

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis:

*Tratamientos superficiales antirreflectantes y elaboración de juntas para
celdas solares de silicio cristalino*

Autor:

Juan Carlos Plá

Director de Tesis:

Dr. Julio César Durán

Lugar de Trabajo:

Grupo Energía Solar
Departamento de Física
Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Abril de 1998

RESUMEN

Se analizaron los distintos tratamientos antirreflectantes (AR) para celdas solares de silicio monocristalino: las multicapas dieléctricas y la textura superficial. Se optimizaron numéricamente sistemas AR para superficies planas de silicio de una y dos capas dieléctricas considerando distintos espectros de la radiación solar incidente y diferentes características del dispositivo. En particular, se evaluó la influencia del dióxido de silicio pasivante sobre el comportamiento AR de la multicapa. Asimismo, se estudió el caso específico de celdas solares para usos espaciales.

Con respecto a la textura superficial, se realizó un análisis teórico original basado en la resolución electromagnética rigurosa de la dispersión de la radiación incidente, en lugar de los modelos de la óptica geométrica corrientemente utilizados en la literatura. Se realizaron cálculos para un medio conductor perfecto, los cuales constituyen una primera aproximación al problema real.

Se pusieron a punto técnicas de elaboración de textura superficial mediante ataques químicos básicos anisótropos, analizando los resultados obtenidos mediante observación por microscopía electrónica y medición de la reflectancia espectral.

Utilizando estas técnicas, se fabricaron por primera vez en el país celdas solares de silicio cristalino que utilizan textura superficial más una capa dieléctrica como técnica AR. El proceso completo incluye la preparación de muestras, el texturado superficial, la difusión de dopantes para la generación de las junturas, y el depósito de contactos por medio de técnicas fotolitográficas. Los dispositivos obtenidos fueron caracterizados midiendo la curva corriente-tensión, la cual fue comparada con el resultado de simulaciones numéricas. Las mejores celdas elaboradas poseen eficiencias de aproximadamente el 17%. En el caso particular del proceso de elaboración de las junturas, el análisis de métodos sencillos presentes en la literatura reciente condujo a proponer nuevas variantes que permiten superar algunas de sus desventajas.

Finalmente, la caracterización electrónica de los dispositivos obtenidos se realizó utilizando un método original basado en la técnica OCVD (decaimiento de la tensión de circuito abierto), el cual permite mediante una interpretación sencilla de los resultados la obtención del tiempo de vida media efectivo de los portadores minoritarios en el dispositivo final.

Palabras clave: celdas solares, silicio, antirreflectante, textura, procesos de difusión, juntura.

ABSTRACT

Different antireflecting (AR) coatings for crystalline silicon solar cells were analyzed: dielectric multilayers and surface texture. One and two layers AR coatings for non textured silicon were optimized using numerical methods, considering several radiation spectra and devices with different electronic parameters. In particular, the influence of the passivating silicon dioxide on the characteristic of the AR coating was analyzed. Moreover, the specific case of solar cells for space applications has been also studied.

With respect to the surface texture, an original theoretical analysis based on the rigorous electromagnetic solution of the incident radiation scattering was performed, instead of the usual ray optics analysis used in the literature. The calculations performed correspond to a perfect conducting medium, so they constitute a first approach to the real problem.

Different texturization techniques based on anisotropic chemical etchings have been set up. The corresponding results were analyzed by means of electronic microscopy observations and spectral reflectance measurements.

Crystalline silicon solar cells with surface texture plus a dielectric AR layer were elaborated for the first time in Argentina. The complete elaboration process includes sample preparation, texturization, dopants diffusion to generate the junctions, and contacts deposition by means of photolithographic methods. The devices obtained were characterized by measuring the current-voltage curves and this experimental results were compared with numerical simulations. The best cells show efficiencies of approximately 17%. In the particular topic of the junctions elaboration process, the analysis of simple methods recently published led to propose new variants which allow to overcome some of its disadvantages.

Finally, the electronic characterization of the devices was performed using a novel method based on the OCVD (open circuit voltage decay) technique which allows to obtain, through a simple interpretation of the results, the effective lifetime of the minority carriers on the final device.

Keywords: solar cells, silicon, antireflecting, texture, diffusion processes, junction.

INDICE

PROLOGO	vi
----------------------	----

CAPITULO 1 INTRODUCCION

1.1 Radiación solar	1
1.2 Absorción en semiconductores	2
1.3 Recombinación en semiconductores	4
1.3.1 Recombinación radiativa	4
1.3.2 Recombinación Auger	5
1.3.3 Recombinación Shockley-Read-Hall	7
1.3.4 Recombinación superficial	8
1.3.5 Algunas observaciones	8
1.4 Características de la juntura p-n	9
1.4.1 Ecuaciones básicas	9
1.4.2 Solución aproximada para la corriente de portadores	10
1.4.3 Característica I-V en condiciones de iluminación	12
1.4.4 Parámetros de salida de una celda solar	12
1.5 Límites en la eficiencia	13
1.5.1 Límites fundamentales	14
1.5.2 Pérdidas en dispositivos reales	14
1.5.3 Circuito equivalente	15
Referencias	15

CAPITULO 2 MULTICAPAS DIELECTRICAS SOBRE SUPERFICIES PLANAS

2.1 Técnicas antirreflectantes en celdas solares	17
2.2 Propagación de ondas en una multicapa dieléctrica	17
2.2.1 Método matricial para la obtención de los campos en una multicapa dieléctrica	17
2.2.2 Coeficientes de reflexión y transmisión. Reflectividad y transmisividad	19
2.3 Multicapa AR en celdas solares	21
2.3.1 Optimización de multicapas AR	22

2.3.2 Influencia de la respuesta espectral en el proceso de optimización	24
2.3.3 Influencia del dióxido de silicio pasivante en el diseño de multicapas AR	25
2.4 Aplicación de capas AR en celdas solares de uso espacial	27
2.4.1 Introducción	27
2.4.2 Optimización del sistema. Influencia de los espesores depositados	28
2.5 Conclusiones	29
Referencias	30

CAPITULO 3 ANALISIS DE TEXTURAS SUPERFICIALES ANTIRREFLECTANTES

3.1 La textura superficial como AR en celdas solares	31
3.1.1 Ataques químicos anisótropos	31
3.2 Métodos de análisis de superficies texturadas	32
3.2.1 Optica geométrica vs. métodos electromagnéticos	32
3.2.2 Los métodos del electromagnetismo	33
3.2.3 El método modal en superficies perfectamente conductoras: un ejemplo.....	33
3.2.4 El método modal multicapas	40
3.3 Conclusiones	43
Referencias	44

CAPITULO 4 ELABORACION Y CARACTERIZACION DE CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO

4.1 Introducción	46
4.2 Diseño y optimización	47
4.3 Elaboración de celdas	48
4.3.1 Preparación de las obleas	49
4.3.2 Textura superficial aleatoria	49
4.3.3 Oxidación	52
4.3.4 Apertura de ventanas por técnicas fotolitográficas	53
4.3.5 Elaboración de juntas por difusión de dopantes	55
4.3.6 Análisis de nuevas variantes de procesos de difusión	57
4.3.7 Depósito de contactos	60

4.3.8 Engrosamiento de contactos	61
4.3.9 Tratamientos antirreflectantes	62
4.4 Optimización del espesor de SiO_2 sobre superficies texturadas	62
4.4.1 Introducción	62
4.4.2 Simulación de dispositivos con textura + SiO_2 como AR	63
4.4.3 Medición de espesores de SiO_2	64
4.5 Caracterización eléctrica de celdas solares	66
4.5.1 Caracterización de las celdas elaboradas	67
4.6 Caracterización electrónica de celdas solares	69
4.6.1 Dos métodos sencillos para la determinación de la longitud de difusión y la vida media de portadores minoritarios	69
4.6.2 Medición de vida media sobre las celdas elaboradas	70
4.7 Simulación numérica de dispositivos	71
4.8 Conclusiones	72
Referencias	73
CONCLUSIONES GENERALES	76
AGRADECIMIENTOS	78

PROLOGO

Los últimos años revelaron la importancia de la diversificación de los recursos energéticos: el agotamiento de los combustibles fósiles, la creciente conciencia respecto del cuidado del medio ambiente y las aplicaciones en circunstancias en que las fuentes tradicionales de energía no funcionan (ya sea por razones tecnológicas o económicas), empujaron el desarrollo de las denominadas fuentes alternativas de generación de energía.

Estas fuentes alternativas no sólo representan una contribución a la solución de problemas tecnológicos y de contaminación ambiental, sino que pueden realizar un aporte al desarrollo social y económico de regiones aisladas que carecen de los recursos con que sí cuentan los centros urbanos, como gas, energía eléctrica y agua corriente.

El aporte del recurso solar -en particular la conversión fotovoltaica- en este sentido es relevante, y sus aplicaciones, múltiples: generación de electricidad en viviendas rurales, bombeo de agua, electrificación de alambrados, protección catódica, alimentación de equipos de comunicaciones, provisión de potencia en satélites espaciales, etc..

Los dispositivos de conversión fotovoltaica son fabricados a partir de un material semiconductor. Entre estos, el silicio ocupa un lugar de privilegio: su abundancia natural, una industria muy establecida por su aplicación en la electrónica y su resistencia a la degradación, entre otras causas, hace que acapare la inmensa mayoría del mercado fotovoltaico mundial. Sólo en sus formas mono y policristalina participa con más del 75% del total.

Pese a su potencialidad, la exitosa experiencia en transferencia de tecnología de otros países (como por ejemplo Brasil, España, Italia y Australia) y un marcado crecimiento en el consumo interno, la Argentina destina escasos recursos a la investigación y desarrollo de la actividad fotovoltaica.

Desde el primer reporte de un dispositivo fotovoltaico en 1941 por Russell Ohl, de Laboratorios Bell, se produjo una constante evolución, tanto en el funcionamiento de las celdas experimentales como en su desarrollo teórico.

Como índice de esta evolución podemos considerar el mejoramiento de la eficiencia de conversión (relación entre la potencia recibida y la potencia entregada) desde 1941, con una eficiencia estimada menor que el 1%, hasta el 24% en 1994 correspondiente al tipo de celdas de silicio monocristalino conocida como PERL (*passivated emitter, rear locally-diffused*) desarrollada en el Centre for Photovoltaic Devices and Systems de la Universidad de New South Wales (Australia). Para dispositivos que usan radiación concentrada por métodos ópticos, la eficiencia se eleva hasta el 28%.

Esta tesis, realizada en el Grupo Energía Solar del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica, tiene como objetivo contribuir al progreso del conocimiento científico-tecnológico en el país en el campo de las celdas solares de silicio monocristalino. Básicamente está orientada al análisis, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, de estructuras antirreflectantes realizadas sobre estos dispositivos, así como a la investigación y desarrollo en la elaboración de dispositivos.

En el capítulo 1 se presenta una breve descripción de la fenomenología física de las distintas partes que participan en la conversión fotovoltaica de la energía solar, que incluye las características de la radiación solar, los fenómenos que ocurren en el interior de los materiales semiconductores al producirse la absorción de radiación, las ecuaciones que regulan el transporte de carga en dichos materiales, y el funcionamiento, límites y caracterización de dispositivos fotovoltaicos.

Uno de los factores fundamentales que limitan la eficiencia de los dispositivos de silicio cristalino es la alta reflectividad del material. Debido a esto se han desarrollado distintas técnicas antirreflectantes (AR), las cuales pueden clasificarse en: a) depósito de multicapas dieléctricas, b) textura superficial, c) la combinación de a) y b) depositando la multicapa sobre la superficie ya texturada.

En el capítulo 2 se estudia el sistema de multicapas dieléctricas como técnica AR aplicada a celdas solares de silicio. Esto incluye la optimización de sistemas de una, dos y, al investigar la influencia del dióxido de silicio pasivante en la característica AR del sistema, tres capas. Asimismo, se considera el caso particular de una celda solar en aplicaciones espaciales.

En el capítulo 3 se realiza un estudio teórico original de las texturas AR en celdas solares: mientras que en la literatura el análisis de este tipo de microestructuras se realiza utilizando la óptica geométrica, en la presente tesis se discute la validez de esta solución resolviendo el problema electromagnético para valores de longitud de onda y dimensiones características de la estructura de interés para el problema de la conversión fotovoltaica. Cabe aclarar que, dada la complejidad del problema, se presenta aquí una primera aproximación basada en la solución del problema para medios conductores perfectos, quedando para un trabajo posterior el desarrollo de métodos que resuelvan casos de mayor interés práctico, como la inclusión del sustrato semiconductor y el depósito de una o más películas dieléctricas sobre la microestructura.

El capítulo 4, el de mayor peso en esta tesis, presenta por primera vez en el país el desarrollo y optimización de celdas solares de silicio monocristalino utilizando textura aleatoria más una capa de dióxido de silicio como técnica AR, junto con distintas técnicas de caracterización. Asimismo, se incluyen variantes originales en los procesos de difusión y en las técnicas de caracterización electrónica.

En los temas que se tratan, la implementación experimental de las propuestas de optimización desarrolladas teóricamente se vio limitada por la falta de equipamiento (o equipamiento fuera de servicio). De todas maneras, los resultados obtenidos dejan sentadas las bases para realizar mejoras en la eficiencia de los dispositivos cuando pueda ser superada dicha carencia.

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Radiación solar

Las celdas solares convierten la radiación que proviene del Sol directamente en energía eléctrica haciendo uso de las propiedades electrónicas de los semiconductores. Como primer paso para la comprensión del funcionamiento de una celda solar, se considerarán las características físicas de la radiación proveniente del Sol.

Esencialmente, se puede considerar al Sol como una esfera gaseosa calentada por la reacción de fusión nuclear que se produce en su interior. Allí, se estima que se alcanzan temperaturas de unos 20.000.000 K.

La mayor parte de la radiación producida en el interior es absorbida por una capa de iones de hidrógeno cercana a la superficie. La energía es transferida a través de corrientes de convección a la capa más exterior del Sol, la fotosfera, donde se reirradia pero a una temperatura sensiblemente menor: unos 6000 K^{1,2}.

El espectro de la radiación que se recibe antes de ingresar a la atmósfera terrestre, es similar al que caracteriza a un cuerpo negro a 6000 K como se puede ver en la figura 1.

La intensidad de la radiación que se recibe fuera de la atmósfera es esencialmente constante y recibe el nombre de constante solar o radiación AM0 (*air mass zero*). El valor actualmente aceptado de la constante solar es de 1,367 kW/m². La diferencia que se observa entre la distribución espectral de la radiación AM0 y la de un cuerpo negro ideal (fig.1), se debe a diferencias en la transmisividad de la atmósfera solar a distintas longitudes de onda¹.

Al atravesar la atmósfera terrestre, la luz solar resulta atenuada en al menos un 30% debido al *scattering* por moléculas y partículas de polvo y por absorción de los gases constituyentes de la atmósfera, en particular oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono.

El grado de atenuación es muy variable. En condiciones atmosféricas claras, el parámetro más importante para la determinación de la potencia total es la longitud del camino que recorre la luz a través de la atmósfera. Cuando el Sol está en dirección vertical, el camino es mínimo y decimos que la radiación es AM1 (*air mass one*).

Si el ángulo respecto de la vertical es ϕ , resulta:

$$AM = \frac{1}{\cos\phi} \quad (1.1)$$

El espectro AM1,5 estandarizado a una densidad de potencia global de 1 kW/m², es el usado como patrón para la medición de las características eléctricas de las celdas solares.

Cuando se desee generar energía eléctrica por medio de la conversión fotovoltaica, deberá dimensionarse el sistema teniendo en cuenta la disponibilidad del recurso solar. Este dependerá fuertemente de las características geográficas, entre otras de la latitud y del número medio de días soleados. Con este fin existen mediciones solarimétricas del promedio anual por día del flujo de energía, dado en MJ/m² (1MJ/m² = 0,278 kWh/m²). En particular, en la Argentina fue realizado un relevamiento de estos datos en 118 localidades³.

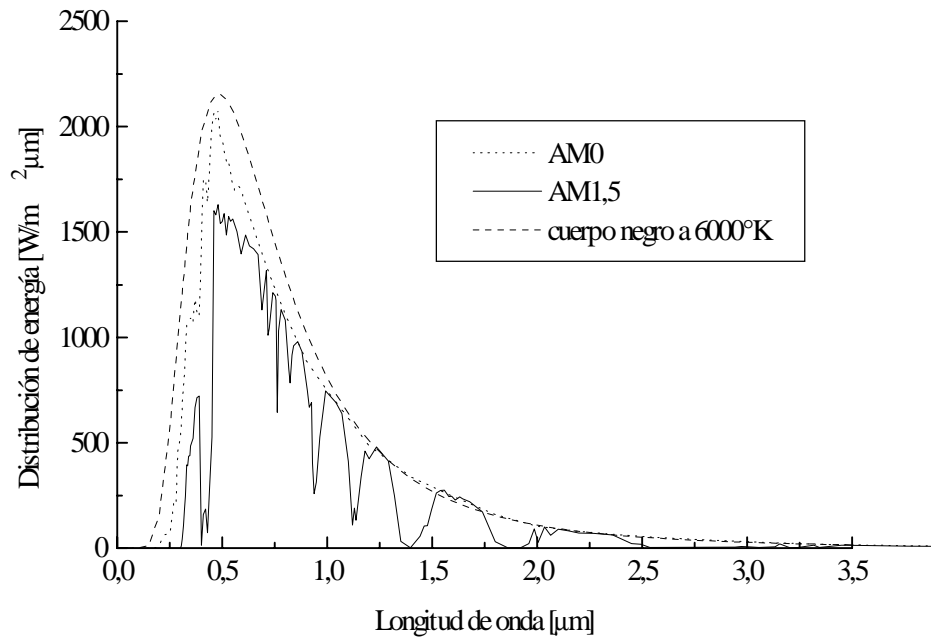


Figura 1.1 Distribución espectral de la radiación solar. Se muestran los casos AM0 y AM1,5 junto con la distribución correspondiente a un cuerpo negro a 6000 K.

1.2 Absorción en semiconductores

En principio sólo se analizarán propiedades de los semiconductores ya que éstos son los materiales potencialmente fotovoltaicos. A continuación se verá una breve descripción de los mecanismos que conducen a la absorción de radiación electromagnética en dichos materiales, los cuales estarán fuertemente relacionados con las propiedades electrónicas de los mismos.

a) Absorción por portadores libres.

Resulta de la transición de un electrón o un hueco de un estado de una partícula a otro dentro de una misma banda (transiciones intrabanda). Es importante si hay un número de portadores significativo en una banda.

b) Absorción por fonones.

Ocurre normalmente en la región del infrarrojo del espectro y es causada, en materiales covalentes, por el cambio en el momento dipolar por procesos de un fonón⁴. Asimismo, los defectos e impurezas pueden permitir un proceso de absorción de un fonón ya que destruyen la periodicidad.

c) Transiciones interbanda.

Los electrones van desde estados de una partícula de la banda de valencia, a estados de una partícula en la banda de conducción por la absorción de un fotón.

d) Otros: formación de excitones, transiciones banda-estado localizado, transiciones estado localizado-estado localizado.

La forma de caracterizar la absorción de radiación en un material es a través del coeficiente de absorción $\alpha = \alpha(\lambda)$, donde λ es la longitud de onda de la radiación en cuestión. El coeficiente de absorción se define como la tasa relativa de decrecimiento de la intensidad de la radiación a lo largo de su camino de propagación⁵:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{d[I(\lambda)]}{dx} \quad (1.2)$$

En semiconductores cristalinos, la absorción por transiciones interbanda está caracterizada por un marcado incremento en el coeficiente de absorción para frecuencias ν tales que $h\nu \geq E_g$.

La forma funcional de $\alpha = \alpha(\lambda)$ dependerá de si el semiconductor es de *gap* directo ó indirecto. Dicha forma funcional, en la zona definida por las transiciones interbanda, es una propiedad del material muy importante para celdas solares, pues este tipo de procesos generan portadores libres en estados deslocalizados.

Sean los ejemplos de la figura 1.2, donde se tienen las estructuras de banda correspondientes a un semiconductor cristalino de *gap* directo (GaAs) y otro de *gap* indirecto (Si).

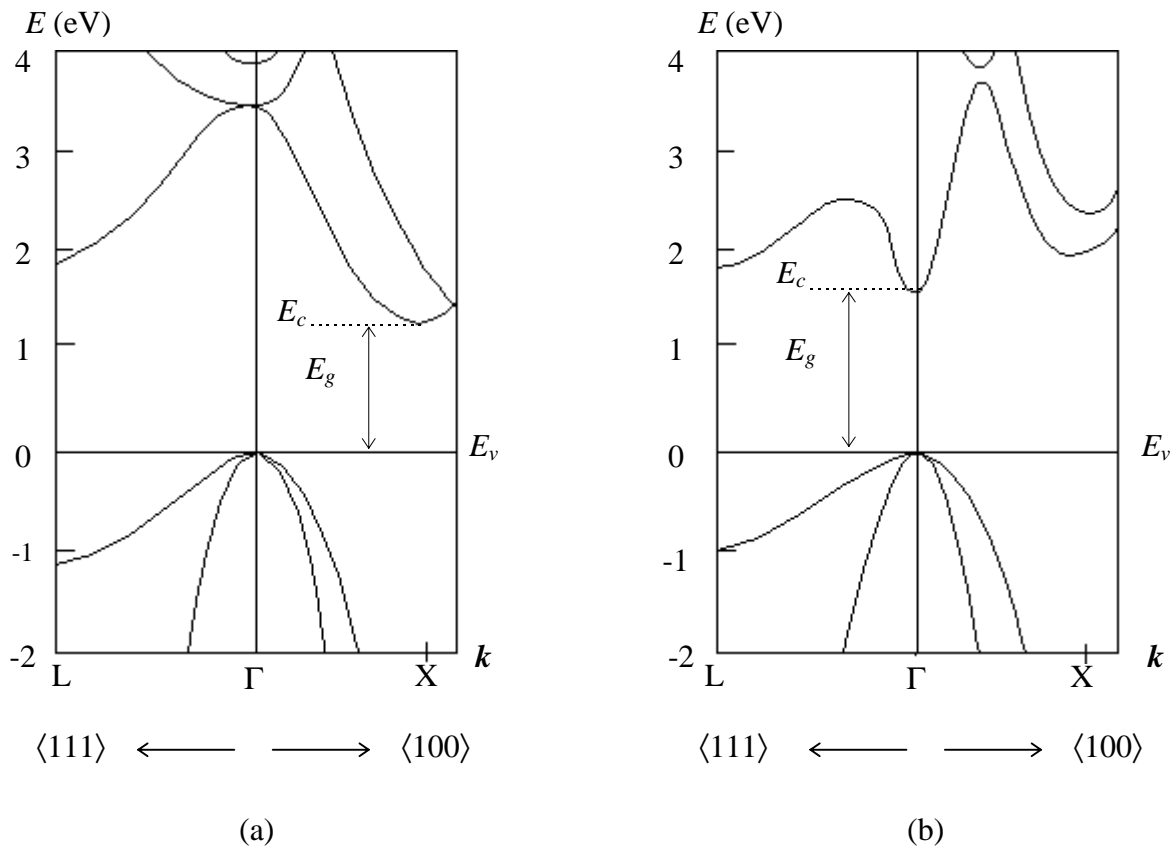


Figura 1.2 Estructura de bandas para dos semiconductores cristalinos, (a) Si, y (b) GaAs.

Para el caso del material de *gap* directo, un electrón puede ser excitado desde el tope de la banda de valencia hasta el fondo de la banda de conducción sin que se requiera ningún cambio en el vector k . Dado que en la escala de la figura puede decirse que el momento de un fotón es prácticamente nulo, no hay problemas para la conservación del vector k en interacciones electrón-fotón que resulten en un electrón excitado a través de un *gap* directo.

Este no es el caso en un semiconductor de *gap* indirecto. Un electrón excitado a través de un *gap* indirecto debe cambiar su vector k . El fotón no puede proveer dicho cambio, de modo que es necesaria la participación de un fonón. Los fonones pueden suministrar el momento necesario, pero ahora se deben conservar la energía y momento totales para las tres partículas: electrón, fotón y fonón. Esta necesidad de una interacción de tres partículas en un material de *gap* indirecto, tiende a disminuir la magnitud de $\alpha = \alpha(\lambda)$ en el valor donde se verifica $h\nu = E_g$ y para valores superiores en energía del fotón. Esto puede verse en la figura 1.3.

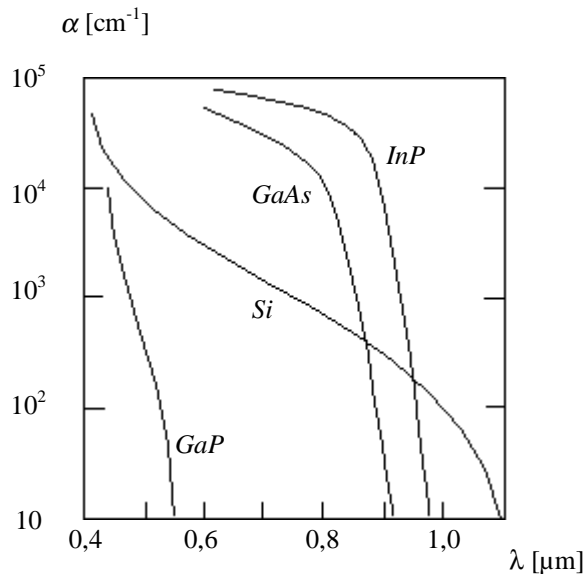


Figura 1.3 Coeficiente de absorción α en función de la longitud de onda para el silicio y varios semiconductores compuestos III-V, todos ellos de gap directo.

1.3 Recombinación en semiconductores

Una vez que los electrones fueron excitados a niveles de mayor energía, pueden volver a una configuración de baja energía a través de distintos procesos conocidos como mecanismos de recombinación. Como se verá más adelante, la recombinación tiene una incidencia importante en el funcionamiento de dispositivos fotovoltaicos.

Pueden distinguirse los siguientes procesos:

- a) Recombinación radiativa. Se produce la emisión de un fotón.
- b) Recombinación Auger. El electrón transfiere su energía a otro electrón ó hueco.
- c) Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH) o por niveles de atrapamiento. Se produce la emisión de fonones; la recombinación se realiza a través de niveles localizados producidos por defectos.

Los procesos SRH son dominantes en los semiconductores de *gap* indirecto como el Si, la recombinación radiativa lo es en materiales de *gap* directo, mientras que la recombinación Auger requiere una alta concentración de portadores y, por lo tanto, es el proceso dominante en condiciones de alta concentración de dopantes y/o alta inyección de portadores^{6,7}.

En los casos que se verán a continuación, para la evaluación de la tasa neta de recombinación se utiliza el hecho de que en condiciones de equilibrio termodinámico las tasas de generación y recombinación son iguales.

1.3.1 Recombinación radiativa

La absorción de fotones produce la generación de pares electrón-hueco (e-h). Uno de los mecanismos por el cual pueden recombinarse (es decir que el electrón decaiga a su nivel de energía original), es por la emisión de un fotón. La relación entre absorción y emisión es establecida por la teoría de van Roosbroeck y Shockley⁵. Esta teoría afirma que en equilibrio termodinámico la tasa de generación de pares electrón-hueco es igual a la tasa de

recombinación radiativa. El cálculo detallado del balance da el siguiente resultado para la tasa neta de recombinación radiativa^{4,5}:

$$R^R = \frac{g_T^R}{n_i^2} (pn - n_i^2) \quad (1.3)$$

donde el supraíndice indica el tipo de mecanismo, $n_i^2 = n_0 p_0$, n_0 y p_0 son las densidades en equilibrio termodinámico de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia respectivamente, n y p son las densidades correspondientes fuera del equilibrio, y

$$g_T^R = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\alpha(\nu) n^2(\nu) u^2}{\exp(u) - 1} du \quad (1.4)$$

es la tasa de generación de fotones por unidad de tiempo y volumen en equilibrio termodinámico.

La ecuación (1.3) es el modelo matemático de la recombinación radiativa para transiciones banda-banda. Puede definirse un tiempo τ^R que caracterice este proceso de recombinación de la siguiente manera

$$R^R = \frac{\Delta p}{\tau^R} = \frac{\Delta n}{\tau^R} \quad (1.5)$$

donde Δp y Δn son las desviaciones de las densidades de sus valores de equilibrio termodinámico p_0 y n_0 . Esto es: $p = p_0 + \Delta p$ y $n = n_0 + \Delta n$; entonces

$$R^R = \frac{g_T^R}{n_i^2} (\Delta p + n_0 + p_0) \Delta p \quad (1.6)$$

lo cual permite escribir

$$\tau^R = \frac{n_i^2}{g_T^R} (\Delta p + n_0 + p_0)^{-1} \quad (1.7)$$

Esta expresión indica que el tiempo de vida asociado con la recombinación radiativa banda-banda decrece con el incremento de la densidad de los dopantes y con el aumento de las desviaciones de las densidades de portadores con respecto a sus valores de equilibrio.

1.3.2 Recombinación Auger

Un par electrón-hueco puede recombinarse en forma no radiativa y, de hecho, en muchos semiconductores este es el proceso dominante⁵.

En la recombinación Auger, la energía entregada por un electrón que se recombina con un hueco es absorbida por otro electrón, el cual finalmente disipa su energía por medio de la emisión de fonones. Esta es una colisión de tres cuerpos en la que no hay emisión de fotones.

Varios procesos Auger pueden ocurrir, dependiendo de las transiciones posibles y de la concentración de portadores. En la figura 1.4 se ilustran algunos de estos procesos.

Como ejemplo consideraremos el proceso a) de la figura 1.4. Dado que la tasa de recombinación r_a^A es proporcional a $n^2 p$ (ya que intervienen dos electrones de la banda de conducción y un hueco de la banda de valencia en este proceso) y la tasa de generación g_a^A es proporcional a n (y en condiciones en equilibrio igual a la tasa de recombinación), la tasa neta de recombinación resulta⁴:

$$R_a^A = r_a^A - g_a^A = A_a^A \left(\frac{n^2 p}{n_0 p_0} - n \right) \quad (1.8)$$

donde A_a^A es el coeficiente Auger correspondiente a este proceso.

