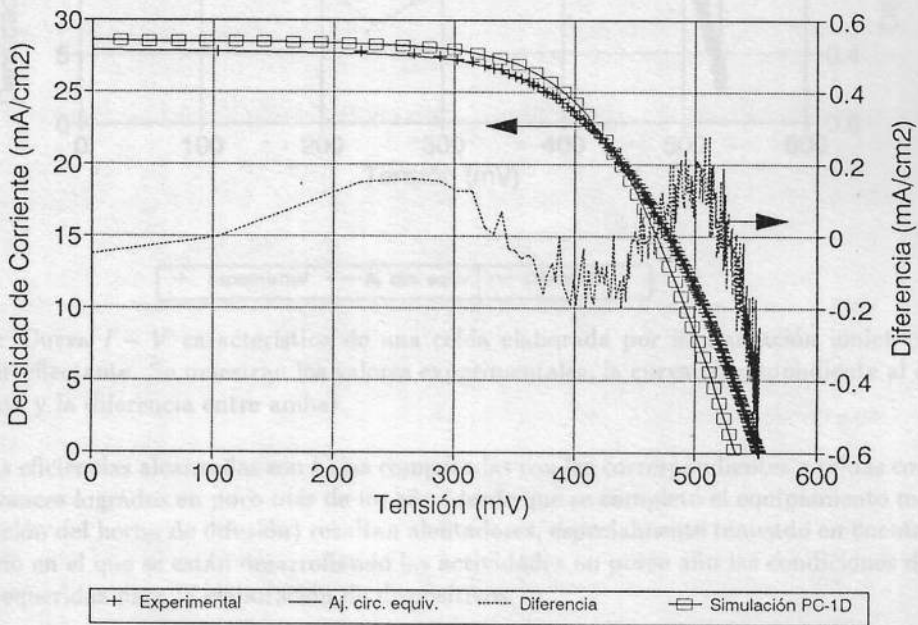


Figura 1: Curva $I - V$ característica de una celda elaborada por difusión y con capa antirreflectante. Se muestran los valores experimentales, la curva correspondiente al circuito equivalente, la diferencia entre ambas y el resultado de una simulación teórica.

La Fig. 1 muestra la curva $I - V$ de una celda, elaborada por difusión y con capa antirreflectante, con las siguientes características: $V_{ca} = 555mV$, $J_{cc} = 27,9mA/cm^2$, $FF = 0,61$, $\eta = 9,5\%$, y una resistencia serie específica de $2,6\Omega cm^2$. El resultado experimental se compara con la curva teórica correspondiente al circuito equivalente [8] y con una simulación teórica realizada con el programa PC-1D [9]. La comparación con esta última 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.

La Fig. 2 muestra la curva $I - V$ de una celda, elaborada por implantación iónica pero sin capa antirreflectante, con las siguientes características: $V_{ca} = 540\text{mV}$, $J_{cc} = 22,3\text{mA/cm}^2$ y $FF = 0,67$, $\eta = 8,1\%$. Aunque aún no se realizó el depósito de capa antirreflectante sobre celdas implantadas, estos resultados permiten predecir valores finales superiores a los hasta ahora obtenidos mediante la técnica de difusión. Este hecho pudiera deberse a una disminución importante de la resistencia serie del dispositivo, originada en un más eficiente control del dopaje en la cara posterior p^+ .

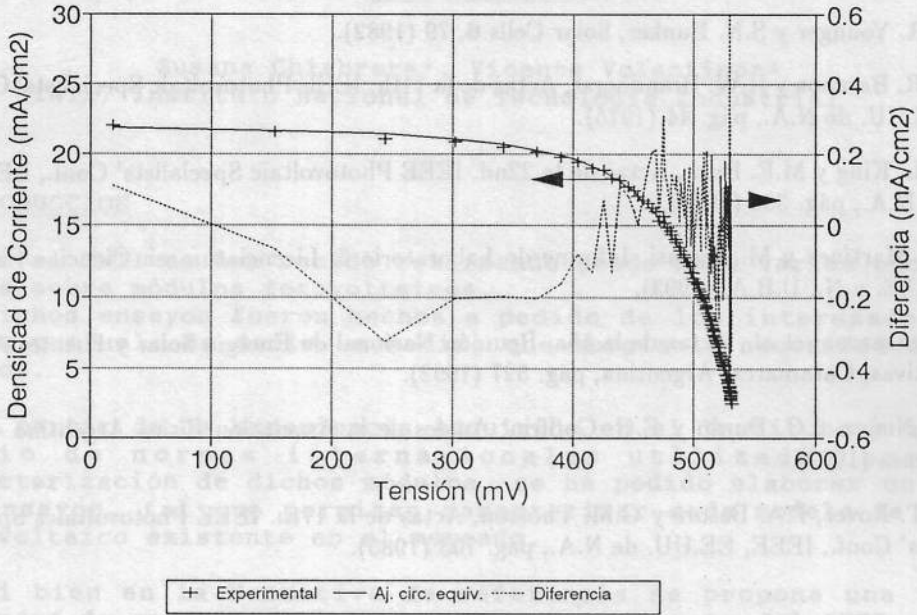


Figura 2: Curva $I - V$ característica de una celda elaborada por implantación iónica pero sin capa antirreflectante. Se muestran los valores experimentales, la curva correspondiente al circuito equivalente y la diferencia entre ambas.

Si bien las eficiencias alcanzadas son bajas comparadas con las correspondientes a celdas comerciales, los avances logrados en poco más de un año (desde que se completó el equipamiento mediante la instalación del horno de difusión) resultan alentadores, especialmente teniendo en cuenta que el laboratorio en el que se están desarrollando las actividades no posee aún las condiciones de "área limpia" requeridas para la elaboración de dispositivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen muy especialmente a A. Boselli por su contribución en las distintas etapas del proyecto fotovoltaico en la CNEA desde sus comienzos. Asimismo, agradecen a F. Alvarez y N. Di Lalla por la tarea desarrollada para la puesta en marcha del horno de difusión y en la elaboración de las primeras celdas, a E. Godfrin por su contribución en temas de simulación y cálculo numérico, y, finalmente, a M. Martínez y M. Tamasi, quienes colaboraron en la preparación y caracterización de muestras para los procesos de difusión.

Referencias

- [1] A. Cuevas, Actas de la 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conf. (PVSEC-6), Nueva Delhi, India, pág. 267 (1992).
- [2] J.M. Gee et al., DOE/Sandia Crystalline PV Technology Project Review Meeting, SAND12-1454, pág. 74 (1992).
- [3] P.R. Younger y S.N. Bunker, Solar Cells 6, 79 (1982).
- [4] C.R. Baranoa y H.W. Brandhorst, Actas de la 11th. IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., EE.UU. de N.A., pág. 44 (1975).
- [5] D.L. King y M.E. Buck, Actas de la 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., EE.UU. de N.A., pág. 303 (1991).
- [6] M. Martínez y M. Tamasi, Informe de Laboratorio 6, Licenciatura en Ciencias Físicas, F.C.E. y N., U.B.A. (1993).
- [7] G. Azzaroni et al., Actas de la 15a. Reunión Nacional de Energía Solar y Fuentes Alternativas, Catamarca, Argentina, pág. 527 (1992).
- [8] T. Nuñez, J.C. Durán y E.G. Godfrin, Anales de la Asociación Física Argentina 4, en prensa (1992).
- [9] 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).