

PROBLEMAS DE DISEÑO DE UNA CELDA SOLAR DE SILICIO AMORFO

Lic. R. Koropecski*, Ing. R. Cibils*, Ing. M. Cutrera*, Ing. L. De Bernárdez*,
Dr. R.H. Buitrago#

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina

RESUMEN

Se realiza un breve análisis crítico de los materiales semiconductores que se utilizan en celdas solares, centrándose luego el estudio en el silicio amorfo hidrogenado. Se determinan cuáles son los parámetros más importantes en el diseño de este semiconductor, su forma de caracterizarlo y optimizar sus propiedades fotovoltaicas.

INTRODUCCION

En esta comunicación nos referiremos a los problemas en el diseño de celdas solares relacionadas con el material semiconductor empleado en su construcción.

Para el uso en celdas solares fotovoltaicas se pueden distinguir, en cuanto a las características de los materiales, dos tipos principales: a) Semiconductores cristalinos y b) Films delgados semiconductores.

En el caso (a) se ha llegado a perfeccionar el tipo de materiales y las configuraciones hasta obtener prácticamente las eficiencias teóricas, por tanto las investigaciones actuales concentran sus esfuerzos en el perfeccionamiento de los procesos de producción (técnicas de purificación, métodos de crecimiento de monocristales, corte y pulido, etc.) más que innovar las celdas y perfeccionar los materiales.

Las celdas monocristalinas usuales son de silicio o arseniuro de galio, siendo las últimas las que proveen mayores eficiencias de conversión, pero puede descartarse su

producción masiva en el futuro debido a la escasez mundial del galio (1). La alternativa viable es quizás la del desarrollo de celdas con elevada concentración (100 a 1000 soles).

El grupo (b) incluye el uso de films delgados policristalinos y amorfos. En este grupo todavía no se han logrado eficiencias tan altas en relación con las teóricas como en el caso (a). Por eso las investigaciones se orientan al perfeccionamiento del tipo de materiales a usar y al desarrollo de los procesos de producción masiva.

Los materiales más usados en films delgados son silicio policristalino (p-Si), silicio amorfo hidrogenado (Si-a:H) y sulfuro de cadmio-sulfuro cuproso. Con estos últimos materiales se consiguen buenas eficiencias de conversión (9,1%) pero presentan envejecimiento debido a la interdifusión del cobre (2).

La técnica de deposición más utilizada para films policristalinos es CVD (CVD = Chemical Vapor Deposition) mientras que para films amorfos se utilizan distintos métodos: Proyección iónica de corriente continua o radiofrecuencia (DC ó RF sputtering), descomposición de silano en descarga gaseosa, LPCVD (= Low Pressure Chemical Vapor Deposition) y CVD asistido por plasma.

La dificultad común a todas las técnicas de preparación de Si-a:H es que no existe una comprensión acabada de la relación entre parámetros operacionales (que determinan el proceso de deposición) y propiedades del film obtenido. Esto obliga a establecer una interacción entre el desarrollo de la técnica de deposición y la caracterización de las propiedades del film en laboratorio.

* Becario de Perfeccionamiento del CONICET en el INTEC.

Investigador Independiente del CONICET en el INTEC.

El silicio monocristalino presenta coordinación tetraédrica, de modo que cada átomo está ligado con cuatro primeros vecinos y los cuatro enlaces de valencia de cada átomo quedan saturados. En el silicio amorfo existe una gran deformación estructural de la red y algunos de los enlaces permanecen no saturados ("dangling-bonds"). Estos enlaces libres forman centros de recombinación y captura en cuanto a la conducción eléctrica del material. Por este motivo, el Si-a toma el carácter de un semimetal de elevada resistividad, es decir que no presenta separación de bandas.

De acuerdo con los modelos aceptados, el hidrógeno incorporado pasiva estos defectos, al saturar los enlaces libres, eliminando estados y permitiendo la formación de un "seudó gap" que confiere al Si-a:H el carácter de semiconductor.

El tema de investigación del Grupo de Física y Materiales del INTEC es el desarrollo de celdas de p-Si y Si-a:H. La etapa en ejecución en la actualidad es la optimización de los materiales semiconductores en forma de films delgados, para ser usados luego en celdas solares.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Los films se preparan por sputtering reactivo de corriente continua, asistida por un campo magnético, y se están desarrollando técnicas de CVD para la deposición de p-Si y Si-a:H.