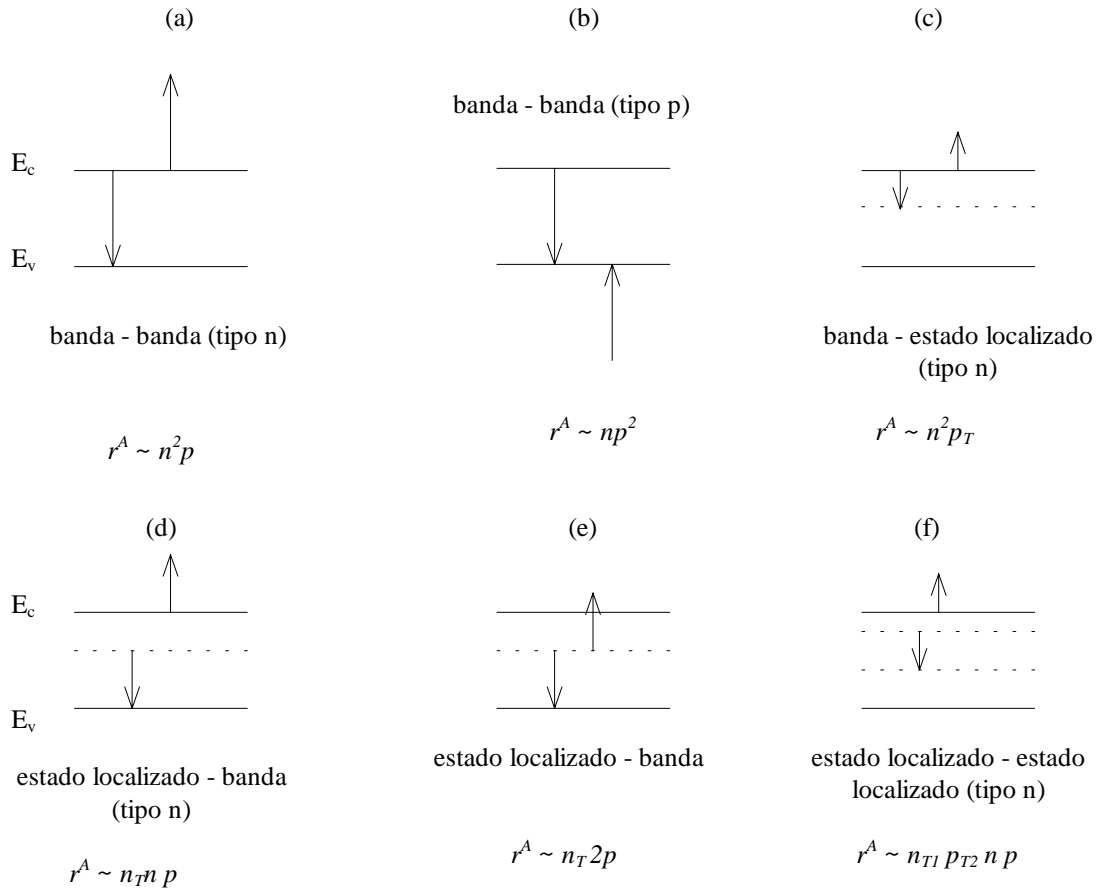


Figura 1.4: Algunos de los posibles procesos Auger.

El tiempo característico asociado, τ_a^A , está definido por

$$R_a^A \equiv \frac{\Delta p}{\tau_a^A} = \frac{\Delta n}{\tau_a^A} \quad (1.9)$$

Como $p = p_0 + \Delta p$ y $n = n_0 + \Delta n$, R_a^A se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
R_a^A &= A_a^A \left[\frac{(n_0 + \Delta n)^2 (p_0 + \Delta p)}{n_0 p_0} - n_0 - \Delta n \right] \\
&= \frac{A_a^A}{n_i^2} [(n_0^2 + (\Delta n)^2 + 2n_0 \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_i^2 n_0 - n_i^2 \Delta n] \\
&= \frac{A_a^A}{n_i^2} [n_i^2 + n_0^2 + p_0 \Delta p + 2n_0 \Delta p + (\Delta p)^2] \Delta p
\end{aligned} \tag{1.10}$$

Resulta entonces

$$\tau_a^A = \frac{1}{A_a^A} \frac{n_i^2}{n_i^2 + n_0^2 + p_0 \Delta p + 2n_0 \Delta p + (\Delta p)^2} \tag{1.11}$$

Esta ecuación muestra que el tiempo asociado a la recombinación Auger banda-banda decrece con el incremento de las desviaciones del equilibrio termodinámico y con el incremento de la densidad de dopantes.

Expresiones análogas pueden ser derivadas aplicando el mismo razonamiento a los diferentes procesos Auger.

1.3.3 Recombinación Shockley-Read-Hall

Otro proceso por el cual los electrones pueden tener transiciones no radiativas es a través de la emisión de fonones. Dado que la energía de los fonones es del orden de los 0,1eV, la recombinación banda-banda directa implicaría la emisión múltiple y simultánea de fonones, la que resulta sumamente improbable.

Sin embargo, la situación es distinta si hay estados localizados del material involucrados en el proceso. Los portadores de carga pueden entregar su energía en colisiones con la entidad física que produce el nivel localizado y quedar atrapados en él (*trapping*). La energía puede ser entregada en esta colisión como fonones, fotones o ambos⁴.

Entonces, el atrapamiento de un electrón de la banda de conducción, seguido del atrapamiento de un hueco de la banda de valencia, completa el proceso de recombinación a través de niveles localizados.

En la evaluación de la tasa neta de recombinación se supone la intervención de un nivel localizado de energía E_T intermedio entre la banda de conducción y la banda de valencia (ver fig. 1.5).

La evaluación de la tasa neta de recombinación es matemáticamente muy engorrosa. El resultado es⁴:

$$R^L = \frac{A_{1p}^L A_{1n}^L N_T}{A_{1p}^L p + A_{1p}^L p_1 + A_{1n}^L n + A_{1n}^L n_1} (np - n_i^2) \tag{1.12}$$

El supraíndice indica la participación de un nivel localizado en el proceso, $N_T = n_T + p_T$ es la densidad de niveles localizados (con n_T niveles ocupados y p_T vacíos), $n_1 \equiv n_0 n_{T0} / p_{T0}$, y $p_1 \equiv p_0 p_{T0} / n_{T0}$ (el subíndice 0 representa valores de equilibrio)

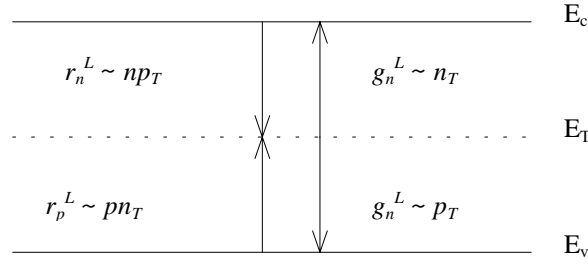


Figura 1.5 Proceso de recombinación donde el electrón relaja a un estado localizado y luego a la banda de valencia. Se muestran también los correspondientes procesos de generación. El proceso donde interviene la banda de valencia puede ser pensado como generación y recombinación de huecos.

Nuevamente es posible definir un tiempo de vida de los portadores como

$$R^L = \frac{\Delta p}{\tau^L} = \frac{\Delta n}{\tau^L} \quad (1.13)$$

De la expresión de R^L se deduce que τ^L es:

$$\tau^L = \frac{1}{A_{in}^L N_T} \left[\frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{p_0 + n_0 + \Delta p} \right] + \frac{1}{A_{ip}^L N_T} \left[\frac{n_0 + n_1 + \Delta p}{p_0 + n_0 + \Delta p} \right] \quad (1.14)$$

Se observa que τ^L decrece al aumentar la densidad de trampas N_T , pero no resulta clara en general la dependencia de τ^L con la desviación del equilibrio termodinámico Δp y con la densidad de dopantes.

1.3.4 Recombinación superficial

Las superficies representan un defecto severo en la estructura cristalina, produciendo una gran cantidad de estados permitidos dentro del *gap*. De esta manera los pares e-h se recombinan eficientemente en las superficies vía el mecanismo descrito en 1.3.3.

Así, la tasa neta de recombinación por unidad de área para un único estado superficial toma una forma similar a (1.12)¹:

$$R^S = \frac{S_{e0} S_{h0} (np - n_i^2)}{S_{e0} (n + n_1) + S_{h0} (p + p_1)} \quad (1.15)$$

donde S_{e0} y S_{h0} son las velocidades de recombinación superficial de electrones y huecos respectivamente.

1.3.5 Algunas observaciones

En la definición de τ se observa que subyace la tentación de que las concentraciones de portadores decaigan exponencialmente: esto es lo que pasaría si τ fuera constante.

Según lo visto en las secciones anteriores este no es el caso general, aunque efectivamente es lo que sucede en casos particulares de interés práctico: materiales extrínsecos y baja inyección de portadores. Veamos un ejemplo: sea un material tipo n y consideremos un proceso de recombinación radiativo. El hecho de que el material sea tipo n implica que $n_0 \gg p_0$, y la *condición de baja inyección* implica que $\Delta p \ll n_0$.

Haciendo estas aproximaciones en (1.7) obtenemos el tiempo de vida de los portadores minoritarios correspondiente a este mecanismo:

$$\tau_p^R = \frac{n_i^2}{g_T^R} \frac{1}{N_D} \quad (1.16)$$

donde N_D es la concentración de impurezas donoras.

Razonamientos similares pueden hacerse para los otros mecanismos.

En general, los procesos de recombinación suceden en paralelo. La tasa de recombinación neta total será entonces la suma de las correspondientes a cada mecanismo, en tanto que la inversa del tiempo de vida de recombinación neto será la suma de las inversas¹.

En materiales de *gap* directo los τ^R son mucho menores que en los de *gap* indirecto, siendo entonces la recombinación radiativa la base de la aplicación de los semiconductores a *LASERS* y *LEDS*¹.

1.4 Características de la juntura p-n

Para aprovechar los portadores fotogenerados en un material semiconductor, es necesario construir con él un dispositivo: la celda solar. Esta es básicamente una juntura p-n de gran área, formada por la unión entre regiones tipo n y tipo p del material semiconductor.

La juntura producirá un campo eléctrico en el interior del dispositivo, el cual permitirá la colección de los portadores fotogenerados. En esta sección se considerarán brevemente las ecuaciones que determinan el flujo de portadores en un dispositivo semiconductor, concluyendo en la característica eléctrica en condiciones de iluminación de una celda solar.

1.4.1 Ecuaciones básicas

Las ecuaciones básicas determinan las características ideales de los dispositivos semiconductores. Por simplicidad, serán consideradas en su forma unidimensional.

Las ecuaciones son: la ecuación de Poisson, que relaciona el campo eléctrico con la densidad de carga, las ecuaciones de la densidad de corriente, que dan cuenta del movimiento de portadores debido al campo eléctrico (corriente de *drift*) y al gradiente de la concentración (corriente de difusión) y, finalmente, las ecuaciones de continuidad, que establecen la conservación de la carga.

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{q}{\epsilon} (p - n + N_D - N_A) \quad (1.17)$$

$$J_e = q\mu_e n \xi + qD_e \frac{dn}{dx} \quad (1.18)$$

$$J_h = q\mu_h p \xi - qD_h \frac{dp}{dx} \quad (1.19)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_e}{dx} = U - G \quad (1.20)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_h}{dx} = -(U - G) \quad (1.21)$$

En la ecuación de Poisson (1.17) ξ es el campo eléctrico y las impurezas se consideran completamente ionizadas, de modo que todas contribuyen a la densidad de carga; q es la carga del electrón.

En las ecuaciones (1.18) y (1.19) (correspondientes al flujo de electrones y huecos respectivamente), en el miembro derecho se tienen dos términos: el primero corresponde a la corriente debida al campo eléctrico asociada a la movilidad μ , en tanto que el segundo representa la corriente de difusión. La movilidad y los coeficientes de difusión están relacionados a través de las conocidas relaciones de Einstein^{1,8}: $D_e = (kT/q)\mu_e$; $D_h = (kT/q)\mu_h$

En las ecuaciones de continuidad (1.20) y (1.21), U representa la tasa neta de recombinación debida a todos los mecanismos, en tanto que G es la tasa neta de generación por procesos externos tales como la iluminación.

Las ecuaciones (1.17) a (1.21) forman un sistema de ecuaciones diferenciales acoplado para el cual no es posible encontrar soluciones generales analíticas, aunque pueden resolverse numéricamente en una computadora¹. Sin embargo, haciendo uso de algunas aproximaciones es posible obtener soluciones analíticas razonablemente buenas.

1.4.2 Solución aproximada para las corrientes de portadores

De acuerdo con el espíritu de esta sección, se describirán brevemente las aproximaciones que se realizan y el resultado final que se obtiene.

a) El dispositivo se divide en dos regiones: regiones cuasi-neutrales donde la densidad de carga espacial se asume nula (regiones fuera de la zona de transición entre el material tipo n y el tipo p), y la región de vaciamiento (*depletion region*), donde la concentración de portadores se supone lo suficientemente pequeña como para considerar que la contribución a la densidad de carga espacial proviene sólo de las impurezas ionizadas.

b) En la región de vaciamiento, para una polarización moderada, el flujo neto de corriente es una pequeña diferencia entre el término de campo eléctrico y el de difusión en las ecuaciones (1.18) y (1.19), de modo que en tal región resulta¹:

$$q\mu_h p \xi \approx qD_h \frac{dp}{dx} \quad (1.22)$$

$$q\mu_e n \xi \approx qD_e \frac{dn}{dx} \quad (1.23)$$

c) La concentración de los portadores minoritarios es mucho menor que la de los mayoritarios.

d) En las regiones cuasi-neutrales se puede probar que el flujo de los portadores minoritarios es predominantemente por difusión¹, es decir:

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (1.24)$$

$$J_e = -qD_e \frac{dn}{dx} \quad (1.25)$$

e) Las corrientes de portadores minoritarios permanecen constantes a lo largo de la región de vaciamiento. Esto se debe a que el ancho W de esta región es generalmente mucho menor que la longitud característica del decaimiento de las corrientes de difusión en las regiones cuasi-neutrales¹, denominada *longitud de difusión*, el cual es un parámetro fundamental en el funcionamiento de una celda solar según se verá más adelante.

La longitud de difusión está relacionada con el coeficiente de difusión y con el tiempo de vida en la forma¹:

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad ; \quad L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (1.26)$$

La corriente total de portadores puede ser entonces calculada evaluando las corrientes de huecos y electrones en los bordes de la región de vaciamiento, dando lugar a la expresión para $G = 0$ (en condiciones de oscuridad)¹:

$$J_{total} = \left(\frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \right) (e^{qV/kT} - 1) \quad (1.27)$$

donde n_{p0} y p_{n0} son las concentraciones en equilibrio y V es la tensión de polarización.

De esta expresión se obtiene la ley del diodo ideal:

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (1.28)$$

I_0 es la denominada corriente de saturación del diodo, la cual está dada por¹:

$$I_0 = A \left(\frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (1.29)$$

donde A es el área transversal del diodo.

1.4.3 Característica I-V en condiciones de iluminación

Por simplicidad se supondrá un caso idealizado donde la tasa de generación de pares electrón-hueco por la iluminación es uniforme. Este caso corresponde a la situación física en la cual el dispositivo es iluminado por fotones de energía cercana al *gap*. La radiación sería absorbida débilmente y la generación de pares e-h en el volumen sería aproximadamente constante.

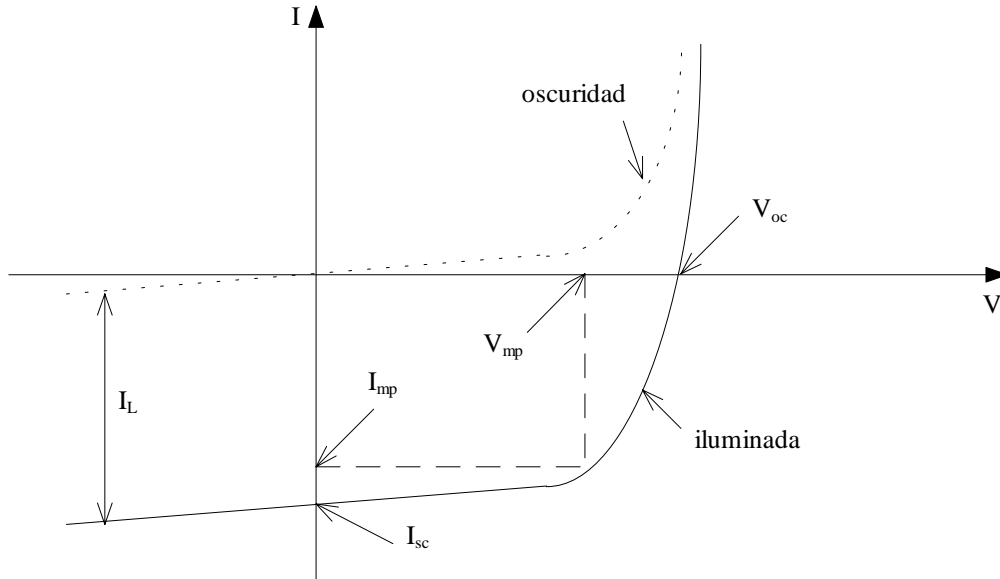


Figura 1.6 Características I-V de un diodo de juntura p-n en condiciones de oscuridad e iluminación.

La incorporación de una tasa de generación G , da el siguiente resultado para la característica corriente-tensión¹:

$$I = I_0 \left(e^{qV/kT} - 1 \right) - I_L \quad (1.30)$$

donde I_0 está dado por (1.28) e I_L tiene el valor

$$I_L = qAG(L_e + W + L_h) \quad (1.31)$$

En la figura 1.6 se muestran las características en condiciones de oscuridad e iluminación.

La forma de la ecuación (1.31) sugiere que la corriente fotogenerada I_L tiene un valor igual al que se esperaría si todos los portadores generados por la luz en la región de vaciamiento del diodo y dentro de una longitud de difusión de los portadores minoritarios a cada lado de ésta región contribuyeran a la corriente. Este volumen define la región activa de colección de una celda solar de juntura p-n¹.

1.4.4 Parámetros de salida de una celda solar

Los parámetros normalmente utilizados para la caracterización eléctrica de una celda solar son la corriente de cortocircuito I_{sc} , la tensión de circuito abierto V_{oc} , y el factor de forma FF (*fill factor*).

La corriente de cortocircuito es el punto de la característica I - V correspondiente a $V = 0$ el cual, idealmente, coincide con la corriente fotogenerada I_L , según se puede ver en la figura 1.6.

Para $I = 0$, se puede obtener el valor ideal de V_{oc} despejando de (1.29):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (1.32)$$

V_{oc} está determinada por las propiedades del semiconductor a través de su dependencia con I_0 .

En el cálculo de la ecuación del diodo ideal se supuso a la juntura formada por la unión de materiales tipo n y p infinitamente extensos. Este no es el caso en un dispositivo real: la corriente de saturación I_0 (y por lo tanto V_{oc}) se modifica por la influencia de la recombinación superficial en las superficies expuestas. Como se verá más adelante, la velocidad de recombinación superficial se ve afectada por el tipo de interfase que se tenga.

El particular punto de operación del dispositivo (V_{mp} , I_{mp}) que se observa en la figura 1.6, corresponde al que hace máxima la potencia de salida. El factor de forma se define como¹

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.33)$$

y es una medida de cuan cuadrada es la característica de salida. Idealmente, es solo función de la tensión de circuito abierto V_{oc} ¹.

Finalmente, la eficiencia de conversión está dada por

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1.34)$$

donde P_{in} es la potencia total de la luz incidente sobre la celda.

1.4.5 Factor de idealidad

Algunos efectos que no se han tenido en cuenta en la obtención de la característica ideal del diodo, tales como la recombinación en la zona de vaciamiento o condiciones de alta inyección, pueden ser considerados con la introducción del llamado factor de idealidad en una expresión empírica que representa los resultados experimentales⁹:

$$I \approx e^{qV/akT} \quad (1.35)$$

donde a es el mencionado factor de idealidad.

1.5 Límites en la eficiencia

El desarrollo de la tecnología de fabricación de dispositivos fotovoltaicos permitió un sostenido crecimiento de la eficiencia de conversión, desde el primer dispositivo construido en

1941 en los Laboratorios Bell ($\eta < 1\%$), hasta las celdas de alta eficiencia PERL (*passivated emitter, rear locally-diffused cell*) desarrolladas en la Universidad de New South Wales, Australia ($\eta \cong 24\%$)¹⁰. Sin embargo existen límites fundamentales relacionados con los procesos físicos que ocurren en la conversión que impiden, por más que se mejore el diseño, obtener eficiencias mayores que un cierto límite.

1.5.1 Límites fundamentales

Entre los límites fundamentales se encuentran:

- 1) Las pérdidas debidas a la fluorescencia que se emite desde la celda debido a la recombinación radiativa de pares e-h, siempre que la radiación producto de este mecanismo no sea nuevamente absorbida en el semiconductor.
- 2) Recombinación Auger.
- 3) Absorción por portadores libres.
- 4) Parte del espectro solar no puede ser absorbido por tener fotones de energía menor a E_g .
- 5) Cada fotón con energía mayor que E_g genera básicamente un solo par e-h.

Un balance detallado de estos procesos conduce al cálculo de la eficiencia límite en condiciones normalizadas, el cual es, para celdas de silicio cristalino, del 29,8%¹¹.

En el cálculo se supuso que la cara frontal de la celda tenía reflectividad nula y que la cara posterior era un reflector perfecto (reflectividad 1). Además, no se consideró la recombinación superficial, siempre presente aunque se trate de superficies adecuadamente pasivadas.

El valor óptimo de eficiencia se obtiene para una celda de silicio de 100 μ m de espesor, siendo los parámetros de operación para este caso los siguientes¹¹:

$$V_{oc} = 769 \text{ mV} \quad I_{sc} = 42.2 \text{ mA/cm}^2 \quad FF = 0,89 \quad \eta = 29.8\%$$

1.5.2 Pérdidas en dispositivos reales

Más allá de los límites fundamentales que se vieron en 1.5.1, existen pérdidas asociadas al proceso de fabricación del dispositivo, a las características del diseño, y a la calidad del material utilizado.

Los defectos presentes en la estructura cristalina, particularmente la superficie, dan lugar a niveles de atrapamiento en el *gap*, posibilitando la recombinación del tipo SRH. Este suele ser un factor limitante de importancia dependiendo, además, del material de partida y de la introducción de impurezas y efectos de *gettering* que se producen en el proceso de fabricación¹².

Los contactos de una celda solar están hechos de metales de buena conductividad eléctrica, pero no infinita. Debido a esto tendrán entonces asociadas pérdidas óhmicas. Asimismo se tendrá una resistencia de contacto en la interfase metal-semiconductor que originará pérdidas del mismo tipo.

Aunque existen diseños de celdas con los contactos depositados en su totalidad en la cara posterior¹³, la sombra producida por la grilla de contactos frontal (en las celdas convencionales o aún en la PERL mencionada anteriormente) produce el bloqueo de parte de la radiación incidente en la celda.

Otras fuentes de pérdidas son la reflectividad de la cara frontal y la transmisividad de la cara posterior. Si bien se realizan tratamientos antirreflectantes que reducen

considerablemente la alta reflectividad del silicio (de alrededor del 30%; estos temas serán considerados en los capítulos siguientes), la reflectividad de la cara frontal nunca es 0. Tampoco la reflectividad en la cara posterior puede llegar a ser 1. Para maximizar el atrapamiento de la luz (*light trapping*) en el interior de la celda se diseñaron estructuras a tal fin, particularmente necesarias en celdas de película delgada¹⁰.

1.5.3 Circuito equivalente

La resistencia de los contactos, la resistencia de contacto metal-semiconductor, y la resistencia del semiconductor que constituye la celda solar, son contribuciones a lo que se denomina resistencia serie de la celda. Por otra parte, existe también una resistencia paralelo causada por pérdidas en la juntura en zonas cercanas al borde de la celda, y la presencia de defectos cristalinos y precipitado de impurezas en la zona de la juntura.

El funcionamiento de una celda solar puede ser descrito en términos de un dispositivo que provea un resultado equivalente, el cual es representado esquemáticamente por el circuito de la figura 1.7.

El circuito equivalente consta de una fuente de corriente que representa la fotogeneración, una impedancia no lineal dada por la juntura, y las resistencias serie y paralelo, más una eventual resistencia de carga asociada al circuito externo.

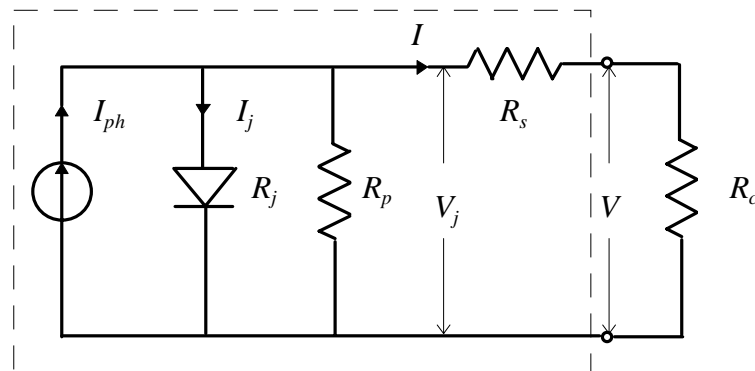


Figura 1.7 Circuito equivalente de una celda solar en condiciones de iluminación. I_{ph} representa la corriente fotogenerada.

Referencias

- 1.1 M.A. Green, "Solar cells: operating principles, technology and system applications", ed. University of New South Wales, Australia (1992).
- 1.2 S.R. Wenham, M.A. Green and M.E. Watt, "Applied photovoltaics", ed. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Australia (1995).
- 1.3 J. Pracchia, A. Fabris y A. Rapallini, "Tabla de datos meteorológicos para 118 localidades de la República Argentina necesarios para el dimensionamiento de sistemas solares", ed. Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales, Argentina (1987).
- 1.4 S.J. Fonash, "Solar cells device physics", Academic Press (1981).
- 1.5 J.I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", Dover Publications (1975).

- 1.6 D.K. Schroder, "The concept of generation and recombination lifetimes in semiconductors", *IEEE Transactions on Electron Devices* **ED-29**, 1336 (1982).
- 1.7 J. Dziewior and W. Schmid, "Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon", *Applied Physics Letters* **31**, 346 (1977).
- 1.8 N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid state physics", Holt, Reinhart and Winston (1976).
- 1.9 S.M. Sze, "Semiconductor devices. Physics and technology", John Wiley and Sons (1985).
- 1.10 M.A. Green, "Silicon solar cells. Advanced principles and practice", ed. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Australia (1995).
- 1.11 T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. Cody and B. Brooks, "Limiting efficiency of silicon solar cells", *IEEE Transactions on Electron Devices* **ED-31**, 711 (1984).
- 1.12 R. Lagos, A. Mohelecke, J. Alonso, I. Tobías and A. Luque, "Contamination and gettering evaluation by lifetime measurements during single crystal cell processing", *Proceedings of the 1st. World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1629 (1994).
- 1.13 R.M. Swanson, "Point-contact solar cells: modeling and experiment", *Solar Cells* **17**, 85 (1986).

CAPITULO 2

Multicapas dieléctricas sobre superficies planas

2.1 Técnicas antirreflectantes en celdas solares

Como fue mencionado en la sección 1.5.2, la alta reflectividad del silicio hace necesario el uso de técnicas antirreflectantes (AR) para minimizar dicha reflectividad y, por lo tanto, maximizar la fracción de energía absorbida.

Las técnicas AR utilizadas son básicamente dos: a) el depósito de multicapas dieléctricas, b) la textura superficial. También se utiliza una combinación de ambas técnicas, donde sobre la superficie ya texturada se depositan las capas dieléctricas, mejorando así el resultado respecto del uso de una sola de las técnicas.

Las propiedades AR de las multicapas dieléctricas se basan en el fenómeno óptico de interferencia. Se obtienen depositando capas de materiales dieléctricos de espesores (típicamente un cuarto de la longitud de onda de trabajo) e índices de refracción adecuados. La optimización se realiza pesando la transmisividad de la multicapa con el espectro solar y la respuesta espectral del dispositivo en función de obtener la máxima corriente de cortocircuito.

Aunque desde el punto de vista práctico el uso de esta técnica AR está limitado a una o dos capas, el formalismo está generalizado para n capas. Esto permite simular por medio de una multicapa de índice variable entre 1 y el índice del material que forma el sustrato el comportamiento de una rugosidad superficial, siempre que la longitud de onda sea mucho mayor que la dimensión típica de la rugosidad.

Resulta de interés también saber cual es la influencia del SiO_2 pasivante en las celdas de Si sobre el cual se depositarán una o dos capas AR. En tal caso se tendrá un sistema formado por dos o tres capas dieléctricas.

En el caso de la textura superficial, donde la rugosidad tiene una dimensión típica mayor o igual que la longitud de onda, se realiza sobre la cara frontal de la celda una microestructura por medio de ataques químicos anisótropos. Esta estructura favorece la absorción de la luz. Desde el punto de vista de la óptica geométrica, los rayos tienen doble o triple chance de rebotar en la superficie (de acuerdo con las geometrías posibles en silicio monocristalino) y, por lo tanto, de ser absorbidos. Este tema será tratado en el capítulo siguiente.

El presente capítulo está dedicado al estudio teórico, diseño y optimización de las multicapas dieléctricas.

2.2 Propagación de ondas en una multicapa dieléctrica

2.2.1 Método matricial para la obtención de los campos en una multicapa dieléctrica

La teoría general del comportamiento de una multicapa dieléctrica ante la incidencia de una onda electromagnética fue desarrollada por F. Abelès¹.

Primeramente se considera una onda electromagnética plana, dependiente armónicamente con el tiempo, que se propagará a través de la multicapa. Esta onda puede ser transversa eléctrica (TE, o polarización s), es decir con su vector \mathbf{E} perpendicular al plano de incidencia, o bien transversa magnética (TM, o polarización p), con su vector \mathbf{H} paralelo al plano de

incidencia. Cualquier onda de polarización arbitraria podrá ser expresada como combinación de una onda TE y otra TM: las condiciones de contorno en una superficie para las componentes paralela y perpendicular son independientes, de modo que estas ondas también serán mutuamente independientes¹.

Las ecuaciones de Maxwell permanecerán invariantes cuando \mathbf{E} y \mathbf{H} se intercambien simultáneamente con ε y μ , de manera que cualquier relación que se encuentre para ondas TE puede ser extendida para ondas TM realizando este cambio¹. Teniendo en cuenta esto, el análisis se restringirá al modo TE.

Para el caso de una capa de un material dieléctrico homogéneo, la aplicación de las ecuaciones de Maxwell conducen a un sistema de ecuaciones diferenciales para las amplitudes de los campos cuya solución puede expresarse por medio de una relación entre matrices¹:

$$\mathbf{Q}_0 = \mathbf{M} \mathbf{Q} \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{Q}_0 = \begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix}$ y $\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix}$, U y V son las amplitudes de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} respectivamente, y z es la dirección normal a la capa.

La matriz \mathbf{M} está dada por¹:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \cos(k_0 n z \cos \theta) & -\frac{i}{p} \sin(k_0 n z \cos \theta) \\ -ip \sin(k_0 n z \cos \theta) & \cos(k_0 n z \cos \theta) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

con $p = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \cos \theta$; θ es el ángulo que forma el vector de onda respecto de la normal a la superficie y $n = \sqrt{\varepsilon \mu}$ es el índice de refracción.

Para una onda TM, se mantienen las mismas ecuaciones reemplazando p por $q = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \cos \theta$ ¹.

La matriz \mathbf{M} es característica del medio y determina la propagación de una onda electromagnética plana a través del mismo.

Sean dos medios adyacentes, el primero extendiéndose entre $z = 0$ y $z = z_1$, y el segundo desde $z = z_1$ hasta $z = z_2$. Si $\mathbf{M}_1(z)$ y $\mathbf{M}_2(z)$ son las matrices características de los dos medios resulta:

$$\mathbf{Q}_0 = \mathbf{M}_1(z_1) \mathbf{Q}(z_1), \mathbf{Q}(z_1) = \mathbf{M}_2(z_2) \mathbf{Q}(z_2)$$

luego $\mathbf{Q}_0 = \mathbf{M}(z_2) \mathbf{Q}(z_2)$, donde $\mathbf{M}(z_2) = \mathbf{M}_1(z_1) \mathbf{M}_2(z_2)$

Este resultado se generaliza inmediatamente para una sucesión de medios que se extienden desde $0 \leq z \leq z_1$, $z_1 \leq z \leq z_2$, . . . $z_{N-1} \leq z \leq z_N$. Si las matrices características son $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \dots, \mathbf{M}_N$, entonces

$$\mathbf{Q}_0 = \mathbf{M}(z_N) \mathbf{Q}(z_N) \quad (2.3)$$

donde

$$\mathbf{M}(z_N) = \mathbf{M}_1(z_1)\mathbf{M}_2(z_2) \dots \mathbf{M}_N(z_N) \quad (2.4)$$

2.2.2 Coeficientes de reflexión y transmisión. Reflectividad y transmisividad

Sea una onda plana que incide sobre un medio estratificado formado por una sucesión de capas adyacentes que se extiende desde $z = 0$ hasta $z = z_1$. A ambos lados del medio se tienen medios homogéneos semi-infinitos.

Sean además A , R y T las amplitudes del campo eléctrico de las ondas incidente, reflejada y transmitida respectivamente, ϵ_1 , μ_1 , y ϵ_n , μ_n , la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética de los medios semi-infinitos, y θ_1 y θ_n los ángulos de los vectores de onda incidente y transmitido respecto de la dirección z (dirección de estratificación). Los índices 1 y n corresponden a los medios donde se propagan las ondas incidente y transmitida respectivamente.

Las condiciones de contorno que deben cumplir los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} (continuidad de sus componentes tangenciales a través de las interfaces), junto con la conocida relación

$$\mathbf{H} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E} \quad (2.5)$$

dan lugar a las siguientes relaciones para una onda TE²:

$$\left. \begin{aligned} U_0 &= A + R, & U(z_1) &= T \\ V_0 &= p_1(A - R), & V(z_1) &= p_n T \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

con

$$p_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} \cos \theta_1, \quad p_n = \sqrt{\frac{\epsilon_n}{\mu_n}} \cos \theta_n \quad (2.7)$$

Las amplitudes U_0 , V_0 , U y V están relacionadas a través de la matriz característica de la capa según (2.3); entonces

$$\left. \begin{aligned} A + R &= (m_{11} + m_{12} p_n) T \\ p_1(A - R) &= (m_{21} + m_{22} p_n) T \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

donde los m_{ij} son los elementos de la matriz del medio estratificado evaluados en $z = z_1$.

Del sistema (2.8) se obtienen los coeficientes de reflexión y transmisión:

$$r = \frac{R}{A} = \frac{(m_{11} + m_{12} p_n) p_1 - (m_{21} + m_{22} p_n)}{(m_{11} + m_{12} p_n) p_1 + (m_{21} + m_{22} p_n)} \quad (2.9)$$

$$t = \frac{T}{A} = \frac{2p_1}{(m_{11} + m_{12}p_n)p_1 + (m_{21} + m_{22}p_n)} \quad (2.10)$$

En términos de r y t , la reflectividad y la transmisividad se definen según¹:

$$R = |r|^2, \quad T = \frac{p_n}{p_1} |t|^2 \quad (2.11)$$

que no son otra cosa que el flujo del vector de Pointing de los campos reflejados y transmitidos respectivamente.

Las correspondientes relaciones para una onda TM se obtienen reemplazando las cantidades p_1 y p_n por¹

$$q_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} \cos\theta_1, \quad q_n = \sqrt{\frac{\mu_n}{\epsilon_n}} \cos\theta_n \quad (2.12)$$

Usando el formalismo matricial podemos considerar casos de mayor interés práctico, como ser el sistema formado por un medio semi-infinito homogéneo (1; por ejemplo aire o vacío), una película dieléctrica homogénea de espesor h (2; por ejemplo un material como el Si_3N_4 , apto para usos AR sobre Si), y un medio semi-infinito homogéneo diferente (3; en el ejemplo que estamos considerando, el sustrato de Si). El esquema de este sistema puede verse en la figura 2.1.

Cabe aclarar que el formalismo es válido para medios no estrictamente dieléctricos como el silicio, siempre que se considere su índice de refracción complejo.

Obviando el desarrollo matemático, resulta la siguiente expresión para la reflectividad¹:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta} \quad (2.13)$$

donde r_{ij} son los coeficientes de reflexión entre los medios i y j , y $\beta = k_0 n_2 h \cos\theta_2$; la cantidad $n_2 h$ es lo que se conoce como *espesor óptico*.

Analizando la función R con $n_2 h$ como variable, se tiene que es un extremo cuando

$$n_2 h = \frac{m\lambda_0}{4 \cos\theta_2} \quad (2.14)$$

con $m = 0, 1, 2, \dots$ y $\lambda_0 = 2\pi/k_0$.

Cuando m es impar, y en el caso particular de *incidencia normal*, la reflectividad se reduce a¹

$$R = \left(\frac{n_1 n_3 - n_2^2}{n_1 n_3 + n_2^2} \right)^2 \quad (2.15)$$

Este es el caso que resulta de interés, ya que si $n_1 < n_2 < n_3$, puede mostrarse que R tiene mínimos si $n_2 h$ es múltiplo impar de $\lambda_0/4$ ¹. Es más, si $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$, la reflectividad para incidencia normal sería estrictamente cero.

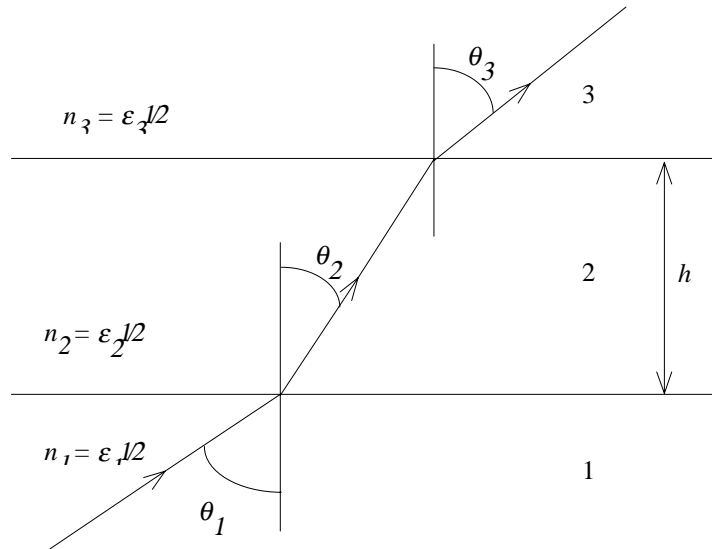


Figura 2.1 Propagación de una onda electromagnética a través de una película homogénea.

2.3 Multicapa AR en celdas solares

El formalismo de la sección anterior permite el cálculo de la reflectividad para la configuración que se presenta en el problema real: un medio semi-infinito homogéneo de índice de refracción 1 (aire o vacío), una multicapa dieléctrica constituida por materiales de índices adecuados, y un sustrato de silicio ($n \approx 3,5$; para cálculos precisos se debe tener en cuenta que este índice es función de la longitud de onda y que, además, posee una parte imaginaria que representa la absorción).

Por otra parte, la radiación solar posee polarización natural, la cual puede ser tenida en cuenta suponiendo que la reflexión total es una mitad proveniente de ondas TE y la otra mitad de ondas TM, es decir

$$R = 0,5R_{TE} + 0,5R_{TM} \quad (2.16)$$

Cabe aclarar que esta es una aproximación válida cuando el sol está en el cenit.

Asimismo, se deben tener en cuenta las particulares características espectrales de la radiación solar, y que el dispositivo tiene una respuesta distinta para cada longitud de onda. Esto último es lo que se denomina *respuesta espectral* de la celda solar, la cual se puede caracterizar por la corriente de cortocircuito por unidad de potencia incidente en luz monocromática como función de la longitud de onda.

Resumiendo, para el cálculo del efecto de una multicapa sobre una celda solar, se deben considerar: las componentes TE y TM de la radiación solar, los índices de refracción complejos de cada uno de los componentes del problema como función de la longitud de onda, y la respuesta espectral del dispositivo.

La integral del producto del espectro solar, la transmisividad (es decir $1 - R$, siempre que la multicapa no sea absorbente) y la respuesta espectral de la celda como funciones de la longitud de onda, da por resultado la corriente de cortocircuito. La corriente de cortocircuito J_{sc} será el parámetro que se buscará maximizar para realizar los cálculos de multicapas como AR en celdas solares. En la literatura, para el cálculo de la corriente de cortocircuito suele utilizarse una expresión equivalente que incluye a la eficiencia cuántica interna del dispositivo^{3,4}:

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)(1 - R(\lambda))Q(\lambda)d\lambda \quad (2.17)$$

donde q es la carga electrónica, $F(\lambda)$ es el flujo de fotones del espectro solar y $Q(\lambda)$ es la eficiencia cuántica interna.

2.3.1 Optimización de multicapas AR

Los índices de refracción y espesores de cada una de las capas que constituyen una multicapa definen la transmisividad de dicha multicapa a una dada longitud de onda. Como se vio anteriormente, la integral del producto de la transmisividad, el espectro solar y la respuesta espectral del dispositivo, da por resultado la corriente de cortocircuito. En función de tener un dispositivo más eficiente, la corriente de cortocircuito debe ser la mayor posible y, por lo tanto, será utilizada como parámetro para la optimización del sistema.

En realidad, lo más correcto sería optimizar la multicapa AR en el punto de máxima potencia. El uso de la corriente de cortocircuito se hace por simplicidad, y se justifica en el hecho de que la transmisividad de la multicapa influye esencialmente en dicha corriente a través de la cantidad de fotones que alcanzan la celda y permiten generar portadores.

Consecuentemente, la optimización consistirá en variar, en principio, índice de refracción y espesor de cada capa, de manera tal que la transmisividad resultante de la multicapa haga máxima la corriente de cortocircuito. Una vez obtenidos los valores óptimos, es necesario buscar materiales dieléctricos cuyos índices se acerquen lo más posible a los valores óptimos. Dejando fijos los nuevos índices, correspondientes ahora a materiales reales, se obtienen los nuevos espesores óptimos, con lo cual finaliza el proceso de optimización. Tanto en la primera etapa (optimización de índices y espesores) como en la segunda, el problema se resuelve numéricamente en forma iterativa por medio de programas FORTRAN diseñados a tal fin.

En todos los casos se utilizó el espectro solar AM1,5, por resultar el adecuado cuando se trata de aplicaciones terrestres de los dispositivos, siendo además el espectro utilizado en las normas internacionales para la caracterización de dispositivos fotovoltaicos.

La respuesta espectral utilizada en los cálculos fue obtenida por medio del programa de simulación de dispositivos PC-1D⁵. Se consideró una celda de estructura $n^+ - p - p^+$ típica de 300 μm de espesor, una longitud de difusión de 150 μm , 5 Ωcm de resistividad de la base, 10^{20} át/cm³ de concentración de fósforo en la superficie frontal y 0,4 μm de profundidad de juntura. Como se verá en el capítulo 4, se trata de características similares a las celdas elaboradas en el laboratorio. La iluminación utilizada en la simulación se compone de dos fuentes: una primaria de espectro AM1,5 que polariza la celda, y una secundaria monocromática de intensidad un orden de magnitud inferior que barre longitudes de onda entre 0,3 y 1,1 μm .

Se considerarán sistemas de una y dos capas, que se convertirán en dos y tres capas respectivamente cuando se considere la influencia del dióxido de silicio pasivante.

Los cálculos fueron realizados con la corriente de cortocircuito normalizada, es decir que la integral (2.17) se divide por la integral del producto del espectro solar y la respuesta espectral

sobre el mismo intervalo de longitudes de onda. De esta manera, cuando la transmitancia de la multicapa es uno, también lo será la corriente de cortocircuito, correspondiendo este caso al máximo valor obtenible. Entonces, el valor de J_{sc} medirá el valor relativo a dicho máximo.

En la tabla 2.1 se muestran los valores óptimos de índices de refracción y espesores para sistemas de una y dos capas. De acuerdo con los valores obtenidos, resultan elecciones adecuadas el nitruro de silicio (Si_3N_4) para la monocapa ($n=2,05$), y el sulfuro de zinc (ZnS) y el fluoruro de magnesio (MgF_2) para la bicapa ($n=2,35$ y $n=1,38$ respectivamente).

Tabla 2.1 Valores óptimos para sistemas de una y dos capas dieléctricas y valores de espesores óptimos para una monocapa de Si_3N_4 y una bicapa de $MgF_2 - ZnS$.

Multicapa	n	$d[\mu m]$	J_{sc} (relativa)
sin multicapa			0,649
Una capa (óptima)	1,96	0,0799	0,931
Dos capas (óptima)			0,980
<i>1ra. Capa</i>	2,65	0,0558	
<i>2da. Capa</i>	1,47	0,1068	
Una capa (SiO_2)	1,46	0,1090	0,866
Una capa (Si_3N_4)	2,05	0,0762	0,930
dos capas ($MgF_2 - ZnS$)			0,971
<i>SZn</i>	2,35	0,0625	
<i>MgF₂</i>	1,38	0,1051	

En la misma tabla se encuentran los valores óptimos de los espesores utilizando las sustancias elegidas. El caso del dióxido de silicio (SiO_2) se incluye con fines comparativos; el SiO_2 tiene la característica de que su implementación como capa AR es sencilla, ya que puede ser crecido térmicamente durante el proceso de elaboración del dispositivo, pero su índice de refracción lo ubica lejos del óptimo. En la figura 2.2 se muestra la reflectividad en función de la longitud de onda calculada para los valores óptimos de una monocapa de Si_3N_4 y una bicapa de $MgF_2 - ZnS$.

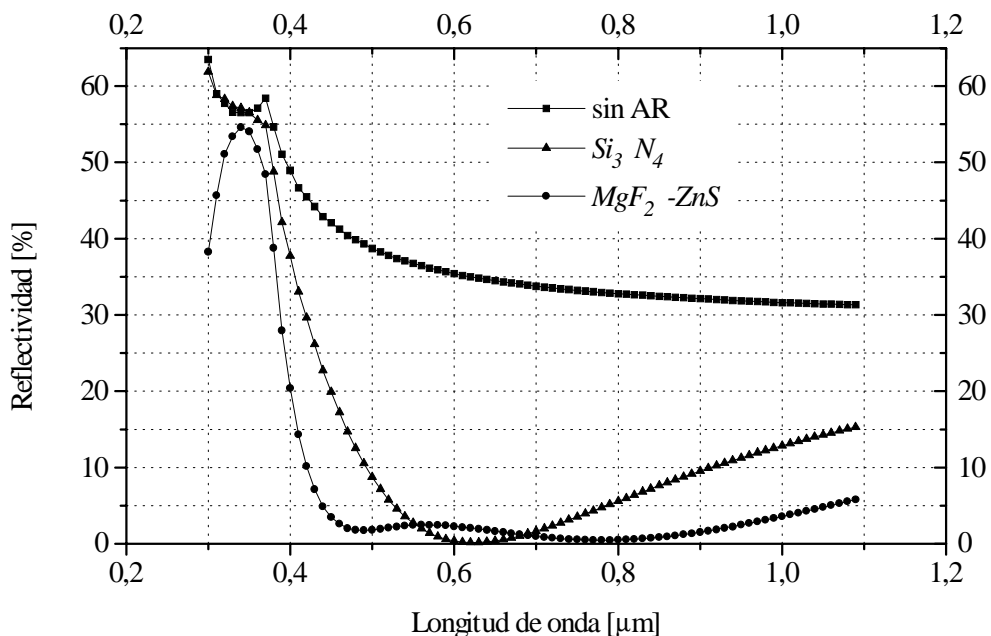


Figura 2.2 Reflectividad vs. longitud de onda para distintas multicapas

Puede observarse la correspondencia entre la cantidad de mínimos en la curva y el número de capas. Las curvas muestran una respuesta de baja reflectividad en un amplio rango de longitudes de onda.

2.3.2 Influencia de la respuesta espectral en el proceso de optimización

Dado que celdas solares de diferentes características tendrán respuestas espectrales distintas y que la respuesta espectral interviene en el proceso de optimización, se investigó su influencia en el diseño de las multicapas. Se consideraron las respuestas espectrales correspondientes a celdas de distintas características, en particular con valores extremos de longitud de difusión (50 y 600 μm) y de velocidad de recombinación superficial de las caras frontal y posterior (100 y 10⁶ cm/s).

En la figura 2.3 pueden observarse las respuestas espectrales resultantes de la simulación para distintas longitudes de difusión. Se realizaron cálculos para sistemas de una y dos capas utilizando las respuestas espectrales correspondientes a los valores de longitud de difusión de 50 y 600 μm de la figura 2.3. Los resultados se presentan en la tabla 2.2.

En el caso de la monocapa, los espesores óptimos y la corriente de cortocircuito muestran una desviación menor que el 2,5% y menor que el 0,3% respectivamente, en tanto que las desviaciones correspondientes al caso de la bicapa son menores que el 4,5% en los espesores y que el 0,1% en la corriente.

Resulta de interés evaluar el error que puede ser cometido si se utiliza un valor óptimo de espesor calculado con la respuesta espectral que se denominará *standard* (es decir, la utilizada en los cálculos de la sección 2.3.1) en un dispositivo que en realidad posee una respuesta espectral diferente. Para hacerlo, se realizaron los cálculos de corriente de cortocircuito utilizando las respuestas espectrales ya consideradas pero fijando los espesores en los óptimos correspondientes a la respuesta espectral *standard*. Los resultados se encuentran en la tabla 2.3.

Tabla 2.2 Espesores óptimos y corriente de cortocircuito calculados con distintas respuestas espectrales.

Respuesta espectral	Monocapa de Si_3N_4		
	$d(\text{Si}_3\text{N}_4)$ [μ]	J_{sc} (relativa)	
$L_d = 50\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,0744	0,932	
$L_d = 600\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,0778	0,927	
$L_d = 150\mu\text{m}; S_r = 10^6\text{cm/s}$	0,0762	0,930	
	Bicapa de $\text{MgF}_2 - \text{ZnS}$		
	$d(\text{MgF}_2)$ [μ]	$d(\text{ZnS})$ [μ]	J_{sc} (relativa)
$L_d = 50\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,1003	0,0599	0,970
$L_d = 600\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,1086	0,0645	0,971
$L_d = 150\mu\text{m}; S_r = 10^6\text{cm/s}$	0,1051	0,0625	0,971

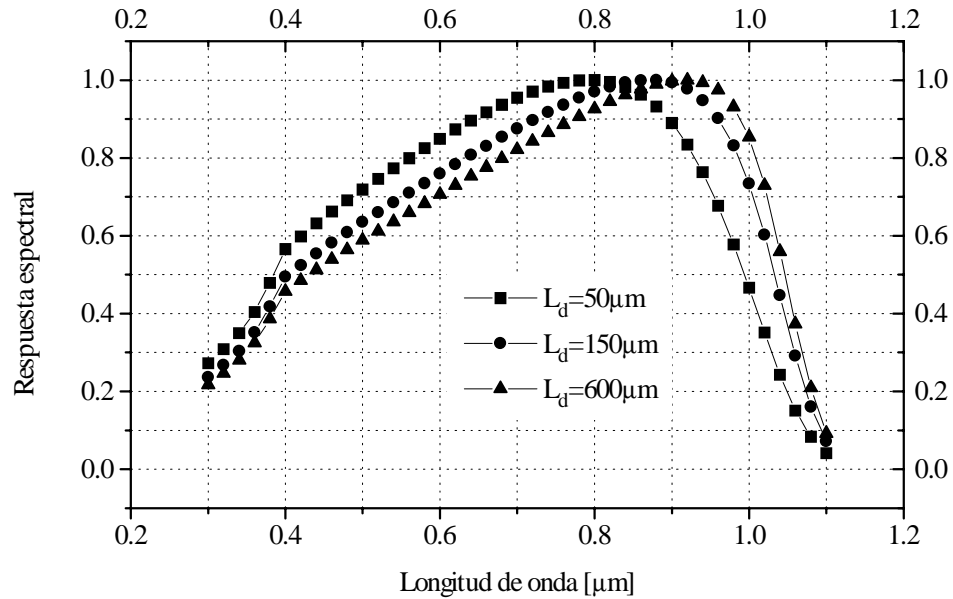


Figura 2.3 Respuesta espectral normalizada para celdas con distintas longitudes de difusión. Las velocidades de recombinación superficial son 100 y 10^6 cm/s para las caras frontal y posterior, respectivamente. El resto de los parámetros son los dados en el texto.

Tabla 2.3 Corriente de cortocircuito calculada con distintas respuestas espectrales pero con espesores óptimos correspondientes a la standard.

Respuesta espectral	J_{sc} (monocapa de Si_3N_4)	J_{sc} (bicapa de $\text{MgF}_2\text{-ZnS}$)
$L_d = 50\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,932	0,970
$L_d = 600\mu\text{m}; S_r = 100\text{cm/s}$	0,926	0,971
$L_d = 150\mu\text{m}; S_r = 10^6\text{cm/s}$	0,930	0,971

Los cálculos indican que utilizando valores óptimos de espesores correspondientes a la respuesta espectral *standard* en lugar de los óptimos para cada respuesta espectral, se pierde a lo sumo un 1%. Por lo tanto, no se justifica considerar en la optimización la respuesta espectral particular de las celdas elaboradas.

2.3.3 Influencia del dióxido de silicio pasivante en el diseño de multicapas AR

Durante el proceso de elaboración de una celda solar, más precisamente en la elaboración de la junta, se crece térmicamente una delgada película de dióxido de silicio. La finalidad de esta película es *pasivar* la superficie frontal del dispositivo, esto es saturar los enlaces libres del silicio en la superficie (*dangling bonds*) de forma tal de evitar la introducción de una mayor densidad de niveles en el *gap* que favorezcan la recombinación superficial de los portadores fotogenerados. Sin embargo, el dióxido de silicio tendrá influencia sobre la transmisividad de la multicapa AR, la cual es depositada precisamente sobre la superficie frontal de la celda.

Con el fin de evaluar dicha influencia se consideran distintos espesores de SiO_2 optimizando, para cada uno de ellos, la multicapa AR. Las multicapas utilizadas en los cálculos fueron las consideradas en la sección anterior. En la figura 2.4 se muestran los espesores óptimos de Si_3N_4 , así como la correspondiente corriente de cortocircuito resultante,

en función del espesor de SiO_2 pasivante. En la figura 2.5 se muestra el caso correspondiente a la multicapa $\text{MgF}_2 - \text{ZnS}$.

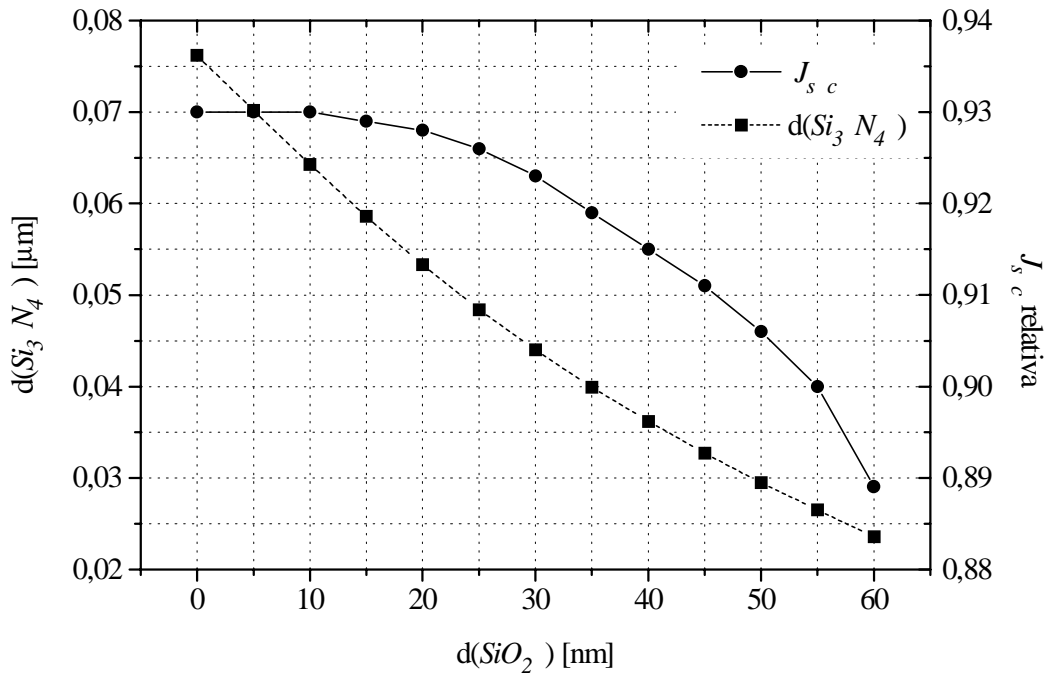


Figura 2.4 Espesor óptimo para una monocapa de Si_3N_4 y corriente de cortocircuito en función del espesor del SiO_2 pasivante

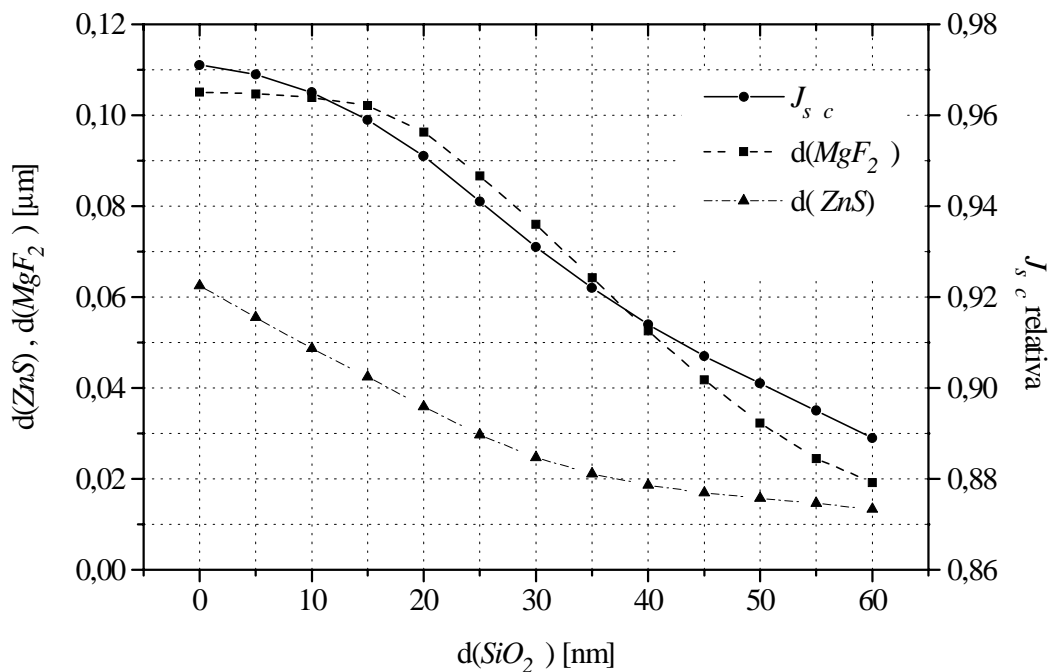


Figura 2.5 Espesores óptimos para una bicapa de $\text{MgF}_2 - \text{ZnS}$ y corriente de cortocircuito en función del espesor del SiO_2 pasivante

Se observa en ambos casos que la presencia del SiO_2 pasivante deteriora las características de la multicapa. Esto se debe a que su índice de refracción ($n = 1,46$) no es apropiado para ser utilizado como primera capa dieléctrica sobre el silicio en una multicapa AR.

Intuitivamente, puede notarse que la multicapa “adapta” el índice del silicio ($n \cong 3,5$) con el del aire ($n = 1$). Así, sería necesario un material con índice intermedio entre el silicio y el ZnS , propiedad que no verifica el SiO_2 .

De los cálculos realizados se desprende que puede tolerarse, siempre que se optimicen los espesores de la multicapa, un espesor de unos 30nm de SiO_2 en el caso de la monocapa de Si_3N_4 , y de 15nm para la bicapa $MgF_2 - ZnS$. El criterio utilizado en ambos casos fue que la disminución de la corriente de cortocircuito sea menor o igual al 1%.

2.4 Aplicación de capas AR en celdas solares de uso espacial

2.4.1 Introducción

En el marco del acuerdo suscripto entre la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE) a fines de 1995, el Grupo Energía Solar (GES) de la CNEA realiza actividades de investigación y desarrollo de celdas solares de silicio cristalino para uso espacial.

Cuatro celdas individuales y dos paneles solares íntegramente elaborados en el GES serán ensayados en el satélite de aplicaciones científicas SAC-A, cuyo lanzamiento está previsto para mediados de 1998. Los detalles del ensayo y la elaboración de celdas y paneles pueden encontrarse en la Ref. 2.6.

En lo que se refiere a los tratamientos AR, se debe tener en cuenta que en la elaboración de paneles cada celda se protege por un vidrio pegado con un elastómero, ambos elementos aptos para uso en ambiente espacial.

En general, aunque existen ejemplos en sentido contrario⁷, se prefiere el uso de multicapas AR sobre la textura superficial en aplicaciones espaciales por la mayor absorción de esta última en la región del infrarrojo. El aumento de temperatura que esto produce disminuye la eficiencia del dispositivo en condiciones de trabajo.

La capa de SiO_2 crecida durante el proceso de elaboración de las celdas puede cumplir una función AR en el caso de una interfaz aire-Si (o vacío-Si). Como los índices del vidrio y el elastómero son similares al del SiO_2 , debe recurrirse necesariamente a una capa de índice de refracción de aproximadamente 2,2 (como el ZnS) que se deposita sobre el silicio o sobre una capa de SiO_2 pasivante de espesor óptico despreciable (típicamente 10nm), según lo visto en la sección anterior.

Aunque la reflectancia superficial del vidrio es relativamente baja (del 4% aproximadamente), resulta necesario aplicar una capa AR sobre el mismo de forma tal de tener dispositivos tan eficientes como sea posible.

El sistema a analizar será entonces

$$Si - AR(Si) - vidrio - AR(vidrio) - vacío$$

El adhesivo utilizado en la elaboración de los paneles es marca Dow Corning 93-500, cuyo índice de refracción (especificado por el fabricante) es 1,412. A los efectos de los cálculos, el adhesivo se supondrá de índice igual al del vidrio y espesor despreciable frente al espesor del mismo.

Cabe aclarar que en los paneles elaborados para su ensayo en vuelo solo se utiliza capa AR en el vidrio. Los cálculos que se muestran a continuación se realizaron con el fin de evaluar la futura implementación de la capa AR sobre el silicio.

2.4.2 Optimización del sistema. Influencia de los espesores depositados

El vidrio utilizado como protección de las celdas es de caras paralelas de $200\mu\text{m}$ de espesor. Su índice de refracción en función de la longitud de onda fue estimado utilizando la medición de su transmitancia realizada con un espectrofotómetro uv-visible marca GBC modelo 920.

Dado que interesa el desempeño de las celdas en ambiente espacial, en los cálculos se utilizó el espectro AM0.

Se consideró el ZnS como capa AR para el silicio y el MgF_2 como AR para el vidrio. Los espesores óptimos calculados para incidencia normal fueron los siguientes:

$$d(\text{ZnS}) = 0,060\mu\text{m} \quad d(\text{MgF}_2) = 0,110\mu\text{m}$$

resultando una corriente de cortocircuito relativa de 0,924.

Luego se investigó la influencia de variaciones en los espesores de ambas capas AR a fin de determinar la precisión con que deben ser elaboradas. Para ello se calculó la corriente de cortocircuito con el espesor de una de las capas fijo en su valor óptimo, mientras que el espesor de la otra fue variado alrededor del valor óptimo correspondiente a esta última. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 2.6 y 2.7. Se utilizaron las mismas escalas en ambos gráficos a fin de facilitar la comparación.

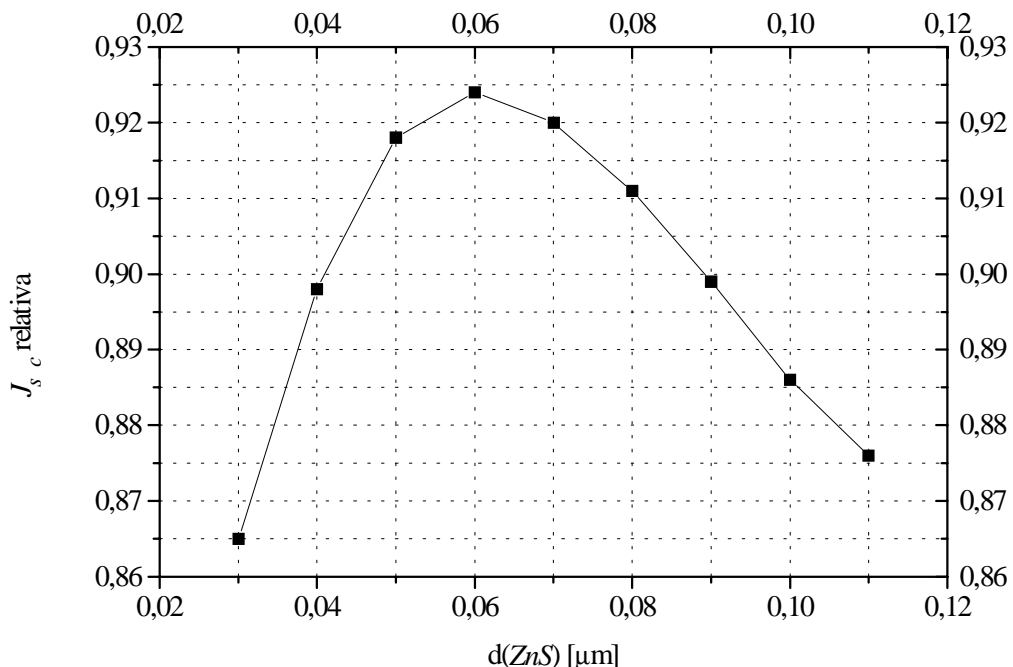


Figura 2.6 Influencia de la variación del espesor de la capa AR del silicio (ZnS) cuando se mantiene el espesor de la capa AR del vidrio (MgF_2) fijo en su valor óptimo

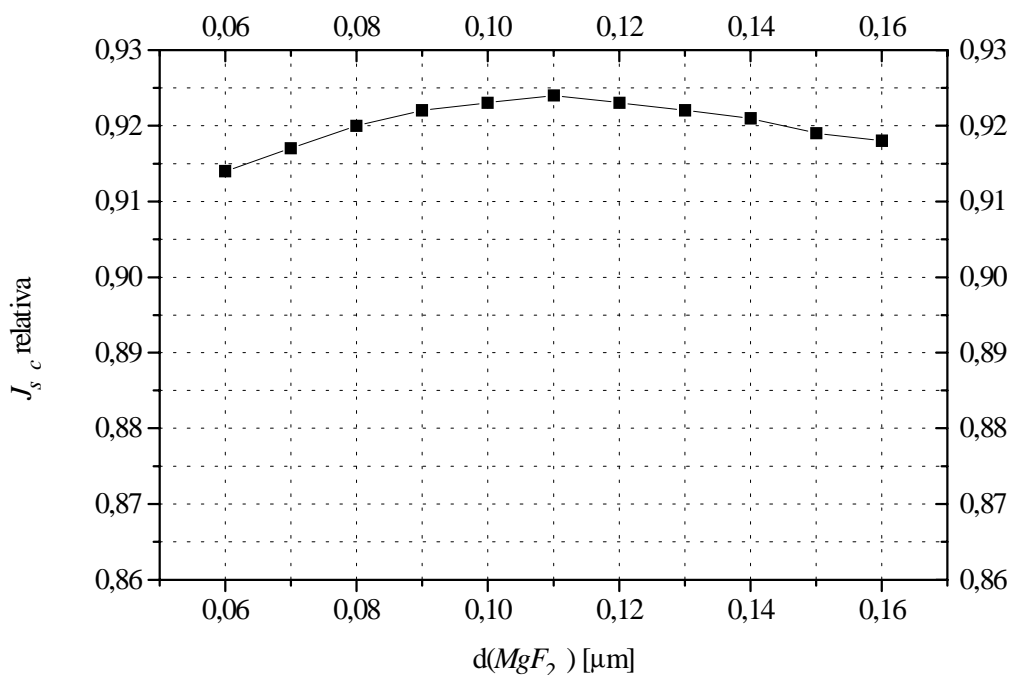


Figura 2.7 Influencia de la variación del espesor de la capa AR del vidrio (MgF_2) cuando se mantiene el espesor de la capa AR del silicio (ZnS) fijo en su valor óptimo

Puede observarse que, ante similares variaciones en los espesores, la capa AR del silicio produce una variación en la corriente de cortocircuito unas seis veces mayor que la capa AR del vidrio. Esto puede ser explicado por el hecho de que la reflectividad del silicio es bastante mayor que la del vidrio ($\approx 30\%$ contra $\approx 4\%$) y, en consecuencia, el empeoramiento de las características ópticas en el silicio pesa más que en el vidrio en el conjunto del sistema.

2.5 Conclusiones

Se investigó el desempeño de multicapas dieléctricas como técnica antirreflectante en celdas solares de silicio cristalino. En particular, se verificó que un sistema de dos capas dieléctricas de índices de refracción apropiados y espesores optimizados producen una sensible disminución de la reflectividad en la zona de interés del espectro solar, al punto que es posible obtener un 97% de la corriente de cortocircuito que se tendría si la reflectividad fuera nula.

Se estableció que la influencia de la respuesta espectral en el proceso de optimización es escasa para los casos extremos considerados, de tal manera que los cálculos pueden ser utilizados para elaboración de multicapas en celdas solares independientemente de la respuesta espectral de las mismas con un mínimo error.

Por otra parte, se evaluó la influencia del SiO_2 pasivante sobre las multicapas AR consideradas. Respecto de este punto puede concluirse que la presencia del SiO_2 deteriora las características AR de la multicapa, aunque puede tolerarse un espesor del orden de los 10nm. De esta forma el SiO_2 conserva su función como pasivante de la superficie frontal teniéndose un mínimo deterioro en la corriente de cortocircuito.

Asimismo, se consideró la optimización de un sistema que resulta de la inclusión de una celda en un panel fotovoltaico, en el caso particular de la aplicación espacial. Se realizó una

evaluación realista utilizando el espectro AM0 y valores del índice de refracción del vidrio obtenidos a partir de la medición de su transmisividad. Al estudiar la influencia del apartamiento de los espesores de las capas AR respecto de los valores óptimos, se verificó que la influencia de la capa correspondiente al silicio era considerablemente mayor que la de la capa correspondiente al vidrio.

Referencias

- 2.1 M. Born and E. Wolf, “Principles of optics”, Pergamon Press (1959).
- 2.2 J.D. Jackson, “Classical electrodynamics”, 2nd. ed., J.Wiley (1975).
- 2.3 J. Zaho and M.A. Green, “Optimized antireflection coatings for high efficiency silicon solar cells”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 1925 (1991).
- 2.4 Shu-Chung Chiao, Jui-Lin Zhou and H.A. Macleod, “Optimized design of an antireflection coating for textured silicon solar cells”, *Applied Optics* **32**, 5557 (1993).
- 2.5 P.A. Basore and D.A. Clugston, “PC-1D Version 4 for Windows: from analysis to design”, *Proceedings of the 25th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 377 (1996).
- 2.6 C.G. Bolzi, L.M. Merino, M.J.L. Tamasi, J.C. Plá, J.C. Durán, C.J. Bruno, E.M. Godfrin, A. Lamagna, M.P. Barrera y L.B. Quintero, “Elaboración y caracterización de celdas y paneles de silicio cristalino para su ensayo en el satélite SAC-A”, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* (Revista de la Asociación Argentina de Energía Solar) **1**(2), 1 (1997).
- 2.7 G.T. Crotty, P.J. Verlinden, M. Cudzinovic, R.M. Swanson and R.A. Crane, “18.3% efficient silicon solar cells for space applications”, *Proceedings of the 26th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pág. 1035 (1997).

CAPITULO 3

Análisis de texturas superficiales antirreflectantes

3.1 La textura superficial como AR en celdas solares

Como fue mencionado en la sección 2.1, la textura superficial consiste de la elaboración de una microestructura de características AR en la cara frontal de una celda solar. Esta microestructura se obtiene realizando ataques químicos anisótropos, es decir ataques químicos en los que existe alguna dirección cristalina preferencial en lo que se refiere a su velocidad.

El ataque químico puede ser guiado por medio de una máscara que resista el ataque, formándose una estructura determinada por el patrón de la máscara y por la estructura cristalina y orientación del material semiconductor. En este caso decimos que la textura es no aleatoria, en contraposición al caso en que no se enmascara el ataque químico, resultando una distribución aleatoria en tamaño y posición en la formación de la microestructura.

Existen varios ejemplos del uso de texturas AR en celdas solares de silicio. Entre ellos podemos mencionar:

a) Canaletas en V^{1,2}. Se realizan utilizando una máscara con un patrón de líneas paralelas. La zona no enmascarada (entre las líneas) se ataca con soluciones alcalinas. Las paredes de las canaletas quedan determinadas por los planos $\langle 111 \rangle$ del silicio.

b) Textura aleatoria³. Se ataca el silicio con soluciones de *KOH* y alcohol isopropílico, produciendo pirámides de base cuadrada formadas por la intersección de los planos $\langle 111 \rangle$.

c) Pirámides invertidas⁴. Es similar al ejemplo a), pero se utiliza un patrón periódico de cuadrados.

3.1.1 Ataques químicos anisótropos

Los ataques químicos anisótropos en silicio cristalino son utilizados en diversas aplicaciones, además de la ya mencionada en celdas solares. Entre ellas están las relacionadas con dispositivos semiconductores^{5,6} y sensores^{7,8}.

En los ataques químicos anisótropos, también denominados ataques dependientes de la orientación (*orientation-dependent etching*), la velocidad del ataque varía según la dirección cristalina. Estos efectos han sido atribuidos a las diferentes densidades de ligaduras libres en la superficie, incrementándose la velocidad del ataque con el número de ligaduras libres disponibles⁹.

En estos ataques, usualmente se utilizan soluciones alcalinas a altas temperaturas. Como en el caso de los ataque ácidos isotropos, las dos principales reacciones son la oxidación del silicio y la posterior disolución del óxido. El oxidante puede ser H_2O en sistemas alcalinos acuosos como, entre otros, *NaOH*, *KOH*, hidrazina o etilendiamina⁹. El agente acomplejante, el cual contribuye a la disolución, es usualmente un alcohol, tal como isopropanol, n-propanol o pirocatecol⁹. Para altas concentraciones de álcalis, estos pueden actuar como oxidantes y acomplejantes a la vez, de forma que no es necesario el agregado de agentes disolventes⁹.

La característica esencial de estos ataques es que su velocidad es, en todos los casos, hasta 100 veces mayor en la dirección $\langle 100 \rangle$ que en la $\langle 111 \rangle$ ⁹.

El ataque anisótropo de *Si* $\langle 100 \rangle$ a través de patrones adecuadamente realizados sobre una máscara de *SiO₂*, produce las estructuras mencionadas en 3.1. En el caso de no usar máscara

resulta, utilizando soluciones apropiadas, lo que se denomina textura aleatoria. Luego del ataque, los planos $\langle 111 \rangle$ quedan expuestos formando un ángulo de $54,74^\circ$ con la horizontal¹⁰.

3.2 Métodos de análisis de superficies texturadas

3.2.1 Óptica geométrica vs. métodos electromagnéticos

Una vez generada una estructura AR del tipo textura superficial, interesará evaluar sus características ópticas, como ser la reflectividad y transmisividad. La manera usual de hacerlo en su aplicación a celdas solares es a través de la óptica geométrica^{11,12,13}. En esta aproximación, las superficies texturadas son consideradas como planos (los $\langle 111 \rangle$) en los cuales los rayos sufren uno, dos o tres rebotes (ver fig. 3.1). Esta aproximación no tiene en cuenta efectos de interferencia debidos a la región texturada, la cual actúa como una red de difracción.

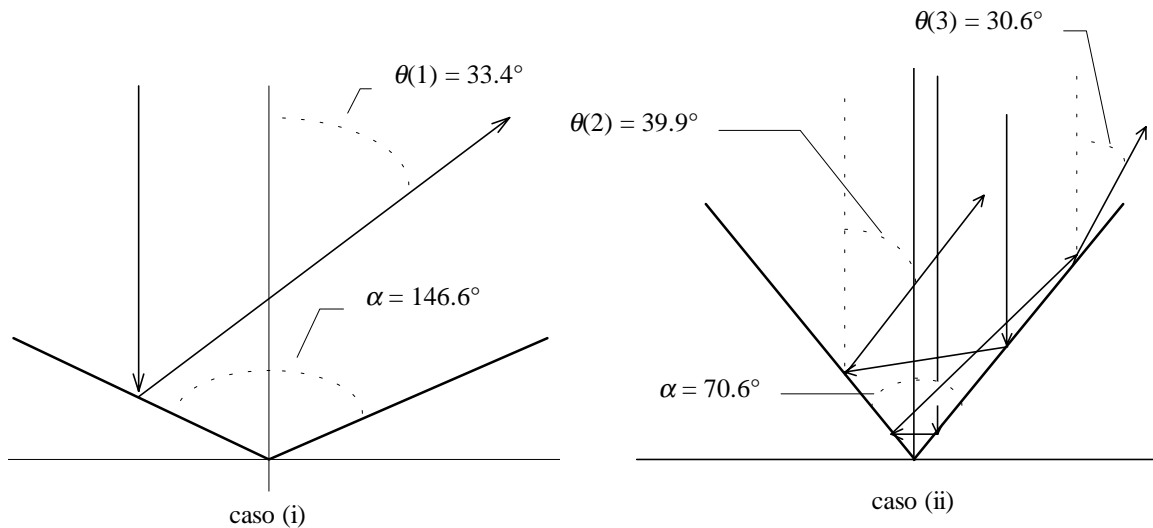


Figura 3.1 Trazado de rayos para incidencia normal en dos casos: (i) cuando hay un único rebote, (ii) la geometría del silicio, donde hay dos y tres rebotes.

Es conocido que la aproximación de la óptica geométrica es válida para relaciones longitud de onda - período de la red (λ/d) muy pequeñas. Los valores típicos de longitudes de onda del espectro solar de interés en celdas solares de silicio cristalino se encuentran en el rango de $0,3$ a $1,1\mu\text{m}$, mientras que una dimensión característica en textura aleatoria (dimensión que debe ser compatible con pasos del proceso de elaboración que usan fotolitografía, como se verá en el capítulo 4) se encuentra entre 1 y $5\mu\text{m}$ ³. Estas cantidades producen valores de λ/d que van desde $0,06$ (donde la aproximación de la óptica geométrica parecería ser válida) y 1 (valor alrededor del cual no se espera que la óptica geométrica dé buenos resultados).

Este hecho sugiere que la aproximación de la óptica geométrica podría fallar en el análisis de casos de interés en celdas solares cuando se utilicen superficies texturadas como técnica AR.

La reflectancia y transmitancia calculadas en el caso de superficies texturadas son usadas para la determinación del número de pares electrón-hueco generados, el cual es un factor

fundamental para la simulación de dispositivos fotovoltaicos y, particularmente, para el cálculo de su eficiencia. Luego, un cálculo preciso es de particular importancia.

De los párrafos anteriores se desprende entonces la necesidad de investigar la validez de la aproximación de la óptica geométrica para el análisis de estructuras AR utilizadas en celdas solares.

Para hacerlo se considerarán métodos del electromagnetismo, los cuales permiten resolver los campos difractados por la superficie texturada en forma rigurosa.

Dada la complejidad del problema, sólo se pretende presentar una primera aproximación al mismo estudiando el caso particular de materiales perfectamente conductores, quedando para un trabajo posterior la solución para sustratos semiconductores.

3.2.2 Los métodos del electromagnetismo

La solución del problema desde el punto de vista del electromagnetismo pasa por resolver la ecuación de onda para los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} considerando las condiciones de contorno en la interfase aire (vacío) - sustrato. El contorno queda determinado por el perfil de la textura, el cual será considerado como una función periódica de una coordenada espacial: por simplicidad se restringirá el análisis a superficies con simetría de traslación, teniéndose entonces un problema unidimensional.

Los métodos rigurosos comúnmente empleados pueden clasificarse en modales, diferenciales e integrales.

Los métodos más exactos probablemente sean los modales¹⁴. Sin embargo, la necesidad de encontrar funciones modales exactas para desarrollar los campos en la región de la red hace que sólo se puedan aplicar a algunas geometrías específicas.

Los métodos diferenciales consisten en realizar una transformación de coordenadas de manera que el perfil de la red es llevado a una superficie plana, trasladando la dificultad al sistema de ecuaciones diferenciales (cuyas incógnitas son los coeficientes del desarrollo de los campos), el cual debe ser expresado en las nuevas coordenadas.

Por último, en los métodos integrales los campos se encuentran a partir de sistemas de ecuaciones integrales en función de sus valores en el contorno.

Todos los métodos poseen alguna dificultad en la convergencia de las expansiones de los campos, ya sea para la polarización TM, para redes profundas (valores grandes de la relación altura - período h/d), o para perfiles con paredes verticales¹⁴. Así, varios métodos rigurosos son necesarios para resolver una variedad de problemas que aparecen en la dispersión de campos electromagnéticos por una red de difracción.

3.2.3 El método modal en superficies perfectamente conductoras: un ejemplo

A modo de ejemplo, se presenta un desarrollo que permite resolver el problema de los campos difractados por una red periódica de perfil triangular, la cual está constituida por un conductor perfecto y posee simetría de traslación en la dirección perpendicular al perfil.

La geometría del sistema permite dividir el espacio en dos regiones, una que contiene las canales que conforman la red, y otra exterior a la misma, en la cual se estudiarán los campos difractados.

Se considera el método modal para la solución de la ecuación de Helmholtz, el cual es una versión modificada del utilizado por Jovicevic y Sesnic para resolver el mismo problema¹⁵.

Dada la periodicidad del perfil, los campos en la región exterior al mismo pueden expresarse como una combinación lineal de ondas planas, denominado desarrollo de Rayleigh.

El método consiste en igualar los desarrollos modal y de Rayleigh, así como sus derivadas, en la frontera que divide ambas regiones. El sistema lineal de ecuaciones resultante se resuelve numéricamente.

Sea una onda plano-polarizada incidente sobre la red, que se supone infinita, con un ángulo de incidencia φ , y su campo eléctrico \mathbf{E} paralelo al eje z (caso transverso eléctrico, donde el campo magnético \mathbf{H} se encuentra en el plano xy) como se observa en la figura 3.2.

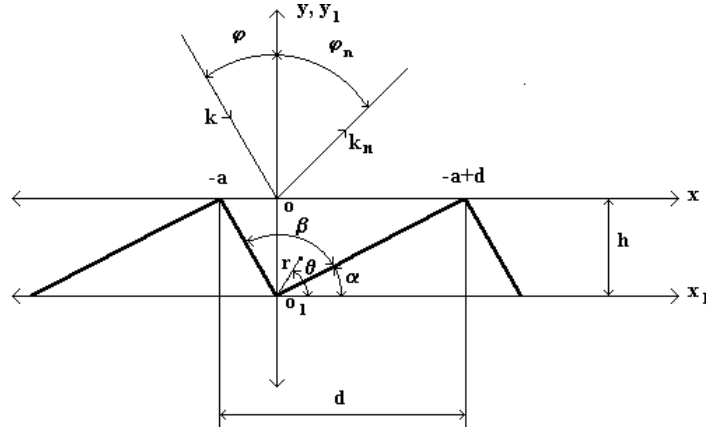


Figura 3.2 Esquema del perfil analizado.

En la región $y \geq 0$ la componente z del campo de la onda incidente (E_i) puede expresarse de la siguiente forma:

$$E_i(x, y) = E \exp[ik(\gamma x + \delta y)] \quad (3.1)$$

donde $k = 2\pi/\lambda$ es el número de onda. Las expresiones para $\delta = -\cos\varphi$ y $\gamma = \sin\varphi$ resultan de la descomposición del vector de onda incidente \mathbf{k} .

Para el campo refractado (E_r) en la misma región se tiene:

$$E_r(x, y) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \exp[ik(\gamma_n x + \delta_n y)] \quad (3.2)$$

donde E_n es la amplitud de la n -ésima armónica de la onda difractada y γ_n y δ_n están dadas por:

$$\gamma_n = \gamma - n\lambda / d \quad \delta_n = (1 - \gamma_n^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

y representan los cosenos directores de las ondas difractadas. Para satisfacer la condición de ondas salientes, δ_n debe ser positivo o imaginario positivo. Cuando ambos coeficientes son reales, producen una componente armónica espacial real, mientras que si $|\gamma_n| > 1$, δ_n es imaginaria, correspondiendo este caso a una onda evanescente, atenuada en la dirección y .

En la región $-h \leq y \leq 0$, resulta conveniente expresar el campo a través de la siguiente representación modal que simplifica el problema¹⁵:

$$E_g(r, \theta) = \sum_{l=1}^{\infty} A_l J_\nu(kr) \text{sen}[\nu(\theta - \alpha)] \quad (3.4)$$

con $\nu = l\pi/\beta$. Nótese que las componentes del desarrollo contienen la condición de contorno $E = 0$ sobre la superficie de la red.

En coordenadas cartesianas, E_g toma la forma:

$$E_g(x_1, y_1) = \sum_{l=1}^{\infty} A_l J_\nu[k(x_1^2 + y_1^2)^{1/2}] \text{sen}[\nu(\text{tg}^{-1} \frac{y_1}{x_1} - \alpha)] \quad (3.5)$$

Pasando al sistema (x, y):

$$E_g(x, y) = \sum_{l=1}^{\infty} A_l J_\nu[k(x^2 + (y+h)^2)^{1/2}] \text{sen}[\nu(\text{tg}^{-1} \frac{y+h}{x} - \alpha)] \quad (3.6)$$

Cabe mencionar que el factor temporal $\exp(-i\omega t)$ no ha sido tenido en cuenta en la expresión del campo debido a que al encontrarse en ambos miembros en la ecuación de Helmholtz se simplifica.

El problema a resolver será entonces encontrar los coeficientes E_n y A_l del desarrollo en cada una de las zonas. Para encontrarlos, se aplican las condiciones de continuidad del campo eléctrico y de su derivada, en la frontera ($y = 0$) entre las dos regiones consideradas.

De esta manera resultan los sistemas de ecuaciones:

$$E \exp(ikx) - \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \exp(ik\gamma_n x) = \sum_{l=1}^{\infty} A_l F_l \Big|_{y=0} \quad (3.7)$$

$$-E\delta \exp(ik\gamma x) - \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \delta_n \exp(ik\gamma_n x) = \frac{i}{k} \sum_{l=1}^{\infty} A_l \frac{\partial F_l}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (3.8)$$

donde $F_l(x, y) = J_\nu[k(x^2 + (y+h)^2)^{1/2}] \text{sen}[\nu(\text{tg}^{-1} \frac{y+h}{x} - \alpha)]$.

Multiplicando (3.7) y (3.8) por $\exp(-i\gamma_m x)$ e integrando en el intervalo $(-a, d-a)$ se obtiene:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} E \exp[ik(\gamma - \gamma_m)x] dx + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} E_n \exp[ik(\gamma_n - \gamma_m)x] dx = \\ & \sum_{l=1}^{\infty} A_l \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} F_l(x, y) \Big|_{y=0} \exp(-ik\gamma_m x) dx \end{aligned} \quad (3.9)$$

y

$$\begin{aligned} & \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} E i k \delta \exp[ik(\gamma - \gamma_m)x] dx + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} E_n i k \delta_n \exp[ik(\gamma_n - \gamma_m)x] dx = \\ & \sum_{l=1}^{\infty} A_l \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} \frac{\partial F_l}{\partial y}(x, y) \Big|_{y=0} \exp(-ik\gamma_m x) dx \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dada la ortogonalidad de las funciones $\{\exp(ik\gamma_m x)\}$, $m \in \mathbb{Z}$, en el intervalo $(-a, d-a)$, las ecuaciones resultan:

$$\begin{aligned} E\Delta_{0m} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \Delta_{nm} &= \sum_{l=1}^{\infty} A_l b_{ml} ; \\ E\Delta_{0m} + E_m &= \sum_{l=1}^{\infty} A_l b_{ml} \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde $b_{ml} = \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} \exp(-ik\gamma_m x) F_l(x, 0) dx$, y

$$\begin{aligned} E\delta\Delta_{0m} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n \delta_n \Delta_{nm} &= \sum_{l=1}^{\infty} A_l c_{ml} ; \\ E\delta\Delta_{0m} + E_m \delta_m &= \sum_{l=1}^{\infty} A_l c_{ml} \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde $c_{ml} = -\frac{i}{kd} \int_{-a}^{d-a} \exp(-ik\gamma_m x) \frac{\partial F_l}{\partial y}(x, 0) dx$.

En este punto el desarrollo difiere del realizado por Jovicevic y Sesnic: si bien ellos proyectaron el sistema de ecuaciones (3.7) sobre un conjunto completo de funciones como lo es $\{\exp(ik\gamma_m x)\}$, $m \in \mathbb{Z}$, no hicieron lo mismo con el sistema (3.8), el cual fue multiplicado por el conjunto $\{J_\mu(kr)\}$, $\mu = m\pi/\beta$, $m \in \mathbb{Z}$, e integrado en el intervalo $(-a, d-a)$. Las funciones $\{J_\mu(kr)\}$ no forman un conjunto completo en este intervalo, con lo cual el sistema (3.8) resultó proyectado sobre un subespacio particular conduciendo a una resolución errónea¹⁶.

De la expresión (3.11) pueden despejarse los coeficientes E_m :

$$E_m = \sum_{l=1}^{\infty} A_l b_{ml} - E\Delta_{0m} \quad (3.13)$$

Reemplazando en (3.12):

$$\begin{aligned}
E \delta \Delta_{0m} + \sum_{l=1}^{\infty} A_l \delta_m b_{ml} - E \delta_m \Delta_{0m} &= \sum_{l=1}^{\infty} A_l c_{ml} ; \\
\sum_{l=1}^{\infty} A_l (\delta_m b_{ml} - c_{ml}) &= E \Delta_{0m} (\delta_m - \delta) ; \\
\sum_{l=1}^{\infty} A_l (\delta_m b_{ml} - c_{ml}) &= -2E \delta \Delta_{0m} ; m \in Z
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Resulta así un sistema de ecuaciones infinito cuya solución son los coeficientes $\{A_l\}$, $l = 1, \dots, \infty$, del desarrollo del campo en la zona de las canaletas. Una vez obtenidos estos coeficientes es posible hallar, a través de la expresión (3.13), los coeficientes $\{E_m\}$, $m \in Z$, del desarrollo del campo en la región exterior que es, en definitiva, la región de interés en este problema.

Para la solución del sistema (3.14), será necesario hacer algunas consideraciones.

La derivada de las funciones de Bessel que aparecen en las expresiones que contienen a $\partial F_l / \partial y$ y , se calcularán por medio de la relación de recurrencia¹⁷:

$$2J'_v(x) = J_{v-1}(x) - J_{v+1}(x) \tag{3.15}$$

Resulta entonces

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial F_l}{\partial y} \right|_{y=0} &= \frac{1}{2} \{ J_{v-1}[k(x^2 + h^2)^{1/2}] - J_{v+1}[k(x^2 + h^2)^{1/2}] \} k(x^2 + h^2)^{-1/2} h \operatorname{sen}[v(\operatorname{tg}^{-1} \frac{h}{x} - \alpha)] \\
&+ J_v[k(x^2 + h^2)^{1/2}] \cos[v(\operatorname{tg}^{-1} \frac{h}{x} - \alpha)] \frac{v}{x + \frac{h^2}{x}}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Los elementos de matriz del sistema están determinados por la expresión $\delta_m b_{ml} - c_{ml}$; los coeficientes b_{ml} y c_{ml} son complejos y se calcularán sus partes real e imaginaria por separado. Sus expresiones son:

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}(b_{ml}) &= \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} \cos(k \gamma_m x) F_l(x,0) dx \\
\operatorname{Im}(b_{ml}) &= \frac{1}{d} \int_{-a}^{d-a} \operatorname{sen}(k \gamma_m x) F_l(x,0) dx \\
\operatorname{Re}(c_{ml}) &= -\frac{1}{kd} \int_{-a}^{d-a} \operatorname{sen}(k \gamma_m x) \frac{\partial F_l}{\partial y}(x,0) dx \\
\operatorname{Im}(c_{ml}) &= -\frac{1}{kd} \int_{-a}^{d-a} \cos(k \gamma_m x) \frac{\partial F_l}{\partial y}(x,0) dx
\end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones a resolver es evidentemente infinito. La resolución de un sistema de este tipo se realiza truncando dicho sistema; es decir determinando un valor máximo para los índices m y l . Si efectuamos el truncamiento estableciendo un valor n_{max} para el índice m ,

tal que $-n_{max} \leq m \leq n_{max}$, deberá ser entonces $1 \leq l \leq 2n_{max} + 1$, obteniéndose en consecuencia una matriz cuadrada de $(2n_{max} + 1) \times (2n_{max} + 1)$ elementos.

La resolución numérica se lleva a cabo por medio de un programa en lenguaje FORTRAN que utiliza rutinas de la biblioteca IMSL para el cálculo de las funciones de Bessel de orden real (MMBSJR), para la integración numérica en el cálculo de los elementos de matriz (DCADRE) y para la solución del sistema lineal de ecuaciones de coeficientes complejos resultante (LEQT1C). Los cálculos fueron realizados mediante una computadora personal con procesador Pentium.

La potencia de un orden propagante (es decir aquel para el cual δ_n es real), también denominada *eficiencia*, se expresa como $\text{Re}\left\{E_n E_n^* \frac{\delta_n}{\delta}\right\}$

El criterio para determinar el truncamiento (es decir el valor de n_{max}) está dado por la convergencia de las potencias de los órdenes propagantes con una dada precisión; cabe destacar que la convergencia suele verse limitada por problemas numéricos asociados con matrices de determinante cuasi nulo que es lo que ocurre con la matriz del sistema, cuyos elementos tienden a cero cuando n_{max} tiende a infinito.

Por simplicidad, se fijó el módulo del campo eléctrico incidente en $E = 1$. Así, en función de satisfacer la conservación de la energía, la suma de las potencias relativas de los órdenes propagantes debe ser¹⁵:

$$\sum_{n=-n_{max}}^{n=n_{max}} P_n = \sum_{n=-n_{max}}^{n=n_{max}} \text{Re}\left\{E_n E_n^* \frac{\delta_n}{\delta}\right\} = 1 \quad (3.17)$$

La expresión (3.17) se utiliza para evaluar la confiabilidad de los cálculos.

Como ejemplo, se muestran en la tabla 3.1 y en la figura 3.3 los cálculos de las eficiencias para un caso donde sólo hay un rebote desde el punto de vista de la óptica geométrica (como en el caso (i) de la figura 3.1). Los parámetros utilizados son: polarización TE, incidencia normal, $\alpha = 16.7^\circ$, $\beta = 146.6^\circ$ (por lo tanto el perfil es simétrico) y distintos valores de λ/d (0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,8).

En todos los casos se estudió la convergencia de la potencia de los órdenes propagantes difractados calculándolas para distintos valores de n_{max} . El criterio utilizado para el truncamiento estuvo dado por la convergencia de las eficiencias hasta la segunda cifra decimal y por el valor de la suma de dichas eficiencias más cercano a 1. Esto último se debe a que se observó en algunos casos el aumento de dicha suma a partir de cierto valor de n_{max} . Se estima que este comportamiento es debido a que, al aumentar m , para el cálculo de los elementos de matriz del sistema a resolver es necesario integrar funciones que varían alrededor de 0, aumentando en consecuencia el error relativo en la integración numérica. De esta forma, el aumento de n_{max} implica el cálculo de elementos de matriz muy pequeños con mayor error relativo y, por lo tanto, conducentes al cálculo de coeficientes E_m no confiables.

Los hechos mencionados en el párrafo anterior implican que, debido a errores numéricos asociados a la forma de resolución adoptada, no es posible aumentar la precisión arbitrariamente aumentando el número de términos del desarrollo de los campos en ondas planas.

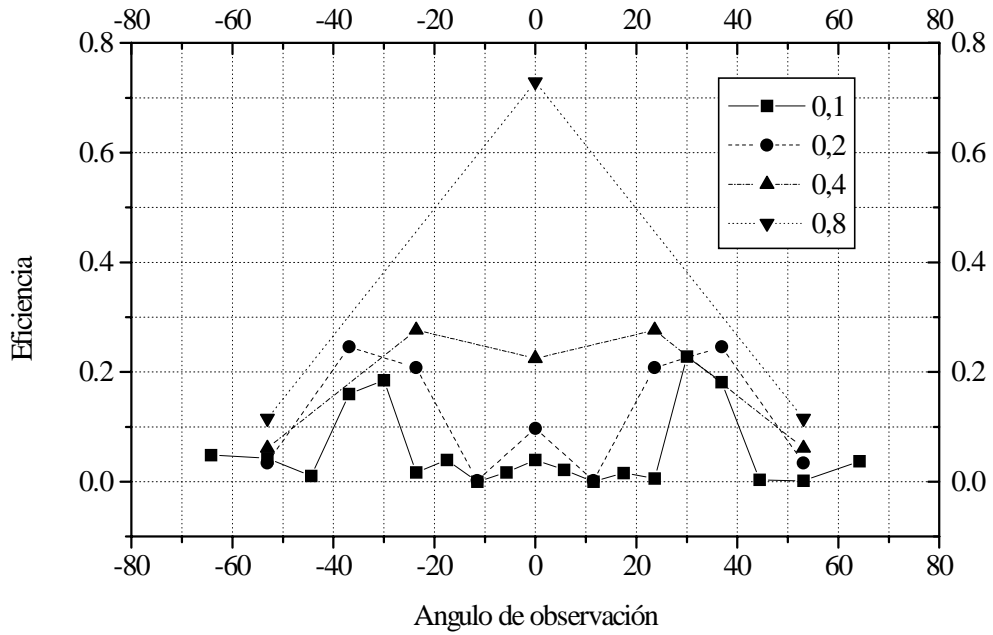


Figura 3.3 Eficiencias de los órdenes propagantes vs. ángulo de observación para varios valores de λ/d e incidencia normal calculadas con el método modal.

Tabla 3.1 Valores de las eficiencias de los órdenes para distintos valores de λ/d

n	$\lambda/d=0,1$	$\lambda/d=0,2$	$\lambda/d=0,4$	$\lambda/d=0,8$
	$\Sigma P_n=1,0545$	$\Sigma P_n=1.0770$	$\Sigma P_n= 0.9000$	$\Sigma P_n= 0.9588$
	P_n	P_n	P_n	P_n
-12	0.000000E+00			
-11	0.000000E+00			
-10	0.000000E+00			
-9	0.484695E-01			
-8	0.427815E-01			
-7	0.101961E-01	0.000000E+00		
-6	0.159864E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	
-5	0.185176E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
-4	0.165913E-01	0.339324E-01	0.000000E+00	0.000000E+00
-3	0.398445E-01	0.245723E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
-2	0.766215E-04	0.207985E+00	0.611174E-01	0.000000E+00
-1	0.166767E-01	0.223637E-02	0.276414E+00	0.115024E+00
0	0.396895E-01	0.972389E-01	0.224912E+00	0.728798E+00
1	0.217890E-01	0.223637E-02	0.276414E+00	0.115024E+00
2	0.226951E-04	0.207985E+00	0.611174E-01	0.000000E+00
3	0.159391E-01	0.245723E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
4	0.601852E-02	0.339324E-01	0.000000E+00	0.000000E+00
5	0.228155E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
6	0.181282E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
7	0.322783E-02	0.000000E+00		
8	0.167874E-02			
9	0.370386E-01			
10	0.000000E+00			
11	0.000000E+00			
12	0.000000E+00			

Cabe mencionar que otros problemas asociados a errores numéricos que fueron encontrados en otros cálculos realizados son la singularización de la matriz del sistema y la ausencia de convergencia de las eficiencias, aunque también se resolvieron casos con valores de eficiencias convergentes y con suma prácticamente igual a 1.

Se concluye entonces que el método analizado junto a la implementación numérica elegida demostró una fuerte dependencia de los parámetros que determinan el problema a resolver. Por esta razón se consideró otro método, el *modal multicapas*, que será tratado en la siguiente sección.

A pesar de la escasa exactitud de los valores de las eficiencias calculadas con el método analizado, puede observarse ya la tendencia que será posteriormente verificada en forma fehaciente: para valores de λ/d pequeños (0,1 - 0,2), los órdenes propagantes resultan dispersados con ángulos que se ubican en los alrededores de los correspondientes reflexión especular en las caras de la microestructura (comportamiento cercano a la óptica geométrica), mientras que para valores mayores de λ/d (0,4 - 0,8) se observa un claro apartamiento de esta situación.

3.2.4 El método modal multicapas

La versión del método modal multicapas utilizada fue desarrollada por L.Li¹⁸ y puede, en principio, resolver el problema de encontrar los campos difractados para un perfil de forma arbitraria.

El método consiste en dividir la zona del perfil en capas de forma rectangular. En cada una de estas capas se resuelven las ecuaciones de Maxwell en términos del desarrollo modal correspondiente, y las soluciones se propagan de una capa a otra a través de las condiciones de contorno. La ventaja del método es que el desarrollo modal en una región rectangular es conocido y sencillo: es una serie de senos y cosenos¹⁸.

Luego, basta considerar un número de capas suficientemente grande como para que el perfil sea correctamente representado respecto de λ/d . Se tendrá entonces una doble convergencia: en el número de órdenes elegidos en el truncamiento del desarrollo de Rayleigh, y en el número de capas elegido para representar el perfil.

En los cálculos realizados, el número de capas elegido fue tal que la relación entre el espesor de cada capa y λ/d fue menor o igual que 0,1. Por otra parte, el número de términos en el desarrollo de Rayleigh elegido fue al menos dos veces el número de órdenes propagantes, dependiendo esto de cada caso estudiado.

Para obtener las soluciones numéricas se utilizaron programas en lenguaje FORTRAN especialmente desarrollados.

Se analizaron los dos casos ya mencionados en la sección 3.2.1¹⁹: (i) un perfil triangular que produce dos rayos desde el punto de vista de la óptica geométrica (uno por cada lado del triángulo), (ii) el perfil correspondiente a los planos $\langle 111 \rangle$ del silicio cristalino, el cual produce un patrón de difracción más complicado.

Los parámetros elegidos fueron: (i) $h/d = 0,15$ (esto es $\alpha = 16,7^\circ$ y $\beta = 146,6^\circ$), polarización TE y λ/d entre 0,06 y 1 (similar al caso analizado en 3.2.3), y (ii) $h/d = 0,706$ (o sea $\alpha = 54,7^\circ$ y $\beta = 70,6^\circ$), polarización TE y λ/d entre 0,06 y 0,8. En ambos casos se consideró incidencia normal.

Los resultados pueden verse en las figuras 3.4 y 3.5. Pueden observarse claramente dos conjuntos de órdenes reflejados, los cuales pueden ser considerados como dos picos

distribuidos simétricamente respecto de $\theta = 0^\circ$. Estos picos se vuelven más agudos cuando decrece el valor de λ/d .

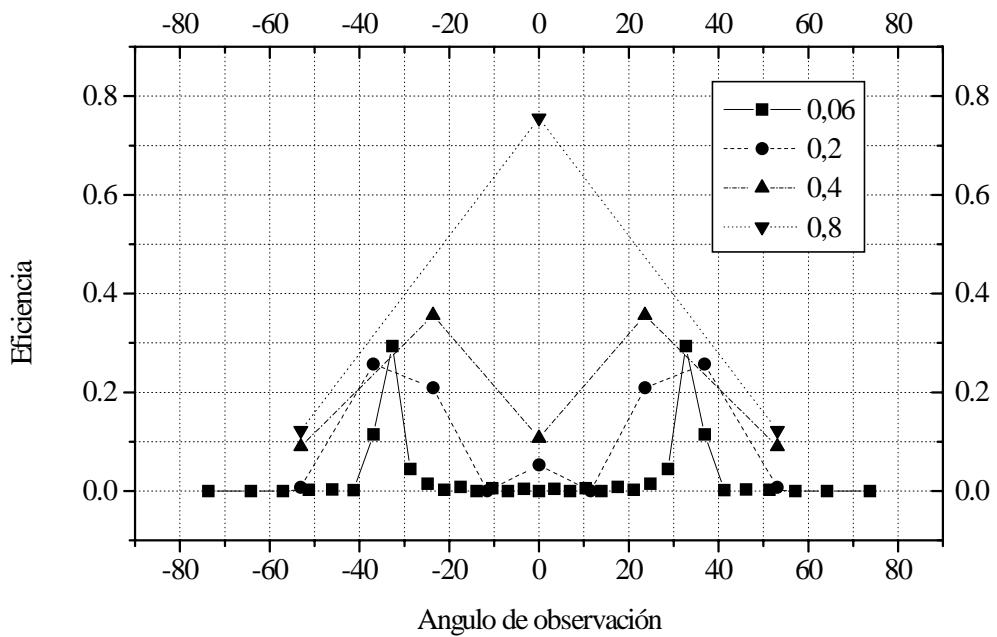


Figura 3.4 Eficiencias de los órdenes propagantes vs. ángulo de observación para varios valores de λ/d e incidencia normal (caso (i)).

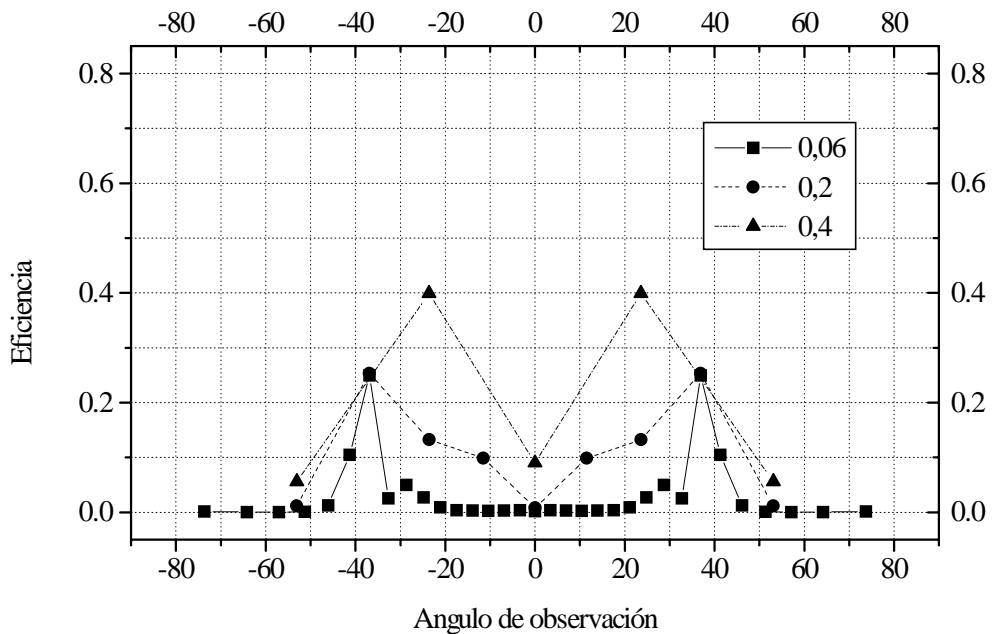


Figura 3.5 Eficiencias de los órdenes propagantes vs. ángulo de observación para varios valores de λ/d e incidencia normal (caso (ii)).

Los límites correspondientes a valores chicos y grandes de λ/d pueden verse en los ejemplos: para valores chicos de λ/d (típicamente, menores que 0,2), la tendencia es recuperar los rayos reflejados con sus correspondientes ángulos y, para valores grandes (mayores que 0,4), la onda incidente no puede ver la textura de la superficie produciendo una reflexión especular como la que correspondería a una superficie plana.

Se definieron dos parámetros relacionados con la posición y ancho de los picos con el fin de medir la desviación respecto de la óptica geométrica: el ángulo promedio de los órdenes propagantes ($\langle\theta\rangle$), y su desviación cuadrática (σ), ambos pesados con las correspondientes eficiencias. Estos parámetros deberían ser calculados para cada pico, pero debido a la simetría del problema (siempre que se tenga incidencia normal), sólo se tienen en cuenta los órdenes con $\theta_n > 0$.

De acuerdo a como fueron definidos, el comportamiento esperado en el caso (i) en el límite de $\lambda/d \ll 1$ (es decir el límite de la óptica geométrica) es: $\langle\theta\rangle$ tendiendo al valor correspondiente a la reflexión especular en el lado izquierdo del perfil (ver fig. 3.1), y σ tendiendo a 0. Esta tendencia fue observada en los cálculos realizados, como puede verse en la figura 3.6. La extrapolación lineal de $\langle\theta\rangle$ hacia $\lambda/d = 0$ (usando los cuatro valores más pequeños de λ/d), da por resultado $33,6^\circ$, mientras que el ángulo que corresponde a la reflexión especular es $33,4^\circ$.

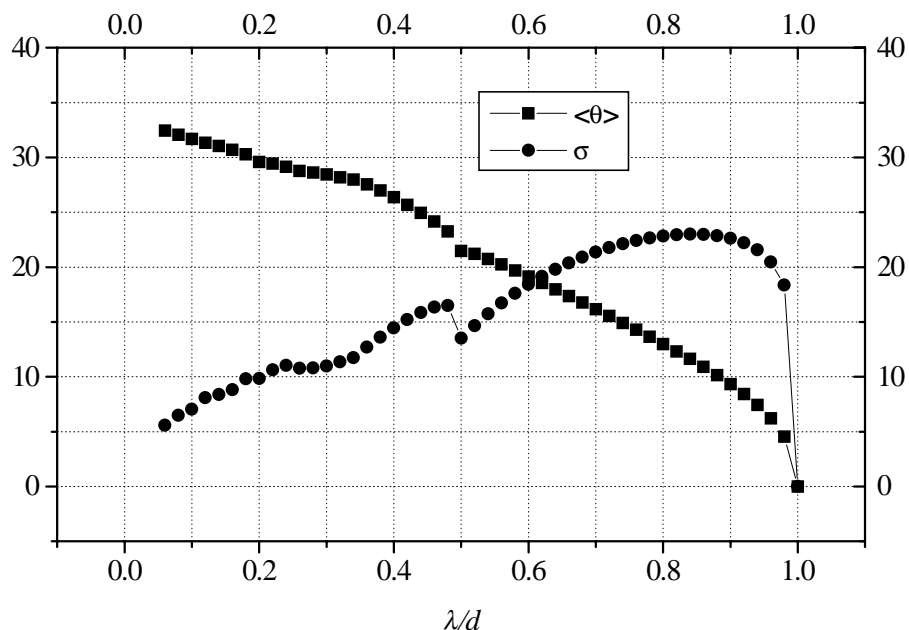


Figura 3.6 Parámetros $\langle\theta\rangle$ y σ (en grados) vs. λ/d para el caso (i).

En el caso (ii), los rayos emergen luego de dos o tres rebotes con ángulos $\theta(2)$ y $\theta(3)$ respectivamente en la aproximación de la óptica geométrica (ver fig. 3.1). En la figura 3.5, para valores de λ/d típicamente menores que 0,1, pueden observarse picos que corresponden a esta situación. Dado que estos picos no están claramente separados, es decir no podría decirse sin ambigüedad a cual de ellos corresponde cada uno de los órdenes reflejados, el concepto de los parámetros $\langle\theta\rangle$ y σ no puede ser aplicado de una manera directa.

Puede hacerse un análisis simple teniendo en cuenta el porcentaje de rayos que provienen de dos o tres rebotes: dado que el 11% de los rayos incidentes sufren tres rebotes¹³, el promedio $\langle\theta\rangle$ debe ser comparado con el promedio pesado de los ángulos $\theta(2)$ y $\theta(3)$, es decir $0,89\theta(2) + 0,11\theta(3) = 38,9^\circ$. La extrapolación lineal de $\langle\theta\rangle$ hacia $\lambda/d = 0$ da el valor $37,4^\circ$, bastante aproximado al valor esperado.

Las eficiencias calculadas de los órdenes propagantes en el caso (i) para incidencia no normal (30° en este caso) se muestran en la figura 3.7. Puede observarse que los efectos relacionados con el tratamiento electromagnético aparecen para valores menores de λ/d que en el caso de incidencia normal. El pico “producido” por el lado que tiene menor área proyectada perpendicularmente al vector de onda incidente es más ancho que el “producido” por el otro lado.

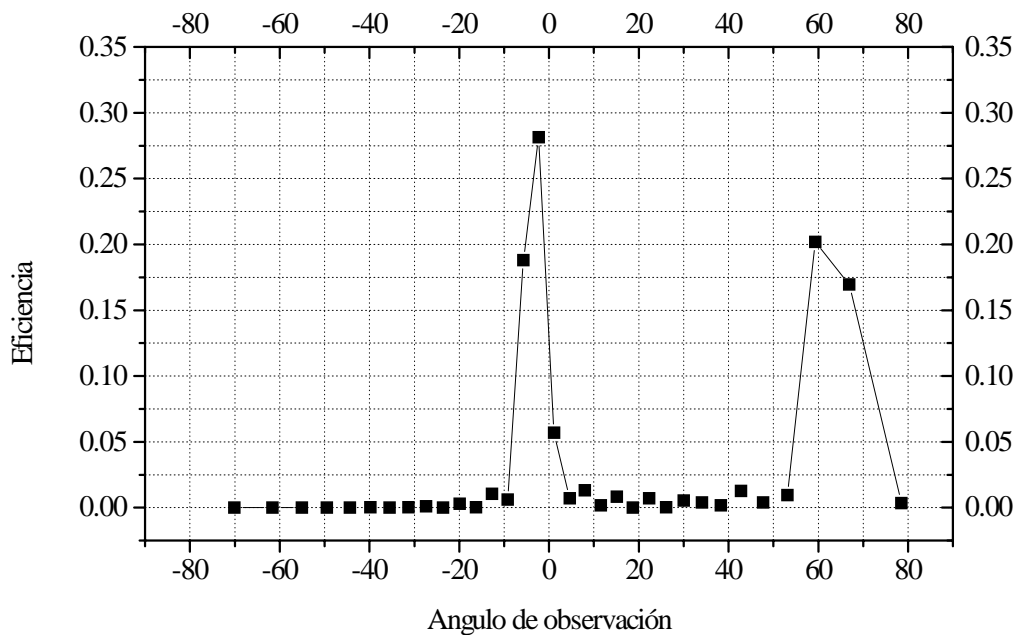


Figura 3.7 Eficiencias de los órdenes propagantes vs. ángulo de observación para $\lambda/d = 0,06$ y $\theta_0 = 30^\circ$ (caso (i)).

Los resultados teóricos obtenidos para superficies texturadas en medios conductores perfectos muestran discrepancias entre la aproximación de la óptica geométrica y el análisis electromagnético riguroso, aún para valores pequeños de λ/d donde usualmente la aproximación del trazado de rayos no se espera que falle. Esta primera aproximación al problema confirma la necesidad de utilizar modelos teóricos que permitan el cálculo de los campos para el caso de superficies texturadas en medios semiconductores y, en un caso aún más realista, con el agregado de una multicapa dieléctrica.

3.3 Conclusiones

Se analizaron estructuras AR desde el punto de vista de la óptica geométrica y utilizando métodos del electromagnetismo, para geometrías y valores de λ/d típicos de texturas AR de celdas solares de silicio cristalino.

En una primera aproximación, se ha considerado un medio conductor perfecto. Los cálculos realizados muestran discrepancias entre la óptica geométrica, que es el método habitualmente utilizado en el análisis de técnicas AR en celdas solares, y la solución completa del problema electromagnético. Este hecho confirma la necesidad de contar con modelos teóricos que puedan calcular con precisión la radiación que ingresa efectivamente en el interior del dispositivo, para obtener de esta forma resultados más confiables en la simulación de dispositivos y en la optimización de las técnicas AR.

Un modelo más realista debe considerar el sustrato semiconductor con su correspondiente índice de refracción complejo en función de la longitud de onda. Asimismo, es necesario explorar la posibilidad de modelar la inclusión de capas dieléctricas sobre la superficie texturada, dado que esta técnica AR es la que tiene el mejor desempeño y es utilizada en los dispositivos de alta eficiencia.

Referencias

- 3.1 C.R. Baranoa and H.W. Brandhorst, "V-grooved silicon solar cells", *Proceedings of the 11th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 44 (1975).
- 3.2 G.F. Zheng, J. Zaho, M. Gross and E. Chen, "Very low lighth-reflection from the surface of incidence of a silicon solar cell", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40**, 89 (1996).
- 3.3 D.L. King and M.E. Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells", *Proceedings of the 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 303 (1991).
- 3.4 A. Wang, J. Zaho and M.A. Green, "24% efficient silicon solar cells", *Applied Physics Letters* **57**, 602 (1990).
- 3.5 M.J. Declercq, L. Gerzberg and J.D. Meindl, "Optimization of the hydrazine-water solution for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology", *Journal of the Electrochemical Society* **122**, 545 (1975).
- 3.6 G.L. Schnable and P.F. Schmidt, "Applications of electrochemistry to fabrication of semiconductor devices", *Journal of the Electrochemical Society* **123**, 310C (1976).
- 3.7 H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions", *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 3613 (1990).
- 3.8 W. Lang, "Silicon microstructuring technology", *Materials Science and Engineering* **R17**, 1 (1996).
- 3.9 W. Kern, "Chemical etching of silicon, germanium, gallium arsenide, and gallium phosphide", *RCA Review* **39**, 278 (1978).
- 3.10 K.E. Bean, "Anisotropic etching of silicon", *IEEE Transactions on Electron Devices* **ED-25**, 1185 (1978).

- 3.11 B.L. Sopori and R.A. Pryor, “Design of antireflection coatings for textured silicon solar cells”, *Solar Cells* **8**, 249 (1983).
- 3.12 A.W. Smith and A. Rohatgi, “Ray tracing analysis of the inverted pyramid texturing geometry for high efficiency silicon solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 37 (1993).
- 3.13 J. Zaho and M.A. Green, “Optimized antireflection coatings for high efficiency solar cells”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 1925 (1991).
- 3.14 B.H. Kleemann, A. Mitreiter and F. Wyrowski, “Integral equation method with parametrization of grating profile. Theory and experiments”, *Journal of Modern Optics* **43**, 1323 (1996).
- 3.15 S. Jovicevic and S. Sesnic, “Diffraction of a parallel- and perpendicular-polarized wave from an echelette grating”, *Journal of the Optical Society of America* **62**, 865 (1972).
- 3.16 R.A. Depine and J.M. Simon, “A note on the modal theory used for echelette gratings”, *Optica Acta* **30**, 125 (1983).
- 3.17 M. Balanzat, “Matemática Avanzada para la Física”, Editorial Universitaria de Buenos Aires (1973).
- 3.18 L. Li, “Multilayer modal method for diffraction gratings of arbitrary profile, depth, and permittivity”, *Journal of the Optical Society of America A* **10**, 2581 (1993).
- 3.19 J.C. Plá, J.C. Durán, D.C. Skigin and R.A. Depine, “Ray tracing vs. electromagnetic methods in the analysis of antireflective surfaces: a first approach”, *Optik* **107**, 141 (1998).

Capítulo 4

Elaboración y caracterización de celdas solares de silicio cristalino

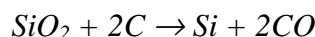
4.1 Introducción

La conveniencia del uso del silicio en la elaboración de celdas solares está dada por una serie de ventajas, como ser su abundancia natural (es el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre), el amplio conocimiento del material y de tecnologías relacionadas con el mismo por el gran desarrollo de la industria microelectrónica, y el razonable aprovechamiento de la energía del espectro solar debido al *gap* de 1,1eV (sólo superado por el arseniuro de galio, aunque no significativamente). Estas ventajas se traducen en tener una buena competitividad, desde el punto de vista económico y en lo que se refiere a la eficiencia de conversión y a la confiabilidad en el funcionamiento del dispositivo, aún en aplicaciones como las espaciales.

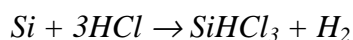
Si se piensa desde la obtención del silicio, el proceso completo de fabricación de celdas y paneles solares de silicio cristalino consta de los siguientes pasos¹:

- Reducción de la arena a silicio grado metalúrgico.
- Purificación del silicio grado metalúrgico a silicio grado semiconductor.
- Conversión del silicio grado semiconductor en obleas de silicio cristalino.
- Procesamiento de las obleas de silicio cristalino para su transformación en celdas solares.
- Interconexión y encapsulamiento de las celdas para formar módulos o paneles.

El silicio es extraído del dióxido de silicio, el cual es el principal componente de la arena, por medio de la reducción con carbono en grandes hornos de arco:



La transformación del silicio grado metalúrgico obtenido en silicio grado semiconductor se realiza purificando triclorosilano proveniente de la reacción:



a través de distintos procesos de destilación. Mediante la reacción inversa vuelve a recuperarse el silicio, ahora grado semiconductor.

Para que un dispositivo electrónico (como lo son las celdas solares) funcione eficientemente, es necesario que el material de partida sea cristalino y lo más libre de impurezas y defectos posible. La técnica más ampliamente usada para obtener monocristales de silicio es la conocida como crecimiento Czochralski². En este método, el silicio es fundido en un crisol con trazas del dopante apropiado (por ejemplo boro para obtener un material tipo p) y, usando una semilla cristalina con la orientación requerida, se extraen de la fundición lingotes cristalino de hasta 8 pulgadas de diámetro y 2 metros de longitud. Los lingotes son luego cortados en obleas delgadas (típicamente 300µm) en función de asegurar la absorción de la radiación de longitudes de onda útiles para la generación de portadores y, a su vez, tener una producción razonable de obleas sin ruptura en el proceso de corte.

Cabe mencionar que para la elaboración de celdas solares de alta eficiencia se utiliza silicio con un mayor grado de purificación por medio de un proceso denominado zona

flotante² (*float zone*), que da por resultado obleas de muy alta calidad (es decir, de gran longitud de difusión de portadores minoritarios).

El paso siguiente es la elaboración de la juntura p-n sobre la oblea. Primeramente es necesario un ataque químico superficial que remueva los daños producidos por el proceso de corte, y un proceso de limpieza apropiado. Si las obleas son tipo p, deben agregarse impurezas tipo n para obtener la juntura. Usualmente esto se logra por difusión de fósforo en hornos a alta temperatura a partir de una fuente líquida de $POCl_3$. En las siguientes secciones se verá el proceso en forma detallada. También es posible elaborar junturas por implantación iónica aunque, dada la alta toxicidad de las fuentes de iones requeridas y el aumento del número de pasos de proceso, no es utilizada habitualmente.

Los contactos metálicos frontal (en forma de grilla) y posterior (generalmente completo), se depositan, en experiencias de laboratorio, por evaporación en cámara de alto vacío, definiéndose el patrón de la grilla usando técnicas de fotolitografía. Luego, los contactos se engrosan electrolíticamente a fin de disminuir la resistencia serie.

Finalmente, si la técnica antirreflectante elegida es el depósito de multicapas dieléctricas, éste será el último paso en el proceso de elaboración. En caso de utilizarse textura superficial, la misma deberá realizarse previamente a la elaboración de la juntura. Cabe puntualizar que puede utilizarse SiO_2 crecido térmicamente durante el proceso de difusión como capa AR.

4.2 Diseño y optimización

En el diseño de una celda solar existen una serie de parámetros a tener en cuenta a fin de encontrar un valor óptimo de la eficiencia del dispositivo; los mismos están básicamente relacionados con la recombinación (superficial y en volumen) de los portadores minoritarios en cada región y con pérdidas de potencia por disipación óhmica.

Algunos de dichos parámetros interactúan entre sí de forma tal que en ocasiones es necesario establecer una relación de compromiso entre ellos. Por ejemplo, la concentración de dopante en la superficie frontal obtenida en la elaboración de la juntura, debe ser grande para asegurar un buen contacto óhmico con la grilla frontal. Pero, a su vez, la presencia de una gran cantidad de impurezas en la red cristalina deteriora la vida media de los portadores en la región, con el consiguiente deterioro de las características del dispositivo.

Otros parámetros que compiten entre sí son el ancho de los dedos de la grilla de contacto (el mayor posible para tener menos pérdidas óhmicas) y el factor de transparencia de la misma (el menor ancho de dedos posible para absorber mayor cantidad de radiación).

Teniendo en cuenta este tipo de factores, existen diversos métodos que permiten obtener valores óptimos para la concentración superficial de dopante, la profundidad de juntura y el factor de transparencia^{3,4,5}.

El diseño de la grilla de contactos frontal utilizado en la optimización (el cual es, entre otros diseños, el que menor resistencia serie introduce) es el mismo que se empleó en las celdas elaboradas experimentalmente (ver fig.4.1).

El modelo de celda solar que se muestra en la figura 4.1 corresponde a un diseño *standard* n^+pp^+ , en el cual se observa la juntura n^+p , donde el “+” responde al hecho de que normalmente este emisor está fuertemente dopado. En la parte posterior del dispositivo se tiene un segundo emisor p^+ , denominado *back surface field* (BSF), el cual permite reducir la velocidad de recombinación superficial efectiva en la cara posterior, así como favorecer la formación de un contacto óhmico de baja resistencia en dicha cara¹.

El análisis de la influencia de los distintos factores que intervienen en la eficiencia del dispositivo (profundidad de juntura, concentración superficial de dopante y factor de

transparencia fijo) muestra variaciones lentas de la misma al variar los factores mencionados en un rango relativamente grande^{4,5}.

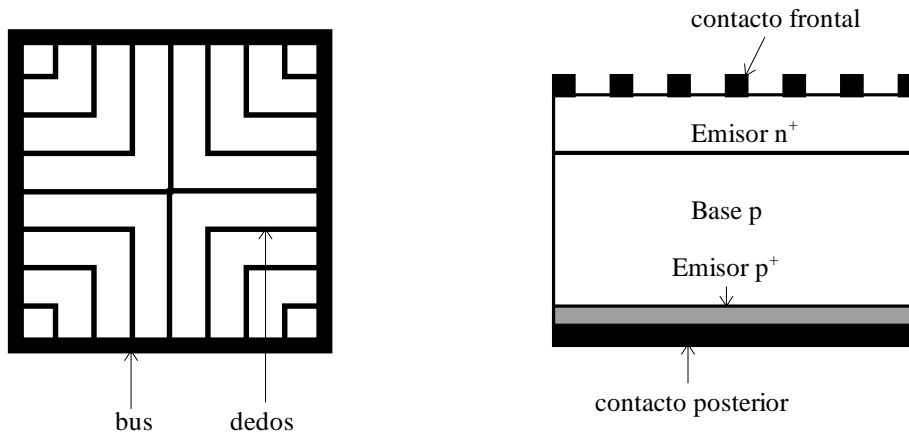


Figura 4.1 Modelo de celda solar con la grilla de contacto utilizada. Las dimensiones relativas no están en escala.

De esta manera, los valores óptimos que se obtienen resultan compatibles con los valores de resistencia de capa (n^+) que se pueden obtener con procesos de elaboración descritos en la bibliografía^{6,7}: en el rango de 40 a $50\Omega/\square$. Además, se demostró^{3,4} que se puede utilizar una concentración superficial de dopante relativamente alta (del orden de 10^{20} át./ cm^3) con una mínima pérdida en la eficiencia, sucediendo lo mismo al usar un factor de transparencia fijo, lo cual resulta mucho más sencillo desde el punto de vista experimental.

Se optó por trabajar con una grilla frontal con un espesor de dedos de $50\mu\text{m}$, espesor acorde con el equipamiento disponible para procesos de fotolitografía.

4.3 Elaboración de celdas

El proceso de elaboración *standard* de celdas solares de estructura n^+pp^+ se puede resumir en los siguientes pasos:

- Pulido químico isótropo
- Limpieza
- Oxidación
- Apertura de la ventana de óxido
- Textura aleatoria (si se utiliza como técnica AR)
- Limpieza
- Depósito de *Al*
- Difusión de *P* y *Al*
- Depósito de contactos
- Engrosamiento electrolítico de los contactos
- Depósito de multicapas AR (si se utiliza como técnica AR)

Esta descripción es esquemática y no pretende ser exhaustiva, ya que algunos pasos pueden cambiar de orden, desdoblarse o no existir según el proceso de elaboración utilizado. A continuación se hace una descripción más detallada.

4.3.1 Preparación de las obleas

Para la elaboración de las celdas solares se utilizaron obleas de silicio monocristalino tipo p, dopadas con boro y crecidas con la técnica Czochralski (Cz), de origen comercial y de distintas resistividades.

Se trabajó con obleas cuadradas de 2,5cm de lado que resultaron del corte, realizado con lápiz de diamante, de las obleas originales de 4" de diámetro.

La preparación de las obleas previa a la elaboración del dispositivo consta de los siguientes pasos:

- *Pulido químico*: tiene como fin remover el daño superficial debido al proceso de corte. Este pulido químico es de características isotropas y puede realizarse con mezclas ácidas a temperatura ambiente o bien con soluciones concentradas de una base a altas temperaturas (típicamente 80°C). Las mezclas ácidas están formadas por ácido fluorhídrico, ácido nítrico y, como diluyente, ácido acético, siendo las proporciones de los mismos las que definen la velocidad del ataque⁸. Soluciones de hidróxido de sodio ó potasio dan resultados similares⁹, pero tienen la desventaja de requerir altas temperaturas.

- *Textura superficial*: es el paso siguiente para el caso en que se utilice la textura aleatoria como técnica AR, aunque puede realizarse en una instancia posterior si se utiliza ventana de óxido para definir el área activa del dispositivo. La descripción del proceso se realizará en la siguiente sección.

- *Limpieza orgánica*: se conoce con el nombre de *standard cleaning - 1* (SC-1) y es el primer paso de un proceso desarrollado por RCA para la limpieza previa al procesamiento de dispositivos semiconductores¹⁰. La limpieza se realiza por inmersión en una solución de agua, agua oxigenada e hidróxido de amonio, en proporciones 5:1:1 a temperatura de hervor durante 20 minutos. Su finalidad es remover los contaminantes orgánicos de la superficie de la oblea.

- *Limpieza inorgánica*: conocida como SC-2, se aplica en forma similar a la SC-1. La solución que se utiliza está formada por agua, agua oxigenada y ácido clorhídrico en proporciones 8:2:1. Su acción está dirigida a eliminar los contaminantes metálicos.

Luego de cada uno de los pasos se realizan enjuagues intensivos en una cascada de agua deionizada de 18MΩcm, luego se procede al secado de las obleas con nitrógeno de alta pureza. En todos los casos se utilizan reactivos de calidad analítica o superior.

El objetivo de estos pasos (salvo la textura) es disminuir la presencia de contaminantes en la superficie tanto como sea posible, ya que las impurezas se difunden hacia el volumen en pasos posteriores e introducen niveles de energía intermedios en el *gap* deteriorando de esta manera la vida media de los portadores y, por ende, la calidad del dispositivo.

4.3.2 Textura superficial aleatoria

Como ya fue dicho anteriormente, una de las formas de generar una microestructura del tipo textura aleatoria es por medio de ataques químicos anisótropos⁹. Aunque también hay reportes en la bibliografía del uso de medios mecánicos para realizarla¹¹, ésta sólo tiene algún

interés para sustratos policristalinos donde la orientación diversa de los granos no permite el uso de ataques químicos, los cuales son de mayor simplicidad y menor costo.

El proceso utilizado para producir la textura está basado en el uso de soluciones acuosas de hidróxido de potasio de baja concentración, usando alcohol isopropílico como agente acompanyante, de acuerdo con la optimización realizada por King y Buck⁹.

En el trabajo mencionado (Ref. 4.9), las obleas son sometidas a un tratamiento previo consistente en un pulido químico básico usando una solución de *KOH* al 50% en peso, a 85°C y durante 30 minutos. Previamente se ataca el óxido nativo por medio de una solución diluida (10% en volumen) de ácido fluorhídrico. Luego las obleas son sumergidas en alcohol isopropílico hasta que la solución utilizada para realizar la textura alcanza la temperatura deseada.

Cabe destacar que se obtuvieron similares resultados al final del proceso de textura realizando sólo la inmersión en alcohol isopropílico.

Para realizar la textura, se utilizaron soluciones que permitan obtener una estructura uniforme, que cubra toda la superficie, y de tamaño compatible con procesos de fotolitografía posteriores.

La composición de las soluciones utilizadas, para 300ml de solución, fue la siguiente:

- 4,5ml de una solución al 45% en peso de *KOH*
- 11,4ml de alcohol isopropílico
- 274ml de agua deionizada

El ataque se realiza a $(68 \pm 2)^\circ\text{C}$ en una plancha calefactora y con agitación magnética durante 15 minutos.

Una alternativa también utilizada es:

- 9gr de *KOH* (3%)
- 12ml de alcohol isopropílico(4%)
- 300ml de agua deionizada

Esta vez la temperatura es de $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$, sin agitación, durante 15 minutos.

Cabe destacar que, aunque los resultados obtenidos con ambos procesos fueron similares, se encontró que la segunda alternativa resulta superior en cuanto a la reproducibilidad.

Las obleas texturadas fueron caracterizadas por medio de un microscopio electrónico de barrido y por la medición de la reflectividad global a través de un espectrofotómetro GBC modelo 920 con esfera integradora.

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran ejemplos de los resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos muestran una distribución de tamaños de las pirámides con dimensiones características entre 1 y 5 μm , compatibles con procesos de fotolitografía posteriores en los cuales la película de fotorresina debe cubrir la totalidad de la superficie.

Asimismo, la reflectividad global obtenida se encuentra en buen acuerdo con la predicción aproximada de la óptica geométrica: si se considera que se producen mayormente dos rebotes y que en cada uno el silicio refleja alrededor del 30%, se tiene entonces una reflectividad del orden del 10%.

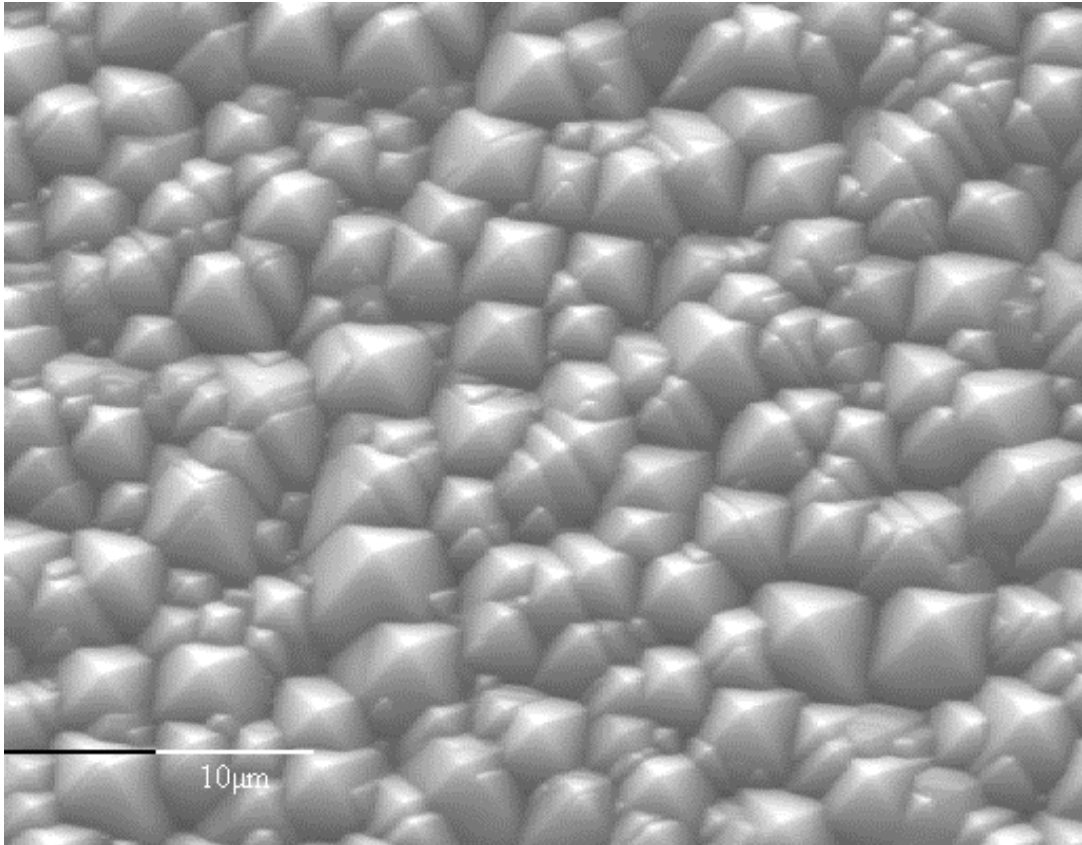


Figura 4.2 Imagen de microscopía electrónica de barrido de una oblea de silicio texturada.

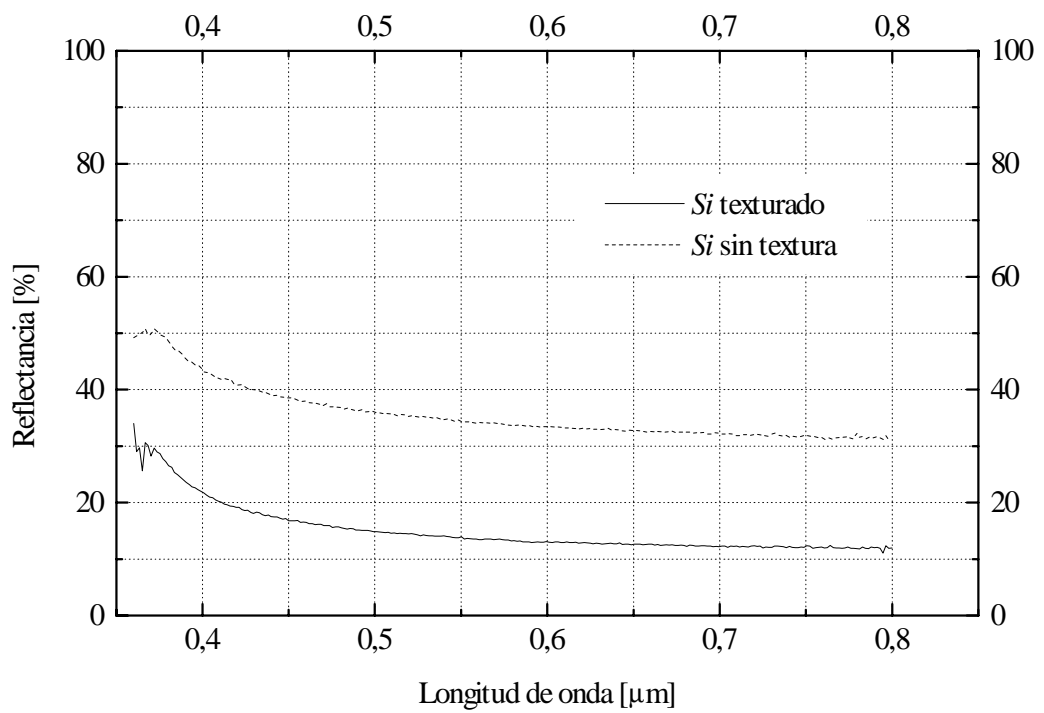


Figura 4.3 Reflectividad en función de la longitud de onda para una oblea de silicio texturada y sin texturar.

4.3.3 Oxidación

Durante el proceso de elaboración de la junta frontal en celdas solares, se genera una zona fuertemente dopada en el borde de la oblea, dando lugar a la aparición de una resistencia paralelo que deteriora las características eléctricas del dispositivo. La zona dopada de los bordes puede eliminarse por medios mecánicos o químicos. Una alternativa más conveniente es el uso de una capa de dióxido de silicio.

El dióxido de silicio crecido térmicamente en la superficie de la oblea es utilizado corrientemente en microelectrónica como aislante, como barrera para la difusión de dopantes, y como máscara de ataques químicos.

La característica de barrera para la difusión de fósforo del dióxido de silicio se debe a la baja difusividad del fósforo en dióxido de silicio que es varios órdenes de magnitud inferior que en silicio¹². En la figura 4.4 puede verse el espesor de máscara de dióxido de silicio mínimo requerido para la difusión de fósforo a distintas temperaturas.

El crecimiento del óxido puede realizarse por medio de distintas técnicas: oxidación térmica (húmeda o seca), anodización electroquímica o reacción con plasma². En este trabajo se utilizaron las técnicas de oxidación térmica.

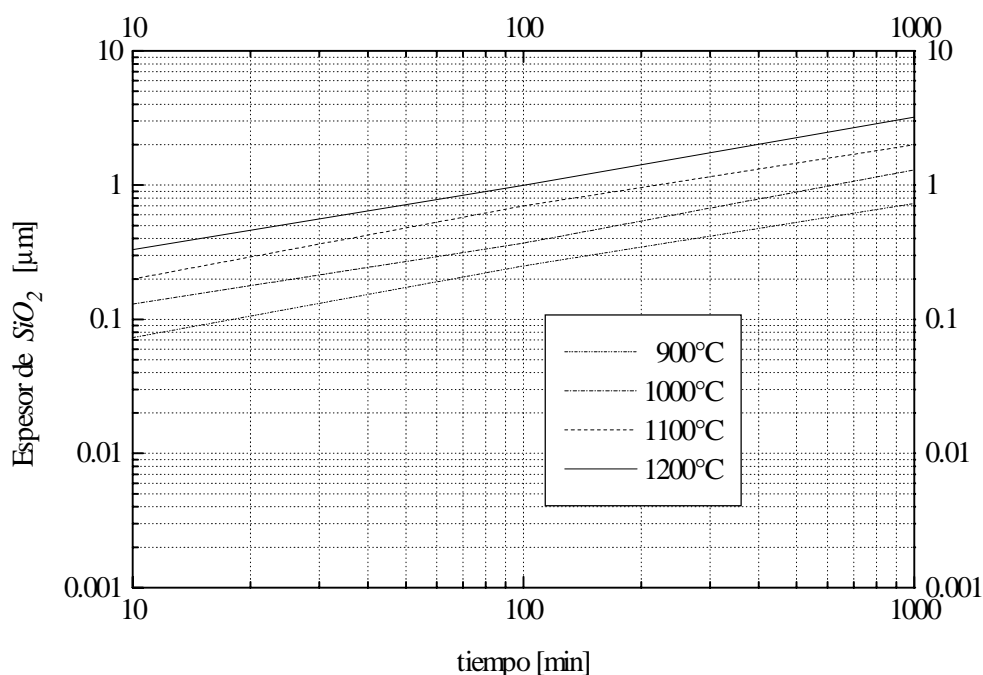


Figura 4.4 Espesor mínimo de dióxido de silicio crecido térmicamente por oxidación seca requerido para apantallar la difusión de fósforo en función del tiempo de difusión y con la temperatura de difusión como parámetro².

Para realizar la oxidación, se consideraron datos de proceso presentes en la bibliografía¹³. Las obleas ya limpias se ingresan en el horno a unos 800°C en ambiente de nitrógeno. Con una rampa de calentamiento de 10°C/min se lleva al mismo a la temperatura requerida siempre en ambiente de nitrógeno. Luego, en caso de utilizarse oxidación húmeda, se burbujea nitrógeno en agua a 95°C durante el tiempo necesario para alcanzar el espesor de óxido deseado. También es posible implementar este método introduciendo simultáneamente en el tubo del horno flujos de hidrógeno y oxígeno.

En caso de utilizarse oxidación seca, ésta se puede realizar en un ambiente oxidante dado por un flujo de oxígeno, o bien burbujeando nitrógeno en 1,1,1 tricloroetano (TCA) utilizando oxígeno como oxidante y gas de arrastre. En este último caso, el TCA se descompone produciendo *HCl*, el cual se combina con impurezas metálicas previniendo la posible contaminación de las obleas.

Finalmente, se realiza un rampa de enfriamiento para volver a los 800°C.

La oxidación húmeda presenta la ventaja de requerir menores tiempos y temperaturas para lograr el mismo espesor que con oxidación seca. Aunque se utilizó la oxidación húmeda en un principio, finalmente se optó por la seca, debido a que la contaminación del agua del burbujeador deterioraba la calidad de las obleas.

Un proceso típico de oxidación seca con TCA se lleva a cabo a 1200°C durante 2 horas, obteniéndose espesores de alrededor de 0,35µm, los cuales son suficientes para actuar como barrera para la difusión de fósforo.

El área activa del dispositivo se define por medio de la apertura de una ventana en el óxido ya crecido mediante técnicas fotolitográficas^{2,12,14}, como se verá en la siguiente sección. La remoción del óxido en la región definida por la ventana posibilita la difusión del dopante en la misma.

4.3.4 Apertura de ventanas por técnicas fotolitográficas

Los pasos necesarios para la apertura de una ventana de óxido en una oblea se observan en la figura 4.5.

El proceso comienza con el depósito de una capa de fotorresina (fig. 4.5b), la cual debe ser delgada, muy adherente, uniforme y libre de partículas y orificios¹². Se utilizó fotorresina positiva, es decir aquella que se degrada ante la exposición con luz ultravioleta.

El depósito de la película de fotorresina se realiza centrifugando las obleas en un centrifugador (*spinner*) a 4400rpm, habiendo depositado y distribuido previamente una pequeña cantidad de fotorresina (≈1ml) sobre la superficie. Este proceso da por resultado películas de aproximadamente 1µm de espesor.

La uniformidad está relacionada con la rapidez con que se alcanza la velocidad de rotación final, y la reproducibilidad depende de que la viscosidad de la fotorresina se mantenga constante^{12,14}.

Es conveniente depositar la resina inmediatamente después de la oxidación (una vez que las obleas llegaron a temperatura ambiente) con el fin de evitar que la condensación de humedad sobre la superficie deteriore la adherencia. En los casos en que no se hizo esto, las obleas fueron calentadas a unos 100°C durante 30 minutos previo al depósito.

El paso siguiente es el secado (*prebaking*), durante el cual se extrae el solvente de la fotorresina. Se realiza a 100°C durante 30 minutos.

Luego se coloca la máscara fotográfica con el patrón que se desea transferir sobre la oblea. En este caso la máscara es un negativo fotográfico con un cuadrado de 2cm de lado en el centro, el cual permite la exposición de la resina en esa zona. Dicha exposición se realiza con luz ultravioleta (UV) durante unos 90 minutos. Los largos tiempos de exposición se deben a que se utiliza un equipo no comercial de baja intensidad de UV.

El revelado (fig. 4.5d), se lleva a cabo utilizando el revelador especificado por el fabricante, típicamente diluido 1:1 con agua deionizada, durante 90 segundos. El revelador disuelve la fotorresina expuesta sin afectar las regiones no expuestas.

Le sigue al revelado un calentamiento (*postbaking*) con el fin de endurecer la resina no revelada, aumentando su resistencia al ataque químico posterior.

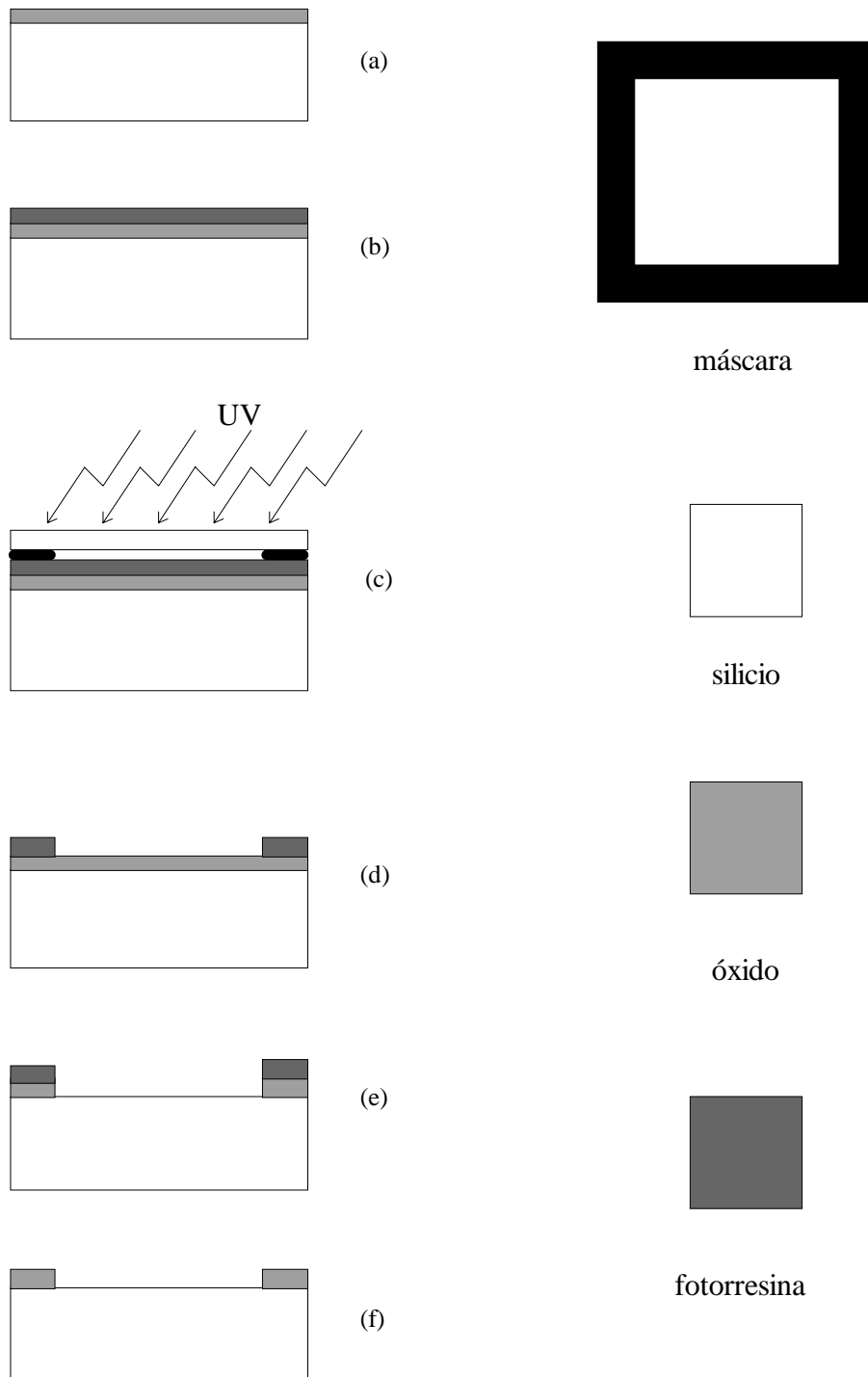


Figura 4.5 Pasos para la apertura de ventanas en SiO_2 usando fotolitografía.

Precisamente lo que sigue es el ataque químico del óxido (fig. 4.5e), el cual se realiza con una solución particular de ácido fluorhídrico denominada *buffered oxide etch* (BOE), compuesta por² 170ml de H_2O , 28ml de HF y 113g de NH_4F . Este ataque disuelve las partes de óxido expuestas por el revelado sin afectar la resina remanente y, por lo tanto, el óxido que quedó bajo la misma. Tiempos típicos de ataque para los óxidos utilizados están entre los 6 y 8 minutos.

El último paso (fig. 4.5f) consiste en la remoción de la resina no expuesta (*stripping*), que se realiza con sucesivos enjuagues de acetona seguidos de agua deionizada. Cabe aclarar que,

para garantizar la limpieza de la oblea, el paso siguiente en el proceso de elaboración debe ser una nueva limpieza orgánica.

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

4.3.5 Elaboración de junturas por difusión de dopantes

Las técnicas para la elaboración de junturas en semiconductores son básicamente la implantación iónica y la difusión a altas temperaturas (típicamente de 800 a 1000°C). La implantación iónica consiste en la introducción de los átomos del dopante por medio de un haz de iones acelerado de la impureza que interesa incorporar a la red cristalina. Luego de la implantación resulta necesario hacer un recocido a altas temperaturas para recomponer la cristalinidad, ya que ésta se ve afectada por el daño producido durante la implantación¹².

Existen diversas técnicas para la elaboración de junturas por difusión, que se diferencian entre sí por la elección de la fuente del dopante.

En la técnica conocida como *spin-on*, se deposita sobre la superficie de la oblea una pintura formada por la fuente de dopante y un óxido inerte¹² por centrifugación (de la misma manera que la fotorresina en procesos de fotolitografía), produciéndose luego la difusión en un tratamiento térmico a alta temperatura. Tiene el problema de tener escaso control de la cantidad de dopante incorporada, pero puede usarse en aquellos casos donde el control no sea crítico.

Otro método resulta de utilizar una fuente sólida. En este caso el transporte de la impureza hacia la oblea se produce en el interior del horno a través de gases de arrastre inertes (típicamente nitrógeno) ubicando la fuente junto a la oblea a difundir. Una alternativa es depositar la fuente sobre la oblea por técnicas de CVD (*chemical vapor deposition*), pero requiere un paso más de proceso.

La fuente líquida se utiliza burbujeando en ella un gas inerte que transporta el vapor de la misma en el interior del horno hacia las obleas. Más adelante se considerará este método con mayor detalle.

Finalmente, por medio de una fuente gaseosa, el dopante se introduce directamente en el horno controlando el flujo. Tiene la desventaja de que los gases dopantes son usualmente muy peligrosos.

Aunque se realizaron algunas pruebas de generación de junturas mediante implantación iónica¹⁵, se optó finalmente por el método más difundido en la elaboración de celdas solares: la difusión usando una fuente líquida de $POCl_3$.

El sistema de difusión utilizado puede verse esquemáticamente en la figura 4.6. Aunque se probaron distintos procesos de difusión^{6,7}, los resultados que se presentan en este trabajo corresponden al proceso denominado “difusión en un paso”, basado en el trabajo de P. Basore et al.⁷. En forma complementaria, nuevas variantes de estos procesos se encuentran en experimentación y serán consideradas más adelante.

A continuación, se describe brevemente el proceso utilizado.

El primer paso, como siempre que se realiza un proceso a alta temperatura, es la limpieza (orgánica e inorgánica) de las obleas según la descripción hecha en la sección 4.3.1.

Le sigue el depósito de una capa de aluminio de aproximadamente 1µm de espesor sobre una de las caras de las obleas. El aluminio es un dopante tipo p en el silicio, y se constituirá en el emisor p⁺ del dispositivo final. El método utilizado para la deposición es la evaporación en cámara de alto vacío.

Seguidamente se introducen las obleas en el horno a velocidad controlada (24cm/min) a 800°C y en ambiente de nitrógeno, dado por un flujo de 7l/min. Luego, se calienta el horno

mediante una rampa de 5°C/min hasta la temperatura de trabajo (típicamente 900°C) en ambiente de nitrógeno.

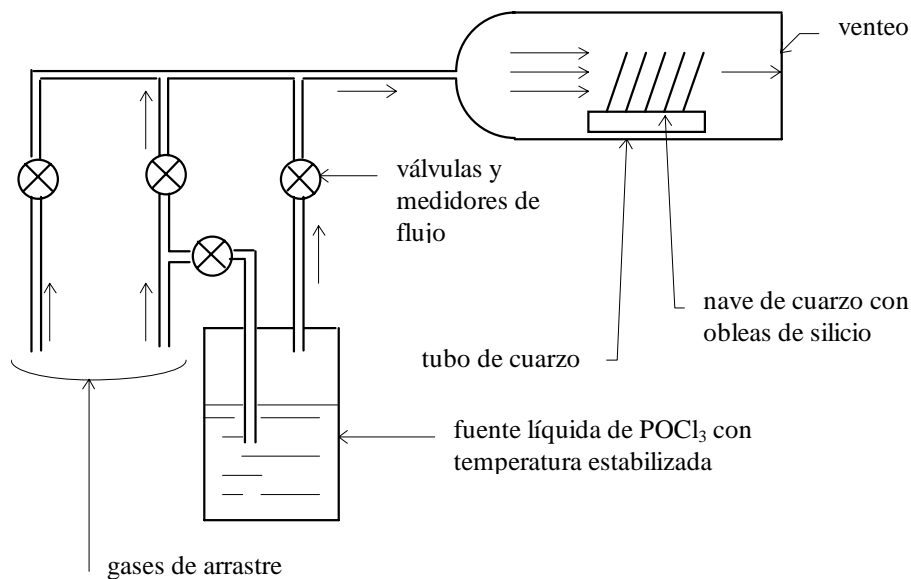
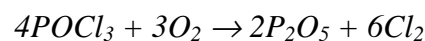


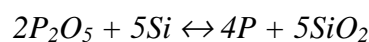
Figura 4.6 Esquema del sistema de difusión con fuente líquida de POCl₃ utilizada para la elaboración de juntas.

En el paso siguiente, conocido como *predeposición*, se burbujea un caudal de 0,8 l/min de nitrógeno a través de la fuente de POCl₃ (lo cual da una concentración de fósforo de 0,4% molar) durante 5 minutos en ambiente de oxígeno. La fuente de POCl₃ se mantiene estabilizada a una temperatura de 25°C.

El POCl₃ se descompone según la reacción:



El P₂O₅ luego reacciona con el silicio para dar



la cual dará lugar a la difusión del fósforo. El P₂O₅ junto con el SiO₂ conforma el denominado vidrio fosfosilicato, el cual limita eficientemente el ingreso de las impurezas metálicas hacia el interior de la oblea¹². En este mismo sentido, el uso de compuestos con halógenos (como lo es el POCl₃) permite reducir la contaminación metálica, dado que el halógeno liberado durante el proceso reacciona con cualquier impureza metálica presente en el flujo de gases en el interior del tubo del horno.

Luego de la predeposición se realiza un breve recocido de 5 minutos en ambiente de nitrógeno, al cual le sigue un nuevo recocido de larga duración (entre 30 minutos y 3 horas) y en ambiente de oxígeno.

Durante estos dos últimos pasos se produce la difusión simultánea de los dopantes (fósforo y aluminio) hacia el interior de la oblea. Dado que el aluminio posee un coeficiente de difusión en silicio mucho mayor que el fósforo, en el proceso de redistribución de los dopantes se evita la formación de la junta pn⁺ de la cara posterior generándose una pp⁺.

Tanto el fósforo como el aluminio favorecen la captura (*gettering*) de impurezas¹⁶, contribuyendo así al control de las mismas. Este hecho hace que la vida media de los

portadores se vea severamente influenciada por el tipo de proceso de elaboración del dispositivo¹⁶.

El recocido en ambiente de oxígeno tiene varias consecuencias. Se demostró⁷, y se verificó en las experiencias que se llevaron a cabo, que *la resistencia de capa resultante era independiente del tiempo de recocido en oxígeno*, de donde se concluye que el óxido crecido en esta etapa interfiere completamente con el ingreso adicional de fósforo hacia el silicio desde el vidrio fosfosilicato. Esto permite un preciso control de la resistencia de capa y de la cantidad de fósforo incorporado por medio de los tiempos de predeposición y de recocido en nitrógeno. El posterior recocido en ambiente de oxígeno determina únicamente la profundidad de juntura.

Por otra parte, el dióxido de silicio térmico que se forma en este último paso provee una excelente pasivación, contribuyendo al mejoramiento de las características eléctricas del dispositivo. Finalmente, este mismo óxido actúa como película dieléctrica antirreflectante, la cual, a pesar de no poseer el índice adecuado, junto con la textura aleatoria da una reflectividad global de sólo alrededor del 2%.

Cabe señalar que, como fue discutido en el capítulo 2, la utilidad del SiO_2 como capa AR está restringida al caso en que se tenga la interfaz aire-Si.

Los pasos finales del proceso de elaboración de la juntura son el enfriamiento del horno hasta 800°C mediante una rampa de 5°C/min en ambiente de nitrógeno (7l/min), y la extracción de las obleas del horno a velocidad controlada (12cm/min) en ambiente de nitrógeno (7l/min). El resumen de un proceso típico se muestra en la tabla 4.1.

Las rampas de calentamiento y enfriamiento, así como el ingreso y egreso de las obleas a velocidad controlada, tiene como fin evitar daños en la estructura cristalina debido a gradientes térmicos, evitando de esta forma el deterioro de la vida media de los portadores¹².

Tabla 4.1 Resumen del proceso típico utilizado para la elaboración de la juntura.

Paso	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo N_2 (l/min)	Flujo O_2 (l/min)	Flujo en el $POCl_3$ (l/min)
1	ingreso de las obleas	800	7	-	-
2	rampa de calentamiento	aumento lineal 5°C/min	7	-	-
3	predeposición	900	-	7	0,8 de N_2
4	recocido	900	7	-	-
5	redistribución/oxidación	900	-	7	-
6	rampa de enfriamiento	descenso lineal 5°C/min	7	-	-
7	egreso de las obleas	800	7	-	-

4.3.6 Análisis de nuevas variantes de procesos de difusión

El proceso de difusión denominado “en un paso” fue considerado en detalle en la sección anterior. Otro proceso de similares características en cuanto a su simplicidad desarrollado por A. Cuevas fue citado anteriormente⁶ y, por razones que se verán en seguida, se denominará “en dos pasos”.

El proceso en dos pasos puede resumirse en la siguiente secuencia:

- Saturación del horno con P previa al proceso

- Predeposición en una boca del horno
- Evaporación de *Al* sobre una de las caras
- Redistribución (*drive-in*) en ambiente de N_2 en otra de las bocas del horno.

Este proceso se diferencia del proceso en un paso esencialmente porque:

(i) Requiere una saturación previa del tubo del horno con fósforo para obtener una buena repetibilidad y homogeneidad en las características de la región n^+ . Esto se debe a que se utiliza una concentración de fósforo muy pequeña (0,05% molar⁶ contra 0,4% molar en el proceso de un paso⁷) en la predeposición, lo que hace cobrar importancia a fuentes secundarias como las paredes del tubo.

(ii) La evaporación de aluminio se realiza luego de la predeposición de fósforo.

(iii) La redistribución de dopantes se realiza en atmósfera de *nitrógeno* en *otro* tubo del horno.

El análisis que sigue se realiza desde la óptica de la necesidad de disponer de procesos sencillos, aptos para elaborar dispositivos eficientes y para su utilización en laboratorios con escasos recursos de infraestructura.

Las ventajas y desventajas de ambos procesos se resumen en la tabla 4.2, donde la comparación se hace entre dichos procesos y respecto de aquéllos que no usen *Al* como dopante. Cabe destacar que, aunque el riesgo de contaminación existe en cada uno de los pasos de los procesos, se puntualizaron aquéllos que implican la manipulación de las obleas, entendiéndose que ésta representa un riesgo mayor.

Tabla 4.2 Comparación entre los procesos de difusión de uno y dos pasos.

	Proceso de dos pasos ⁵	Proceso de un paso ⁶
Ventajas	No requiere procesos de oxidación adicionales para apantallar la difusión de dopantes de distinto tipo	No requiere procesos de oxidación adicionales para apantallar la difusión de dopantes de distinto tipo
	Bajo gasto de dopante	Repetibilidad y homogeneidad en la resistencia de capa
	Efecto de <i>gettering</i> del <i>Al</i>	Crecimiento de una capa AR de SiO_2 durante el proceso
		Efecto de <i>gettering</i> del <i>Al</i> Menor gasto de energía
Desventajas	Riesgo de contaminación de las obleas en el cambio de boca	Riesgo de contaminación de las obleas en la evaporación de <i>Al</i>
	Riesgo de contaminación de las obleas en la evaporación de <i>Al</i>	
	Requerimiento de saturación previa del horno con <i>P</i>	Si se usa capa AR diferente a SiO_2 , se debe eliminar el óxido crecido, pero dejando la pasivación
	Tiempos de procesos largos, lo cual implica mayor gasto de energía y de gases	

En base a estos procesos se propusieron nuevas variantes¹⁷ con el fin de conservar las ventajas de ambos. Aunque resalta la simplicidad del proceso en un paso, la idea de las

variantes propuestas es superar la limitación que impone este proceso por el uso de SiO_2 como capa AR, impidiendo la implementación directa de otros materiales con mayor eficiencia desde el punto de vista del control de la reflectividad.

Una de estas variantes fue denominada “proceso de dos pasos mixto”, y consiste básicamente en un proceso de dos pasos con las siguientes modificaciones: (i) el aluminio se evapora previamente a la predeposición (lo cual evita el paso más riesgoso en lo que a contaminación se refiere); (ii) se utiliza un mayor caudal de burbujeo en el $POCl_3$ (el del proceso en un paso), de modo de hacer innecesaria la saturación previa del horno. El *drive-in* puede realizarse tanto en nitrógeno como en oxígeno, según la técnica AR que se utilice.

Tabla 4.3 Resumen del proceso en dos pasos mixto típico.

Paso	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo de N_2 (l/min)	Flujo de O_2 (l/min)	Flujo en el $POCl_3$ (l/min)
1	ingreso de las obleas	7	800	7	-
2	rampa de calentamiento	20	aumento lineal 5°C/min	7	-
3	predeposición	5	900	-	7
5	rampa de enfriamiento	20	descenso lineal 5°C/min	7	-
6	recocido	5	900	7	-
7	egreso de las obleas	7	800	7	-
8	ingreso de las obleas (en otra boca)	7	800	7	-
9	rampa de calentamiento	20	aumento lineal 5°C/min	7	-
10	redistribución (<i>drive-in</i>)	120	900	-	7
11	rampa de enfriamiento	20	descenso lineal 5°C/min	7	-
12	egreso de las obleas	7	800	7	-

Tabla 4.4 Resumen del proceso en un paso con *drive-in* en N_2 típico.

Paso	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo de N_2 (l/min)	Flujo de O_2 (l/min)	Flujo en el $POCl_3$ (l/min)
1	ingreso de las obleas	7	800	0,5	-
2	rampa de calentamiento	20	aumento lineal 5°C/min	0,5	-
3	oxidación previa			7	
4	predeposición	3	900	-	7
5	recocido	2	900	7	-
6	recocido/oxidación	5	900	-	7
7	rampa de calentamiento	15	aumento lineal 10°C/min	7	-
8	redistribución (<i>drive-in</i>)	30	1050	7	-
9	rampa de enfriamiento	80	descenso lineal 3°C/min	7	-
10	egreso de las obleas	7	800	7	-

La segunda variante es el “proceso en un paso con *drive-in* en nitrógeno”. Esta variante se basa en el proceso en un paso. Se disminuyen el caudal y el tiempo de burbujeo en el $POCl_3$ con el fin de controlar la cantidad de dopante que ingresa en la oblea (control necesario, ya que se utiliza nitrógeno en el *drive-in* el cual no bloquea la difusión de dopante proveniente de fuentes secundarias), pero no tanto como para requerir la saturación previa del horno. Además se realiza una breve oxidación *previa* a la predeposición para asegurar un mayor control. El *drive-in* se realiza en ambiente de nitrógeno con el fin de permitir el uso de películas dieléctricas adecuadas como AR, y a una mayor temperatura que la predeposición, lo cual permite reducir el tiempo de proceso para una misma profundidad de juntura. En las tablas 4.3 y 4.4 pueden verse los pasos de procesos típicos utilizando las variantes propuestas.

Las junturas obtenidas fueron caracterizadas por la medición de la resistencia de capa. Se realizaron numerosas experiencias de las cuales, en la tabla 4.5, se muestran algunos resultados obtenidos a modo de ejemplo, particularmente los que dieron lugar a resistencias de capa similares y aptas para la elaboración de celdas con eficiencias razonablemente elevadas.

Tabla 4.5. Resistencias de capa obtenidas en los distintos procesos de difusión.

Tipo de proceso	Predeposición			<i>Drive-in</i>		Resistencia de capa [$\Omega/$]
	Temp. [$^{\circ}C$]	Tiempo [min]	Caudal de N_2 por el $POCl_3$ [cm^3/min]	Temp. [$^{\circ}C$]	Tiempo [min]	
Dos pasos: <i>drive-in</i> en O_2	860	5	100	1050	180	$\cong 40$
Un paso: <i>drive-in</i> en O_2	900	5	800	900	30	$\cong 40$
Un paso: <i>drive-in</i> en N_2	870	5	400	1050	30	$\cong 55$
Dos pasos: <i>drive-in</i> en N_2	900	5	800	900	120	$\cong 60$

En la sección 4.4.3 se presentan los valores del espesor de SiO_2 característico de las obleas difundidas con estos procesos.

4.3.7 Depósito de contactos

Los contactos metálicos en una celda solar deben reunir las siguientes características: ser óhmicos, tener baja resistencia de contacto con el sustrato, y producir la menor pérdida por disipación posible debido a su resistencia serie.

En este trabajo, los contactos se depositaron por evaporación en cámara de vacío ($\sim 10^{-5}$ torr) de distintos metales por medio del calentamiento por efecto Joule de naves adecuadas para cada metal.

Los contactos utilizados están formados por el depósito de tres capas sucesivas de titanio, paladio y plata, los cuales son los habitualmente usados en celdas solares de silicio cristalino¹. La primer capa depositada es de titanio, debido a su buena adherencia al silicio, en tanto que para la superior se utilizó plata, por su baja resistencia y buena soldabilidad. Entre ambas se depositó una capa de paladio, la cual previene reacciones no convenientes entre el titanio y la plata en presencia de humedad¹.

Habitualmente el contacto frontal tiene forma de grilla, según fue descripto con anterioridad, y el posterior es completo. Los espesores de metal evaporado fueron aproximadamente 40nm de titanio, 20nm de paladio y 40nm de plata. Se deposita una cantidad de plata pequeña para facilitar la definición de la geometría de la grilla de contactos como se verá seguidamente. La definición de la geometría de la grilla se obtiene utilizando

una máscara de fotorresina impresa por fotolitografía, mediante una técnica conocida con el nombre de *lift-off*¹².

La impresión de la máscara de fotorresina se realiza en forma análoga a la utilizada en la apertura de ventanas de óxido en la sección 4.3.4, salvo que la máscara, en lugar de ser una ventana, contiene el diseño de la grilla de contactos. Luego del revelado se obtiene el patrón de la grilla de manera tal que la resina cubre aquellas regiones donde no se va a depositar metal, según se puede ver en la figura 4.7. Acto seguido, se elimina el SiO_2 de la zona donde se depositará la metalización con un ataque de BOE, e inmediatamente se evaporan en alto vacío las películas metálicas sobre la oblea completa, tanto sobre las zonas protegidas por la resina como en aquellas donde el silicio quedó expuesto luego del revelado y el ataque con BOE. Finalmente, la resina es removida utilizando acetona y, eventualmente, con ayuda mecánica a través de ultrasonido. El metal depositado sobre la resina es entonces desprendido de la superficie del sustrato permaneciendo sobre el mismo el patrón de la grilla oportunamente definido en el proceso de impresión.

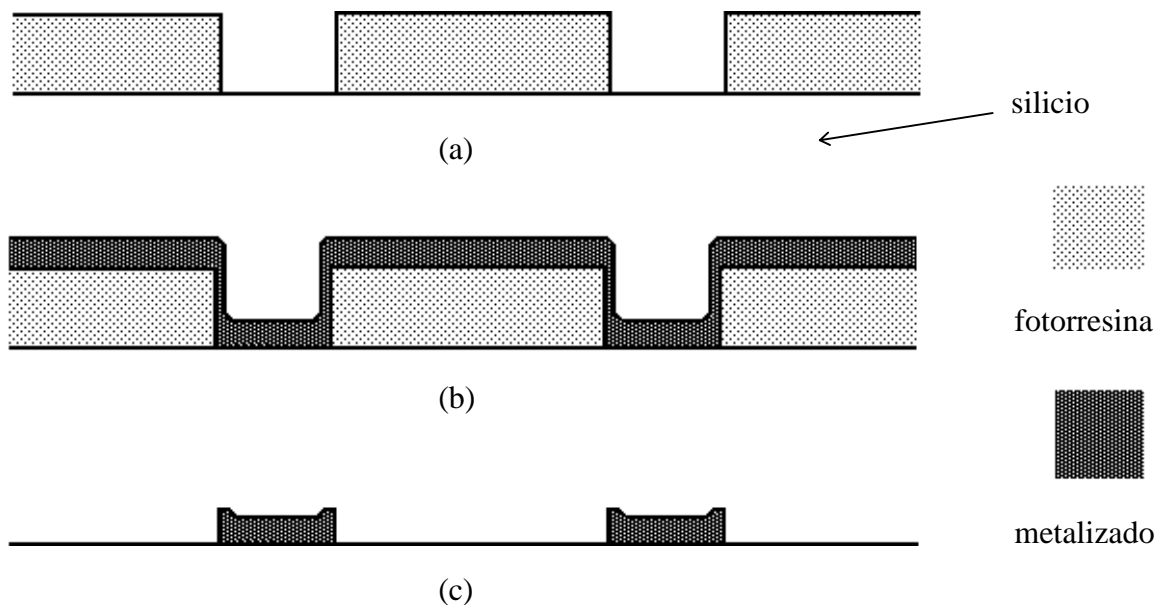


Figura 4.7 Proceso *lift-off* para el depósito de contactos metálicos.

El espesor del depósito de fotorresina es del orden de $1\mu m$, mientras que el de las películas metálicas es de alrededor de $0,1\mu m$, lo cual facilita el corte y extracción de las zonas no deseadas sin rotura del depósito metálico.

Una vez finalizado el proceso de *lift-off*, se realizan varios enjuagues con acetona y agua deionizada, procediéndose luego con un proceso térmico de sinterizado del depósito metálico, con el fin de mejorar la adherencia, reducir la resistencia de contacto entre el metal y el semiconductor, y disminuir la resistividad del metalizado. El proceso se realiza durante 20 minutos en ambiente del denominado *forming gas*, constituido por 96% de nitrógeno y 4% de hidrógeno.

4.3.8 Engrosamiento de los contactos

Si bien el delgado espesor depositado en la metalización favorece el corte en el proceso de *lift-off*, introduce una importante componente de resistencia serie, favoreciendo la disipación

óhmica en los contactos. Para evitar este efecto no deseado, el depósito metálico se engrosa por medio de un proceso de electrodeposición de plata sobre el mismo¹⁸.

El baño de plateado utilizado está constituido por una mezcla de $KAg(CN)_2$ (50g/l), KCN (40g/l) y K_2CO_3 (45g/l), en el cual se encuentran sumergidas las celdas que funcionan como cátodo, mientras que el ánodo está formado por un electrodo de plata que se disuelve durante el proceso de electrodeposición.

El baño se lleva a cabo a temperatura ambiente, con una densidad de corriente de alrededor de 15mA/cm^2 durante unos 45 minutos, obteniéndose depósitos de aproximadamente $8\ \mu\text{m}$ sobre los contactos frontal y posterior de las celdas.

4.3.9 Tratamientos antirreflectantes

En las celdas elaboradas se utilizó una combinación de textura superficial aleatoria y película dieléctrica AR. La textura fue realizada de acuerdo con el proceso visto en la sección 4.3.2 luego de la apertura de la ventana de óxido, actuando esta última como máscara para el ataque químico. Como capa dieléctrica se utilizó el dióxido de silicio crecido durante el proceso de elaboración de la juntura. En la sección siguiente se realiza un análisis detallado de la técnica AR.

A fines comparativos se elaboraron en la misma tanda celdas sin textura superficial, las cuales, en consecuencia, sólo poseen la capa de SiO_2 como AR.

4.4 Optimización del espesor de SiO_2 sobre superficies texturadas

4.4.1 Introducción

En el capítulo 2 fue considerado el problema de la optimización de capas dieléctricas, como el SiO_2 , sobre superficies planas. El hecho de tener una superficie texturada plantea un problema diferente, el cual fue abordado en el capítulo 3.

A los efectos de evaluar el problema de una superficie de silicio texturada en forma aleatoria sobre la cual se crece una capa de SiO_2 , se considerará el siguiente modelo simplificado, el cual es corrientemente utilizado en la literatura^{19,20}. La superficie se considera texturada en forma periódica y con simetría de traslación (el tipo de estructura vista en el capítulo 3); se usa la aproximación de la óptica geométrica, de tal forma que la luz, para incidencia normal, incide en una de las dos caras (A) con un ángulo de $54,74^\circ$ y su reflexión lo hace en la otra cara (B) con un ángulo de $15,80^\circ$. La luz incidente se supone con polarización natural y los planos de incidencia idénticos, de manera que la reflectancia estará dada por²⁰:

$$R = (R_{AS}R_{BS} + R_{AP}R_{BP}) / 2 \quad (4.1)$$

donde los subíndices s y p representan las componentes TE y TM respectivamente.

La reflectancia en cada una de las caras se calcula según el formalismo visto en el capítulo 2, para el caso de una capa de SiO_2 sobre silicio.

El modelo utilizado tiene hipótesis fuertes que no verifica la situación real. En primer lugar no considera efectos de interferencia los cuales, según se estudió en el capítulo 3, pueden tener influencia para el cálculo preciso de la reflectividad. Además, sólo tiene en

cuenta la doble reflexión, y supone una estructura bidimensional y periódica. Sin embargo, como se verá a continuación, se muestra útil en la estimación aproximada de un espesor apropiado de SiO_2 y reproduce, en forma bastante aproximada, las curvas experimentales de reflectancia espectral (ver sección 4.4.3).

4.4.2 Simulación de dispositivos con textura+ SiO_2 como AR.

Con el objeto de optimizar el espesor de SiO_2 para una celda con la cara frontal texturada, se utilizó el programa de simulación de dispositivos PC-1D²¹ para calcular la corriente de cortocircuito y la eficiencia de celdas con distintos espesores. En la simulación se utilizaron parámetros típicos, de la misma manera que en la sección 2.3.2 del capítulo 2.

El PC-1D permite ingresar la reflectividad en función de la longitud de onda desde un archivo, de forma tal que se considera la luz que efectivamente ingresa al dispositivo. Los datos de reflectividad vs. longitud de onda provienen de cálculos realizados utilizando el modelo descrito en 4.4.1.

Así, puede evaluarse el desempeño de una celda solar con su superficie frontal texturada y capas de SiO_2 de distintos espesores crecidas sobre la misma. Los resultados de la simulación pueden verse en la figura 4.8.

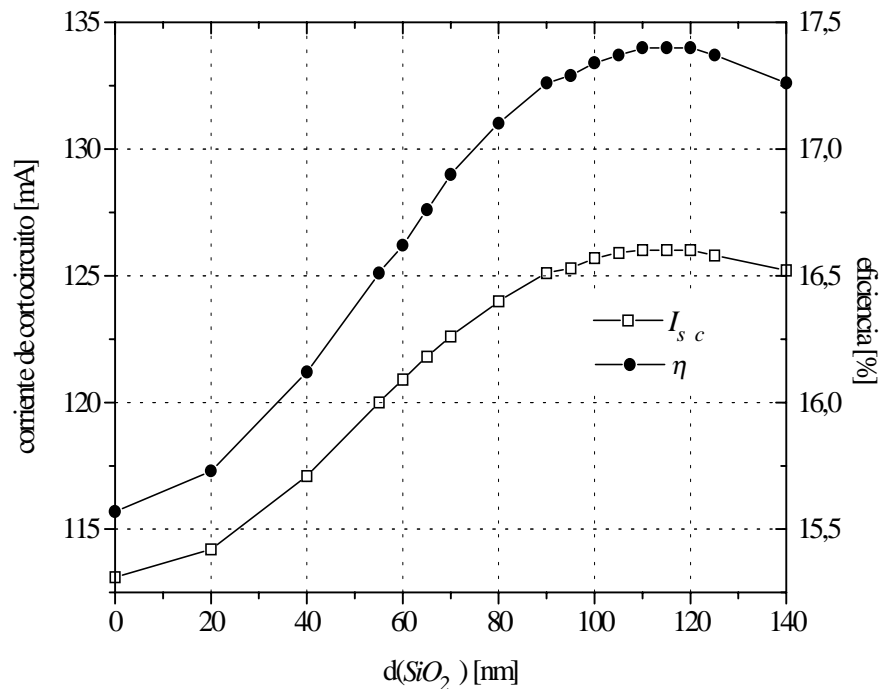


Figura 4.8 Corriente de cortocircuito y eficiencia de una celda solar de $3,5\text{ cm}^2$ de área efectiva calculadas para distintos espesores de SiO_2 crecido sobre la superficie frontal texturada.

Puede observarse que la variación, tanto de la corriente de cortocircuito como de la eficiencia, es muy suave: con una mínima disminución (menor que el 0,5%) respecto de sus valores máximos, el espesor de SiO_2 puede variar entre 100 y 125 nm. El valor óptimo se encuentra entre 110 y 120 nm. Cabe aclarar que las curvas de la figura 4.8 deben considerarse en forma cualitativa, dado que una simulación precisa de un dispositivo específico requeriría

la medición de los parámetros electrónicos sobre el mismo. Sin embargo, tal cual lo visto en el capítulo 2, los valores óptimos de los espesores son muy débilmente dependientes de las características del dispositivo, no así en cambio los valores absolutos de I_{sc} y η .

4.4.3 Medición de espesores de SiO_2

La medición del espesor de SiO_2 crecido se realiza en forma indirecta a partir de la curva experimental de la reflectividad en función de la longitud de onda. Para ello, en la curva teórica dada por una capa de SiO_2 sobre silicio, se ajusta numéricamente el espesor de SiO_2 hasta que la diferencia entre las curvas experimental y teórica sea mínima.

Utilizando obleas testigo planas y texturadas, se realizaron varias experiencias de difusión para determinar las condiciones experimentales que dieran por resultado el espesor de SiO_2 adecuado. En dichas experiencias se mantuvieron las condiciones dadas en la tabla 4.1, pero variando el tiempo del *drive-in* en oxígeno.

Dado que la velocidad de crecimiento térmico del SiO_2 depende de la orientación cristalina (es mayor en $Si \langle 111 \rangle$ que en $Si \langle 100 \rangle$), y que al realizar la textura superficial de las obleas $\langle 100 \rangle$ quedan expuestos los planos $\langle 111 \rangle$, se utilizaron testigos planos con esta última orientación para obtener valores realistas del espesor de SiO_2 . A fines comparativos se incluyeron también testigos $\langle 100 \rangle$.

Se midió la reflectividad global en función de la longitud de onda en los testigos planos y texturados. En la tabla 4.6 se muestran los valores de los espesores de SiO_2 producto del ajuste numérico.

Tabla 4.6 Espesores de SiO_2 medidos para distintos tiempos de *drive-in*

Tiempo de <i>drive-in</i> [h]	d(SiO_2) [nm]	
	$Si \langle 100 \rangle$	$Si \langle 111 \rangle$
0	25	-
0,5	55	63
2	91	102
3	100	110

La curva experimental obtenida para los testigos texturados, además de caracterizar la técnica AR, permite evaluar el espesor de SiO_2 crecido comparando dicha curva con la obtenida por medio del modelo descrito en 4.4.1, explorándose al mismo tiempo la validez de dicho modelo. Las figuras 4.9 y 4.10 muestran ejemplos correspondientes a un tiempo de *drive-in* de 30 minutos y 3 horas respectivamente, donde puede observarse que las curvas teóricas, aunque no en forma perfecta, aproximan bastante bien a la curva experimental, estando las diferencias asociadas a las fuertes hipótesis realizadas en el modelo. A modo de referencia, se incluyen en dichas figuras las curvas experimental y teórica de reflectividad correspondiente a los testigos $\langle 111 \rangle$ no texturados.

El valor del espesor de SiO_2 estimado de esta manera para un *drive-in* de 3 horas, resulta entre 100 y 110 nm, en buena correspondencia con el medido sobre un testigo plano $\langle 111 \rangle$ (110 nm) que sufrió el mismo proceso. Además, este valor corresponde en una buena aproximación al óptimo encontrado en 4.4.2.

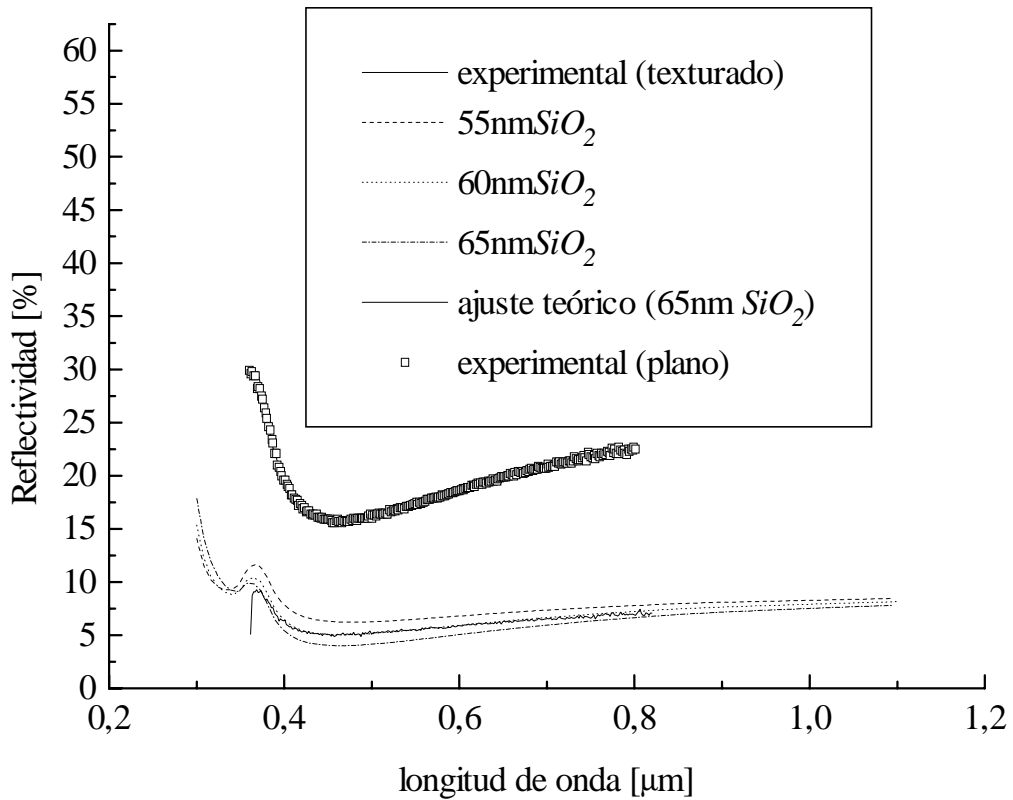


Figura 4.9 Reflectividad en función de la longitud de onda medida para un proceso con drive-in de 0,5hs, y curvas teóricas para distintos espesores de SiO_2 . Se muestran también la reflectividad medida y el correspondiente ajuste teórico para un testigo plano $\langle 111 \rangle$ que sufrió el mismo proceso.

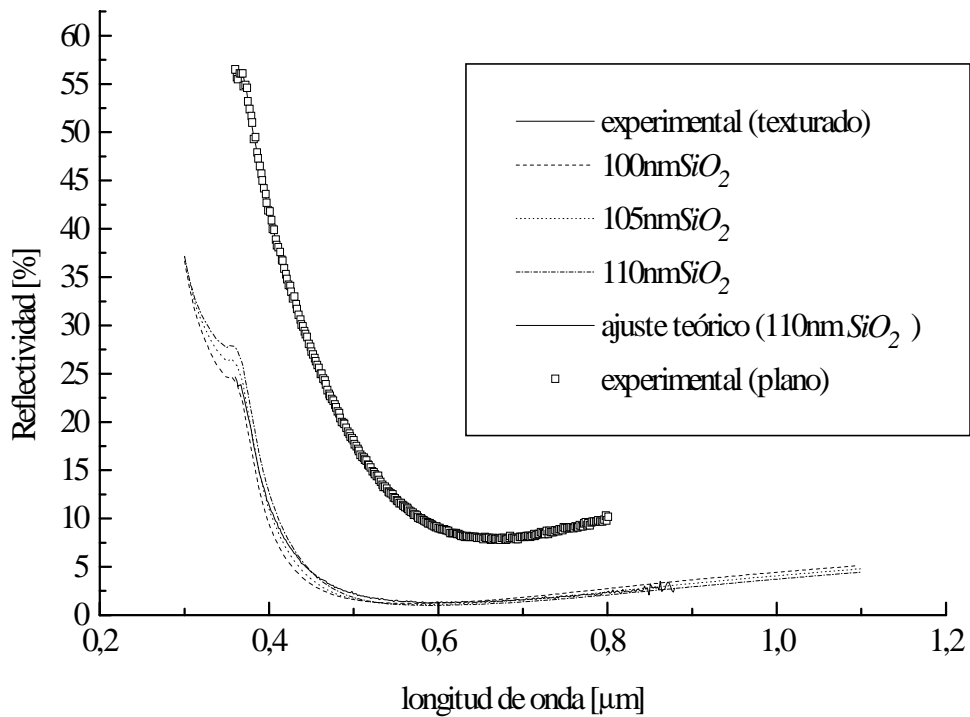


Figura 4.10 Caso similar al de la figura 4.9 para un drive-in de 3hs.

Teniendo en cuenta el interés de definir procesos de difusión que conduzcan a obleas con espesores de SiO_2 compatibles con multicapas AR más eficientes, se determinaron los espesores asociados a los distintos procesos discutidos en la sección 4.3.6. Por un lado, se midió el espesor de SiO_2 resultante del proceso de un paso pero sin el paso de *drive-in*, es decir del óxido producido durante la predeposición, a fin de evaluar el mínimo espesor que crece en el tipo de proceso utilizado. Por otra parte, también se hicieron mediciones utilizando los procesos alternativos presentados en 4.3.6. La tabla 4.7 muestra los resultados obtenidos. El proceso en dos pasos mixto no fue incluido pues posee el mismo paso de predeposición que el proceso en un paso y, por lo tanto, se espera tenga el mismo espesor de SiO_2 .

Tabla 4.7 Espesores de SiO_2 mínimos medidos para distintos procesos

Proceso	$d(SiO_2)$ [nm]
<i>dos pasos</i>	17
<i>un paso</i>	25
<i>un paso con DI en N_2</i>	27

La tabla 4.7 muestra que, desde el punto de vista de las multicapas dieléctricas como tratamiento AR, los valores de $d(SiO_2)$ obtenidos con todos los procesos se encuentran cerca del límite de tolerancia para una única capa AR establecido en la sección 2.3.2 del capítulo 2, mientras que no es posible utilizar una bicapa sin una pérdida en la corriente de cortocircuito del dispositivo que supere el 1% del máximo obtenible. Cabe aclarar que el error estimado para la medición de espesores de óxido delgados como los que se muestran en la tabla 4.7, donde la variación de la curva de la reflectividad espectral es sumamente suave, es de aproximadamente el 15%.

4.5 Caracterización eléctrica de celdas solares

La caracterización eléctrica de las celdas se realiza por medio de la medición de la curva I-V del dispositivo terminado. Dicha curva es de fundamental importancia para la evaluación del proceso de elaboración, así como de las posibilidades de interconexión en un panel fotovoltaico. De ella se extraen datos relevantes que caracterizan al dispositivo, como el punto de máxima potencia, la tensión de circuito abierto, la corriente de cortocircuito y la eficiencia de conversión. Además, por medio de un ajuste numérico, se obtienen los parámetros del circuito equivalente, como ser las resistencias serie y paralelo, y las características del diodo.

La medición de la curva I-V fue realizada en condiciones de iluminación y temperatura constantes, midiendo tensión y corriente con la técnica de cuatro puntas. Se utilizó un sistema de adquisición de datos con un programa especialmente desarrollado en el Grupo Energía Solar. La adquisición dura alrededor de 1 segundo, obteniéndose unos 300 pares de datos de corriente y tensión.

La particular forma de la curva hace necesario que la adquisición de los datos no sea lineal. El barrido debe hacerse de manera tal que se adquiera una densidad de puntos mayor en el sector donde la curva tiene una variación más rápida, es decir en las cercanías de V_{oc} .

Por otra parte, resulta conveniente contar con un simulador solar, es decir con una fuente de iluminación que simule el espectro solar y que permita tener independencia de las condiciones meteorológicas para realizar las mediciones.

Se utilizó un simulador compuesto por tres lámparas halógenas con filamento de tungsteno y reflector dicróico de 24V y 250W, alimentadas por una fuente de tensión continua

estabilizada. De acuerdo con la norma ASTM E 297²², y en base a mediciones espectrales de las lámparas utilizadas²³, este simulador constituye un sol artificial clase C.

La distancia entre el plano de la celda a medir y las lámparas se determina de manera tal que la irradiancia sobre la celda sea normalizada a $100\text{mW}/\text{cm}^2$, lo cual se realiza a través de una celda de referencia comercial.

Finalmente, los datos de corriente vs. tensión obtenidos se ajustan numéricamente, resultando de dicho ajuste los parámetros característicos de la curva I-V y del circuito equivalente. El método de ajuste empleado²⁴ utiliza parámetros de entrada para generar una curva teórica que luego modifica iterativamente, de forma tal que minimiza el área comprendida entre las curvas experimental y teórica.

4.5.1 Caracterización de las celdas elaboradas

Se presentan a continuación resultados correspondientes a la caracterización eléctrica de las mejores celdas solares elaboradas.

Para la elaboración de las celdas se utilizaron obleas tipo Czochralski de origen comercial (fabricante: Heliodinámica, Brasil) dopadas con boro, de una resistividad aproximada de $1\Omega\text{cm}$. El proceso de fabricación utilizado fue el detallado en las secciones 4.3.1 a 4.3.8, con un *drive-in* en ambiente de O_2 de 30 minutos. Según fue puntualizado en 4.3.9, se elaboraron celdas con y sin textura superficial en la misma tanda (*batch*) con el fin de comparar las características de los dispositivos con distintos tratamientos AR.

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas I-V experimentales de dos celdas elaboradas con y sin textura superficial respectivamente, así como el resultado del ajuste teórico.

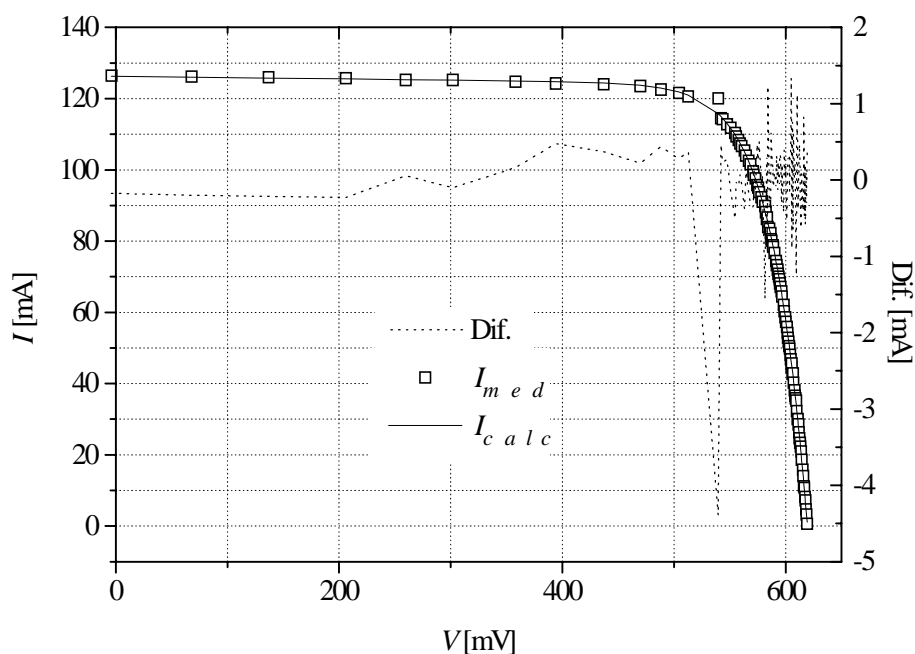


Figura 4.11 Curva I-V de una celda solar con textura superficial y capa AR de SiO_2 elaborada según la descripción dada en el texto. Se muestran los valores medidos y calculados según el ajuste. La diferencia es la resta entre ambos.

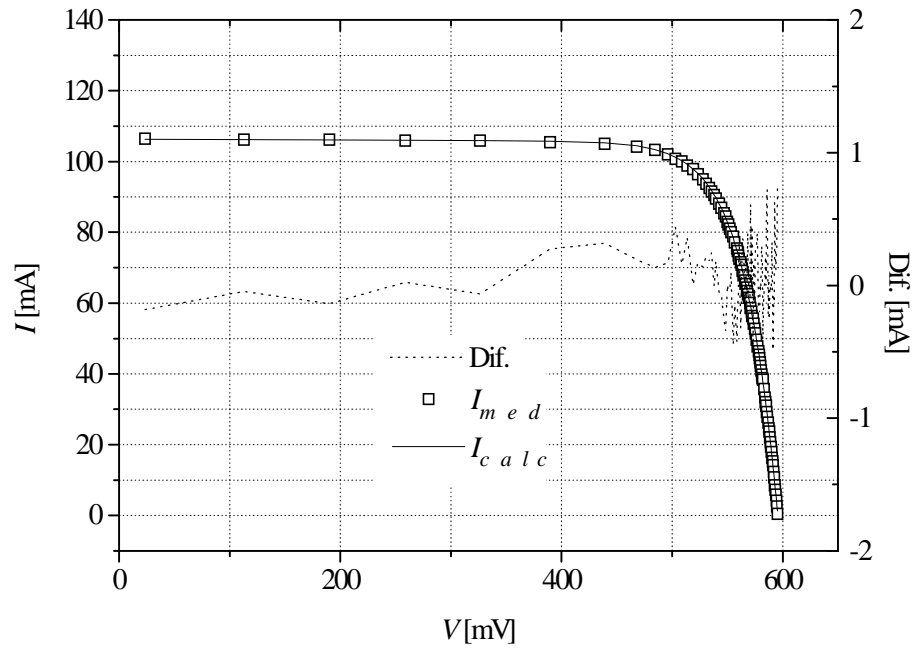


Figura 4.12 Curva I-V de una celda solar con capa AR de SiO₂ elaborada en la misma tanda que la celda correspondiente a la curva de la figura 4.9. En este caso no se utilizó textura superficial.

Los resultados de los ajustes teóricos correspondientes a las curvas de las figuras 4.11 y 4.12 se muestran a continuación.

Celda	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	a (factor de idealidad)	R_s [Ω]	R_p [KΩ]	FF	η [%]
t3 (fig.4.8)	617	35,2	1,1	0,02	0,3	0,80	17,4
4 (fig.4.9)	596	29,4	1,1	0,02	0,8	0,80	14,1

En la tabla 4.8 se pueden ver los resultados de la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas en la tanda correspondiente a los ejemplos mostrados antes. Se muestran la corriente de cortocircuito J_{sc} , la tensión de circuito abierto V_{oc} , el factor de forma FF y la eficiencia η . También se consideran valores medios de los parámetros a fines comparativos. Para el cálculo de la eficiencia se considera el área activa del dispositivo, es decir el área definida por la ventana de óxido.

Tabla 4.8 Resultado de la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas.

Celda		V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
sin textura	1	597	29,3	0,75	13,1
	2	585	30,6	0,66	11,7
	3	599	29,1	0,80	13,9
	4	596	29,4	0,80	14,1
Promedio (sin tex.)		594	29,6	0,75	13,2
con textura	1	588	34,8	0,72	14,8
	2	598	35,7	0,72	15,3
	3	617	35,2	0,80	17,4
Promedio (con tex.)		601	35,2	0,75	15,8

De la comparación de los datos del ajuste entre las celdas elaboradas con y sin textura superficial, resulta un notable incremento de la corriente de cortocircuito en el caso de las celdas con textura, producto de la mayor capacidad de absorción de la radiación incidente cuando se utiliza esta técnica AR.

Se observa también dispersión en los valores hallados, la cual podría ser asociada a factores aleatorios relacionados con la carencia de un área limpia apropiada para la elaboración de dispositivos, la falta de agua deionizada corriente, etc.. También se menciona en la literatura²⁵ la falta de reproducibilidad en las características eléctricas de celdas solares que utilizan aluminio para generar la juntura pp⁺.

4.6 Caracterización electrónica de celdas solares

4.6.1 Dos métodos sencillos para la determinación de la longitud de difusión y la vida media de portadores minoritarios

Para la caracterización de los dispositivos se consideraron dos métodos especialmente desarrollados en el Grupo Energía Solar que permiten medir la longitud de difusión^{26,27} en un caso, y el tiempo de vida de los portadores minoritarios de la base²⁸, en el otro. Ambos parámetros están íntimamente relacionados a través del coeficiente de difusión según se vio en 1.4.2.

Los métodos desarrollados determinan los parámetros sobre el dispositivo final. Dado que el proceso de fabricación del dispositivo posee una fuerte influencia sobre las características electrónicas de los mismos¹⁶, los métodos en cuestión proveen una caracterización realista.

La determinación de la longitud de difusión se basa en la dependencia de la corriente de cortocircuito con el espesor del dispositivo cuando el mismo es iluminado desde la cara posterior.

Bajo ciertas condiciones, como ser espesores d entre 200 y 500 μm y longitudes de onda menores que 800nm, se demuestra que existe una relación lineal entre el logaritmo de la corriente de cortocircuito y el espesor con pendiente igual a $-1/L_d$, aún para valores de L_d cercanos a los espesores considerados²⁶. De esta forma puede determinarse L_d a partir de la pendiente de $\ln(J_{sc})$ vs. d .

Para valores de longitud de difusión mayores, la relación deja de ser lineal y empieza a pesar un parámetro adimensional (β) relacionado con la velocidad de recombinación superficial. Teniendo una cantidad de puntos de $\ln(J_{sc})$ vs. d bien determinados, pueden extraerse los valores de L_d y β por medio de un ajuste numérico.

La idea del método es la siguiente: para las longitudes de onda consideradas, los portadores se generan básicamente en una región muy cercana a la superficie posterior, es decir en posiciones $x \ll d$, de manera tal que la cantidad de portadores que llegan a la juntura tendrá una relación directa con la longitud de difusión.

El método de medición de la vida media τ está basado en el decaimiento de la tensión de circuito abierto (*open circuit voltage decay*; OCVD). Aunque este decaimiento depende de varios parámetros, entre ellos τ , y su interpretación no es sencilla, la introducción de una polarización dada por una iluminación de intensidad constante la simplifica considerablemente²⁸. Al introducir una luz pulsada como perturbación que se apaga a $t = 0$, se produce un decaimiento típicamente exponencial con una constante de tiempo relacionada de tal manera con la tensión de polarización V_b (dada por la iluminación continua) y con τ , que para grandes valores de V_b tiende a τ ²⁸.

Simulaciones numéricas realizadas mostraron que el tiempo de vida obtenido está acoplado con la velocidad de recombinación superficial de la cara posterior S_r , de tal forma que para bajas velocidades (típicamente 100cm/s, valor correspondiente a una superficie pasivada), el τ obtenido tiende a la vida media de la base τ_p , mientras que para valores grandes de S_r ($\sim 10^6$ cm/s) se obtiene un τ menor que podría denominarse “efectivo”²⁸. Este acoplamiento dependerá de la relación entre la longitud de difusión y el espesor de la celda considerada.

4.6.2 Medición de vida media sobre las celdas elaboradas

Para la caracterización electrónica de las celdas solares elaboradas, se optó por la medición del tiempo de vida de los portadores minoritarios por ser más sencilla su implementación experimental.

En la disposición experimental utilizada, la excitación continua es provista por una lámpara de tungsteno con reflector dicróico de 50W, y la pulsada por un conjunto de *LEDs* de *GaAs* de alta eficiencia que emiten a una longitud de onda de 630nm. La lámpara dicróica es conectada a una fuente de tensión continua, mientras que el conjunto de *LEDs* es alimentado por un generador de pulsos. La fuente de tensión continua es variable, de manera que es posible obtener distintos valores de la tensión de polarización V_b de la celda.

Los decaimientos se observan en un osciloscopio para distintos valores de V_b . Ajustando la curva por una exponencial se obtienen las constantes de tiempo τ_b para cada V_b . Luego, el valor asintótico de τ_b como función de V_b dará la estimación de τ_p .

En la figura 4.12 se muestran ejemplos, ambos correspondientes a celdas texturadas, de las mediciones realizadas. Se puede ver la tendencia asintótica de los valores de τ_b , a partir de la cual se pueden estimar los valores de τ_p , resultando de aproximadamente $9\mu s$ para la celda 3 y $5\mu s$ para la celda 2. Estos resultados son consistentes con el hecho que a la celda con mejores características eléctricas corresponde un mayor tiempo de vida de los portadores minoritarios.

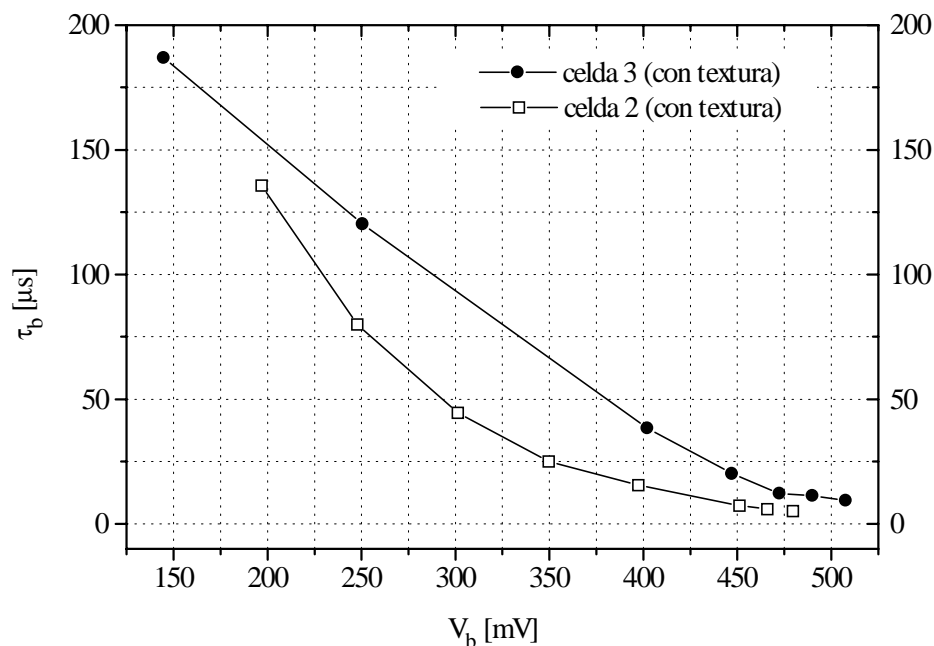


Figura 4.12 Medición de τ_b (en μs) vs. V_b correspondiente a las celdas 2 y 3 (con textura) de la tabla 4.8.

4.7 Simulación numérica de dispositivos

La simulación de dispositivos se realizó, como en otras oportunidades ya expuestas en esta tesis, mediante el programa PC1D. Se utilizaron valores de parámetros medidos y, en aquellos casos donde la medición no fue posible, se consideraron valores que se estiman cercanos a los reales.

Se realizó la simulación de la celda 3 (con textura) empleando los siguientes valores de los parámetros:

- área = 3,61 cm²
- profundidad de la textura superficial = 3 μm
- reflectancia espectral calculada teóricamente para una superficie texturada con una capa de SiO₂ de 65 nm (Sec.4.4.1)
- conductancia paralelo = 3,7 mS
- espesor de la celda = 350 μm
- resistividad de la base = 1 Ωcm
- resistencia de capa frontal = 50 Ω/
- profundidad de juntura frontal = 0,36 μm
- concentración de dopante en la cara posterior = 2×10¹⁸ át/cm³
- profundidad de juntura posterior = 2 μm
- tiempo de vida de los portadores minoritarios en la base = 9 μs
- velocidad de recombinación en la cara frontal = 100 cm/s
- velocidad de recombinación en la cara posterior = 100000 cm/s
- temperatura = 27°C
- espectro = AM1,5 global

La característica corriente-tensión obtenida se muestra en la figura 4.14.

Por otra parte, se realizaron mediciones de tensión de circuito abierto y corriente de cortocircuito, para incidencia normal, iluminando con radiación solar correspondiente a distintas masas atmosféricas (es decir, a diferentes ángulos de inclinación del sol respecto de la vertical). En la tabla 4.9 se muestran los valores obtenidos en las distintas mediciones de la celda 3 con textura y con la simulación numérica. Los valores de I_{sc} correspondientes a las mediciones con radiación solar fueron ajustados linealmente al valor correspondiente al *standard* de potencia (1 kW/m²), teniendo en cuenta la radiación solar incidente sobre el plano de la celda medido con un piranómetro calibrado. Los valores de eficiencia para iluminación natural fueron calculados a partir de V_{oc} e I_{sc} medidos, utilizando el FF obtenido en la medición con sol artificial.

Tabla 4.9 Valores de I_{sc} , V_{oc} , FF y η de la celda 3 con textura

	V_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]	FF	η [%]	Espectro
Sol artificial	617	127	0,80	17,4	lámpara dicróica
Radiación solar	601	137	-	18,3	AM1,5
Radiación solar	600	133	-	17,7	AM2,2
Simulación numérica	601	123	0,80	16,5	AM1,5

Cabe aclarar que en la medición realizada con el sol artificial, los valores absolutos de V_{oc} e I_{sc} presentan errores difíciles de evaluar dado que: (i) el espectro de las lámparas utilizadas difiere del espectro solar, y (ii) la base en la que se apoya la celda durante la medición carece de un sistema de control de la temperatura. En cambio, puede afirmarse que el valor de FF

obtenido en estas condiciones resulta más preciso debido a su muy débil dependencia con la temperatura y el espectro.

Considerando las distintas características de los espectros utilizados, los errores de medición asociados y el desconocimiento de algunos de los parámetros electrónicos necesarios para la simulación, la coincidencia de los valores dentro de un intervalo del 10% puede considerarse satisfactoria.

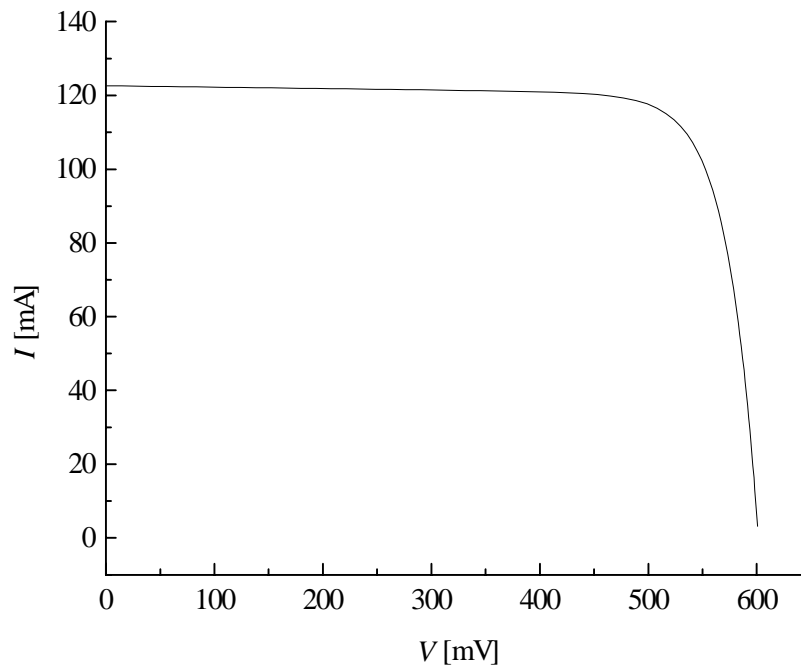


Figura 4.14 Curva I-V resultante de la simulación numérica referida en el texto.

4.8 Conclusiones

Se elaboraron celdas solares de silicio cristalino con textura superficial más una capa dieléctrica como tratamiento antirreflectante por primera vez en el país. Las mejores eficiencias conseguidas se encuentran en valores cercanos al límite de acuerdo con los procesos de elaboración y el material de partida utilizados. Cabe destacar que las condiciones de trabajo en el laboratorio no son las óptimas, debido a la carencia de un área limpia apropiada para la elaboración de dispositivos, la escasez de equipamiento y las imposiciones que genera un presupuesto exiguo, como ser la falta eventual de insumos (gases y reactivos) y la imposibilidad de adquirir equipos.

Los procesos de elaboración utilizados, basados en publicaciones internacionales recientes, permiten una implementación relativamente sencilla (por ejemplo, no requieren una difusión adicional de boro y costosos pasos de oxidación intermedios para la formación del emisor p^+) resultando eficiencias razonablemente altas.

El análisis de los procesos de elaboración de la juntura llevó a determinar ventajas y desventajas de los mismos y, consecuentemente, proponer variantes originales. Estas variantes permiten conservar las ventajas de los métodos considerados superando algunas de sus desventajas, según lo discutido en la sección 4.3.6.

Fueron desarrollados métodos para la caracterización electrónica sobre el dispositivo final, teniendo en cuenta de esta forma la influencia del conjunto del proceso de fabricación sobre

las características electrónicas del dispositivo. En particular, se utilizó la técnica de OCVD con polarización para la determinación del tiempo de vida de portadores minoritarios en las celdas solares elaboradas.

El tratamiento antirreflectante utilizado, consistente en la textura superficial aleatoria más una capa dieléctrica de dióxido de silicio, mostró una buena eficacia en el control de la reflectividad en el rango de interés de la radiación solar, además de resultar de sencilla implementación en el proceso de fabricación del dispositivo.

Las técnicas desarrolladas permiten, en el caso de que exista una institución o empresa interesada, la transferencia a la industria de una tecnología de la cual nuestro país carece.

Respecto a las posibles tendencias para el futuro, pueden explorarse mejoras en cuanto a la pasivación de la cara posterior del dispositivo haciendo contacto en regiones localizadas sólo en una fracción de la superficie. Esto permite disminuir la recombinación superficial presente en la interfase metal-semiconductor. Otra alternativa a tener en cuenta es la utilización de materiales de partida de mayor calidad, como el silicio cristalino purificado con el sistema de zona flotante.

Mejoras en las técnicas AR son posibles, pero resulta imprescindible la adquisición de un sistema de fotolitografía (iluminador UV y alineador de máscaras) que permitan obtener microestructuras con una resolución razonable, así como contar con un equipo de evaporación controlada para el depósito de capas dieléctricas antirreflectantes.

Referencias

- 4.1 M.A. Green, "Solar cells: operating principles, technology and system applications", ed. University of New South Wales, Australia (1992).
- 4.2 S.M. Sze, "Semiconductor devices. Physics and technology", J.Wiley & Sons (1985).
- 4.3 E. Sánchez and G.L. Araújo, "The determination of the optimum transparency factor for solar cell metallization grids", *Solar Cells* **19**, 139 (1986).
- 4.4 J.C. Durán, G.L. Venier and R. Weht, "Optimization of the junction depth and doping of solar cell emitters", *Solar Cells* **31**, 497 (1991).
- 4.5 G.L. Venier, "Celdas fotovoltaicas de silicio cristalino: simulación, diseño, elaboración y caracterización", Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - U.B.A. (1997).
- 4.6 A. Cuevas, "Fabrication process of deep-junction silicon solar cells", *Proceedings of the 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, 267 (1992).
- 4.7 P.A. Basore, J.M. Gee, M.E. Buck, W.K. Schubert and D.S. Ruby, "Simplified high-efficiency silicon cell processing", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 91 (1994).
- 4.8 W. Kern, "Chemical etching of silicon, germanium, gallium arsenide, and gallium phosphide", *RCA Review* **39**, 278 (1978).
- 4.9 D.L. King and M.E. Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells", *Proceedings of the 22nd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 303 (1991).

- 4.10 W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology", *Proceedings of the 1st. International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, ed. The Electrochemical Society, vol. 90-9, page 3 (1990).
- 4.11 H. Nussbaumer, G. Willeke and E. Bucher, "Optical behavior of textured silicon", *Journal of Applied Physics* **75**, 2202 (1994).
- 4.12 S.K. Ghandhi, "VLSI fabrication principles. Silicon and gallium arsenide", J.Wiley & Sons (1983).
- 4.13 "Quick reference manual for silicon integrated circuit technology", W.E. Beadle, J.C.C. Tsai and R.D. Plummer editors, J.Wiley & