

# ESTADO ACTUAL DEL DESARROLLO DE CELDA SOLARES DE SILICIO EN LA CNEA

C.G. Bolzi, C.J. Bruno, E. Campitelli<sup>†</sup>, J.C. Durán\*,  
E.M. Godfrin, A. Lamagna, L.M. Merino, J.C. Plá, G.L. Venier

División Energía Solar  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Avda. Libertador 8250 - 1429 Buenos Aires  
e-mail: duran@cnea.edu.ar

Se presenta el estado de avance del desarrollo de celdas solares de silicio monocristalino en la CNEA. Se elaboraron celdas solares a partir de obleas de silicio cristalino tipo *p*, obteniendo las junturas frontal y posterior por difusión de los dopantes en una sola etapa. Los contactos metálicos se realizaron por evaporación en vacío y posterior engrosamiento electrolítico. Se analizaron y utilizaron diversos tratamientos antirreflectantes sobre la cara frontal. Los desarrollos realizados permitieron diseñar, elaborar y caracterizar, por primera vez en el país, celdas fotovoltaicas de silicio cristalino con eficiencias superiores a las de dispositivos comerciales del mismo tipo. En particular, se obtuvieron valores de tensión de circuito abierto superiores a 600mV, corriente de cortocircuito de 34mA/cm<sup>2</sup>, factor de llenado ("fill factor") de 0,80, y eficiencias entre el 14% y el 15%.

The state of the art of monocrystalline silicon solar cells development in the National Atomic Energy Commission (CNEA) is presented. Solar cells were elaborated on *p*-type crystalline silicon wafers achieving frontal and rear junctions by means of a one-step diffusion process. Metallic contacts were evaporated in a vacuum chamber and thickened by an electrolytic process. Several antireflecting coatings were analyzed and used.

Through this development, design, elaboration and characterization of crystalline silicon photovoltaic cells with efficiencies higher than commercial devices of the same kind was possible for the first time in Argentina. Cells with open circuit voltages over 600 mV, short circuit currents of 32 mA/cm<sup>2</sup>, fill factors of 0.80 and efficiencies between 14% and 15%, were obtained.

## I. INTRODUCCIÓN

El proyecto de investigación y desarrollo en celdas solares de *Si* cristalino en ejecución en la CNEA, posee dos líneas de trabajo principales. La primera de ellas tiene por objetivo lograr la puesta a punto de los diversos procesos de elaboración y técnicas de caracterización relacionados con celdas convencionales, mientras que la segunda está orientada al desarrollo de celdas de alta eficiencia (en particular, para usos espaciales). Si bien la primera se encuentra aún en ejecución, parte de las actividades que se realizan actualmente tienen por finalidad poner a punto técnicas relacionadas con la segunda.

Cabe destacar que existen en el país escasas actividades de investigación y desarrollo en el área de las celdas fotovoltaicas, siendo la División Energía Solar (DES) de la CNEA la única desempeñándose en el campo específico de las celdas de silicio cristalino.

Las celdas desarrolladas poseen una estructura del tipo  $n^+pp^+$ . El proceso de elaboración utilizado consta, básicamente, de tres etapas: generación de las junturas  $n^+p$  y  $pp^+$ , depósito de los contactos frontal y posterior, y aplicación de un tratamiento antirreflectante (AR) en la cara frontal. En las Secs. siguientes se describen detalladamente estas etapas y se mencionan algunas de las técnicas de caracterización utilizadas.

## II. GENERACIÓN DE LAS JUNTURAS

Existen diversos métodos de generación de las junturas apropiados para lograr dispositivos de alta eficiencia<sup>1-3</sup>. Entre ellos, se optó por el desarrollado por Basore et al.<sup>2</sup>, el cual requiere un único paso a alta temperatura, reduciendo las posibles fuentes de contaminación de las muestras en pasos intermedios (hecho importante dado que no se dispone de un área limpia apropiada). Además, se verificó que la mayor concentración de *P* (0,4 %) durante el proceso, respecto de otros métodos, mejora la repetibilidad y homogeneidad de las capas difundidas.

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 conveniente, usual en la industria electrónica, consiste en crecer térmicamente  $SiO_2$ , que actúa como barrera para la difusión de fósforo, sobre la superficie de la oblea (normalmente, por oxidación húmeda a temperaturas entre 900 y 1100°C), hasta espesores de 0,3-0,4  $\mu m$ . Luego se abre una ventana en el óxido mediante la técnica de fotolitografía seguida de un ataque con una solución de *HF*, el cual remueve el óxido y posibilita la difu-

<sup>†</sup> Profesional de la Carrera del Personal de Apoyo del CONICET.

\* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

sión del dopante en esa zona. En los dispositivos presentados en el presente trabajo se utilizó esta última técnica.

El proceso completo de elaboración de las juntas consta de las siguientes etapas: limpieza de muestras; depósito de una capa de *Al* de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor, por evaporación en cámara de vacío, previa limpieza de la superficie mediante bombardeo iónico; formación simultánea de las juntas frontal, por difusión a partir de una fuente líquida de  $\text{POCl}_3$ , y posterior, por difusión del *Al* previamente evaporado. El detalle de esta última etapa es:

- a) introducción de las muestras en el horno a velocidad controlada (24 cm/min), a 800°C, en ambiente de  $\text{N}_2$  (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  $\text{N}_2$  (7 l/min);
- c) predeposición de *P* en ambiente de  $\text{O}_2$  (7 l/min), por burbujeo de 0,8 l/min de  $\text{N}_2$  a través de la fuente, durante 3-5 min;
- d) recocido en ambiente de  $\text{N}_2$  (7 l/min), durante 3-5 min;
- e) recocido y oxidación en ambiente de  $\text{O}_2$  (7 l/min), durante 30-180 min;
- f) enfriamiento del horno mediante una rampa de 5°C/min hasta 800°C, en ambiente de  $\text{N}_2$  (7 l/min);
- g) extracción de las muestras del horno a velocidad controlada (12 cm/min), en ambiente de  $\text{N}_2$  (7 l/min).

La caracterización de la difusión frontal  $n^+$  se realiza a través de la medición de la resistencia de capa mediante la técnica de 4-puntas. En el método utilizado, dicha resistencia de capa depende de la temperatura de trabajo y de los tiempos de los pasos c) y d), y resulta prácticamente independiente del paso e)<sup>2</sup>. Este último determina la profundidad de la junta frontal 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  $\Omega/\square$ . Se observó buena repetibilidad y homogeneidad en las muestras difundidas.

### III. 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. Se está trabajando con multicapas de *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 estos metales, utilizando una máscara de fotorresina impresa por fotolitografía. Se ha trabajado con líneas de contacto con un grosor mínimo de 40  $\mu\text{m}$ , habiéndose realizado experiencias que muestran la factibilidad de alcanzar valores de hasta 20  $\mu\text{m}$  con el equipamiento disponible.

El proceso de evaporación da lugar a contactos de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, los cuales, luego de ser sometidos a un recocido de 20 min. a 400°C en ambiente de  $\text{N}_2$ , se engrosan electrolíticamente mediante

una solución de cianuro doble de plata con exceso de cianuro libre<sup>4</sup>.

### IV. TRATAMIENTOS ANTIRREFLECTANTES

Se utilizan dos tipos de tratamientos antirreflectantes: texturado superficial y depósito de multicapas AR, o una combinación de ambos. La caracterización óptica de la superficie se realiza mediante la medición de la reflectancia global en función de la longitud de onda, en el intervalo de 400 a 800 nm, para incidencia cuasi-normal (10°), utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-210A de doble haz con esfera integradora.

La textura superficial de obleas de *Si* cristalino (100) se realiza a través de ataques químicos anisótropos, utilizando soluciones diluidas de *KOH* en agua con alcohol isopropílico<sup>5</sup>. Esto da lugar a la formación de pirámides de base cuadrada con tamaños entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Esta geometría se comporta como AR dado que produce reflexiones dobles de los rayos incidentes, reduciendo la reflectividad de la superficie de *Si* de 33,5% a aproximadamente el 10%.

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 optimizados mediante la maximización de la corriente de cortocircuito del dispositivo final. Dicha corriente se calcula como la convolución de la transmitancia de la multicapa (para incidencia normal), 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 (a) *Si* pulido: monocapas de *SiO* y *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, bicapas de *MgF<sub>2</sub>-ZnS* y *MgF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>*, tricapas de *MgF<sub>2</sub>-SiO-TiO<sub>2</sub>* y *MgF<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>*; y (b) para *Si* texturado: monocapas de *SiO* y *SiO<sub>2</sub>*.

El cálculo de la reflectancia y de la transmitancia espectral se realizó mediante la utilización de un programa<sup>6</sup> basado en el método matricial de Abelès<sup>7</sup>. En la Tabla 1 se resumen los resultados teóricos obtenidos. La corriente de cortocircuito 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 *SiO<sub>2</sub>* por oxidación térmica seca durante el proceso de formación de las juntas. 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 *SiO<sub>2</sub>* no posee el índice de refracción más apropiado, se prevé realizar experiencias de depósito de películas con índice cercano a 2, para optimizar el tratamiento antirreflectante. En particular, se considerarán el *SiO* y películas de *C* similar diamante.

Para la evaporación de las capas AR en cámara de vacío 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  $Ag$ , el cual se comporta como un filtro de transmisión inducida. 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 (%)
<i>Silicio solo</i>		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
<i>Silicio texturado</i>		11.2	88.8
AR de una capa sobre Si texturado	$SiO_2$	2.0	98.2
	$SiO$	0.9	99.3

## V. RESULTADOS

La medición de la curva corriente-tensión de las celdas se realizó mediante una carga electrónica e iluminación con 3 lámparas halógenas de tungsteno (250W, 24V), con reflector dicróico. Este sistema de iluminación corresponde a un sol artificial Clase C (Norma ASTM E297). La intensidad de radiación standard (equivalente a 1 kW/m<sup>2</sup> de la radiación solar) se fija utilizando una celda de referencia comercial.

Los resultados presentados a continuación corresponden a celdas elaboradas sobre obleas de  $Si$  monocristalino Czochralski comerciales, con 3 rangos de resistividades. Las principales características de estos dispositivos son: resistencia de capa del emisor  $n^+ \cong 50 \Omega/\square$ , espesor de la oblea  $\cong 450 \mu m$ , área activa de la celda  $\cong 3,6 cm^2$ , grilla de

contacto con líneas de 50-100  $\mu m$  de ancho, factor de transparencia de la grilla de contacto de 0,90-0,95, y capa AR simple de  $SiO_2$  de aproximadamente 80nm de espesor, crecido térmicamente durante el proceso de difusión. Las eficiencias se calcularon utilizando el área efectiva de la celda, o sea el área interior al "bus" de la grilla de contacto frontal.

Se alcanzaron valores de tensión de circuito abierto superiores a los 600mV, densidad de corriente de cortocircuito de 34mA/cm<sup>2</sup>, 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. El error asociado a estas mediciones, teniendo en cuenta las características del sistema de adquisición de datos utilizado, se estima en:  $\Delta V_{ca} \cong \pm 0,8\%$ ;  $\Delta J_{cc} \cong \pm 4\%$ ;  $\Delta FF \cong \pm 5\%$ ;  $\Delta \eta \cong \pm 8\%$ .

TABLA 2: CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LAS MEJORES CELDAS

Resistividad de la base ( $\Omega cm$ )	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{ca}$ (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

## Agradecimientos

Los autores agradecen a J.A. Moragues por el continuo apoyo brindado durante el desarrollo del proyecto. Asimismo, agradecen a L. Corréra, A. Luque, A. Moehlecke y, muy especialmente, a A. Cuevas por las importantes sugerencias técnicas realizadas.

## Referencias

- 1 - A. Cuevas, Proc. 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-6), Nueva Delhi, India, pág. 267 (1992).
- 2 - P.A. Basore, J.M. Gee, M.E. Buck, W.K. Schubert y D.S. Ruby, Solar Energy Materials and Solar Cells 34, 91 (1994).
- 3 - J.M. Gee et al., DOE/Sandia Crystalline PV Technology Project Review Meeting, SANDI2-1454, pág. 74 (1992).
- 4 - "Modern Electroplating", Ed. F.Lowenheim, 3<sup>a</sup> Edición, J.Wiley and Sons, 1974.
- 5 - D.L. King y M.E. Buck, Proc. 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pág. 303 (1991).
- 6 - E.M. Godfrin y E. Campitelli, Anales de la Asociación Física Argentina 6, pág. 43 (1994).
- 7 - Born and Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press 6th Ed., págs. 36-70 y 611-634 (1980).