Los parámetros que se tienen en cuenta son los siguientes:

a) Composición química: Importan fundamentalmente la pureza del material y su contenido de hidrógeno. Las técnicas más usuales para conocer el grado de pureza de los films son la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). La impureza más común, siempre presente en films obtenidos por sputtering es el oxígeno desabsorbido del blanco y paredes de la cámara (3). Para conservar propiedades electrónicas satisfactorias, en los films de Si-a:H debe haber un contenido de oxígeno menor que el 1% at. (4).

Las muestras obtenidas originalmente en nuestro laboratorio fueron estudiadas mediante AES y SIMS, mostrando un alto contenido de oxígeno y carbono. Se determinó que las fue-

tes de esta contaminación estaban principalmente en la desorción de gases en las paredes de la cámara en contacto con la descarga y de las zonas de aceite atomizado provenientes de la bomba de vacío.

Se incluyó una trampa de aire líquido en la línea de vacío y se aumentó el tiempo de desorción y de presputtering, además de otras modificaciones del tratamiento de la muestra antes de la deposición, con lo que se minimizó el contenido de oxígeno y carbono.

Respecto al contenido de hidrógeno, de acuerdo a lo dicho anteriormente, su función es neutralizar enlaces libres, su rol es también importante desde un punto de vista químico, ya que el mismo se puede ligar como monohidruro o como dihidruro, que tienen propiedades enteramente diferentes. En general, el dihidruro es indeseable porque produce centros de captura (5) (6).

Para la determinación de la concentración de hidrógeno se utiliza en forma general la espectrometría infrarroja, que permite establecer la forma en que se encuentra ligado el hidrógeno a través de los modos vibracionales (7) (8) (9) (10).

Estamos desarrollando técnicas de determinación de hidrógeno en silicio a través de espectrometría infrarroja y SIMS. Si bien estas técnicas todavía no permiten realizar determinaciones cuantitativas, se observa que existe en nuestros films un contenido importante en hidrógeno incorporado como dihidruro. Las variables operacionales que se deben ajustar para optimizar el contenido de monohidruro son la temperatura del sustrato y la presión parcial de hidrógeno durante la deposición (6) (8).

b) Densidad de ligaduras libres: El control más inmediato de la densidad de ligaduras libres es la medición de la densidad de espines mediante espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), ya que cada enlace no saturado constituye un electrón desapareado.

Las primeras mediciones realizadas con nuestras muestras se observan en la Figura 1. La variable independiente es el caudal de hidrógeno relativo al de argón, que está relacionado con el contenido de hidrógeno en las muestras. Una forma más significativa de estas curvas se encontrará cuando se grafique la densidad de espines

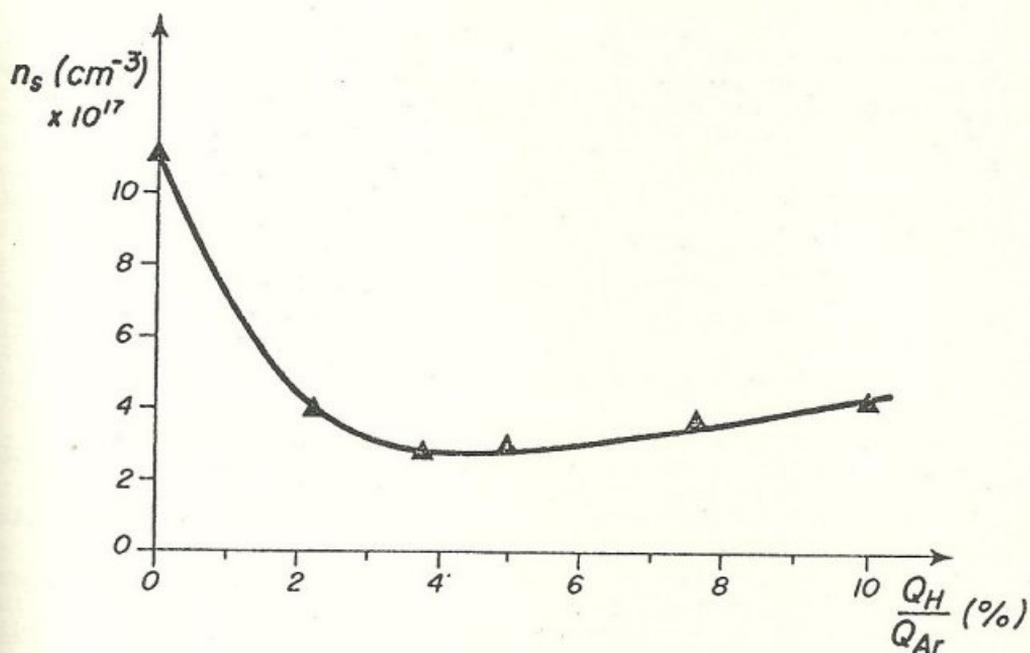


Fig. 1: Variación de la densidad de spines con los caudales de hidrógeno.

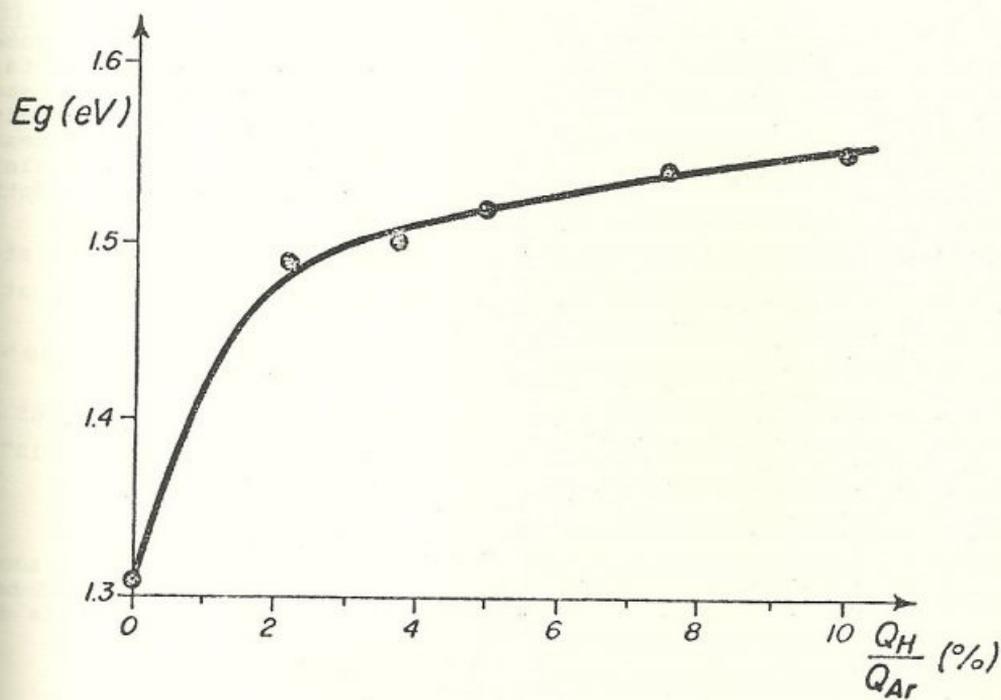


Fig. 2: Dependencia del ancho de banda prohibida con el caudal de hidrógeno.

en función del contenido efectivo de hidrógeno en las muestras. Con todo, se observa que el agregado de hidrógeno disminuye el número de enlaces no saturados en un orden de magnitud.

c) Coeficiente de absorción óptica y ancho de banda prohibida (gap): Es posible obtener Si-a:H con coeficientes de absorción óptico (α) mayores en un orden de magnitud a los del silicio cristalino (6), en el rango de energías correspondientes al espectro visible, de modo que casi toda la radiación solar con longitud de onda menor que $0,7\mu$ puede ser absorbida en un film de sólo 1μ de espesor.

La inclusión de hidrógeno "abre" el gap de modo que el borde de absorción óptica se corre hacia las menores longitudes de onda. A partir del borde de absorción se puede estimar el gap óptico que para el Si-a:H puede variar entre 1.3 y 1.95 eV con el contenido de hidrógeno (4) (11). La Figura 2 muestra el gap óptico en función del caudal relativo de hidrógeno en nuestras muestras.

d) Densidad de estados en el gap: El Si-a contiene una densidad de estados elevada (del orden de $10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) en el rango de energías correspondientes al gap. Mediante la hidrogenación apropiada se puede disminuir esta densidad en 2 ó 3 órdenes (6) (4).

Nuestros films son caracterizados utilizando el relevamiento de curvas capacidad-tensión y capacidad-frecuencia. A partir de las mismas se ha encontrado para ellos una densidad de estados del orden de $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ en el gap.

e) Conductividad a oscuras y fotoconductividad: La conductividad a oscuras del Si-a:H es muy baja ($10^{-6} - 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ o menor según las condiciones de preparación) y presenta un fuerte incremento bajo iluminación ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (6). Este efecto de fotoconductividad está en relación con la concentración de hidrógeno, la densidad de estados en el gap y las condiciones de preparación.

Los films fabricados en el INTEC presentan una conductividad a oscuras de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y muestran efecto de fotoconductividad. Aunque todavía no se pueden realizar determinaciones cuantitativas de fotoconductividad, la conductividad aumenta en más de un orden de magnitud bajo iluminación solar.

Por otro lado se realizaron mediciones de variación de conductividad a oscuras con la temperatura, encontrándose energías de activación del orden de 0,5 eV, lo que indica que el material intrínseco tiene carácter ligeramente tipo "n". Este resultado es consistente con lo informado por otros autores (12).

CONCLUSIONES

Las características más apropiadas del Si-a:H resultarán de la optimización de los parámetros anteriores en el sentido que el material:

- 1- Sea altamente absorbente.
- 2- Posea bajos niveles de recombinación y captura.
- 3- Tenga baja resistividad en las condiciones de operación.

En algunos casos existe un compromiso para el establecimiento de los valores óptimos, por ejemplo, la eliminación de estados en el gap y el aumento del coeficiente de absorción se consiguen incrementando el contenido de hidrógeno, pero esto también abre el gap, lo que deja habilitada una menor porción del espectro para generar pares electrón-hueco y aumenta la probabilidad de dihidruros.

El Si-a:H obtenido hasta el momento en nuestro laboratorio presenta propiedades adecuadas para ser usado en celdas fotovoltaicas. Los resultados son consistentes con la información general disponible y no muy alejados de los valores considerados óptimos que son:

- Concentración de $\text{O}_2 < 0,1\%$ at.
- Concentración de H_2 , 8-10% at. como monohidruro.
- Densidad de estados en el gap $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.
- Band gap óptico, 1,60 - 1,65 eV.
- Conductividad a oscuras $> 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por subsidio de la Subsecretaría de Ciencia y Tecnología de la República Argentina.

REFERENCIAS

- (1) R. Singh-J.B. Leslie; Solar Energy, 24, (1980), 589.
- (2) A.M. Barnett-J.A. Bragagnolo, Proc. 13th IEEE Photovoltaic.

Specialist Conference, Washington D.C., June 1978.

- (3) J.L. Vosen, J. Phys E.: Sci. Instrum., 12, (1979), 159.
- (4) W. Paul-D. Anderson, Sol. En. Mat., 5, (1981), 229.
- (5) P.M. Martin-W.T. Pawlewicz, Sol. En. Mat., 2, (1979-1980), 143.
- (6) D.E. Carlson-C.R. Wronski, en "Amorphous Semiconductors" (Topics in Applied Phys. Vol. 36); Springer-Verlag.
- (7) E.C. Freeman-W. Paul, Phys. Rev. B, 19, N^o 8, (1978), 4288.
- (8) J.C. Bruyère, A. Deneuveville, A. Mini, J. Fontenille y R. Danielou J. Appl. Phys. 51, (4), (1980), 2199.
- (9) P. John, I.M. Odeh, M.J.K. Thomas, M.J. Tricker y J.I.B. Wilson, Phys. Stat. Sol. b, 104, (1981), 607.
- (10) F.R. Jeffrey, H.R. Shanks y C.G. Danielson, J. Appl. Phys. 50(11) 7034.
- (11) J. Perrin - I. Solomon, Thin. Sol. Films, 62, (1979), 327.
- (12) J. Dresner, Appl. Phys. Let., 37, (8), (1980), 742.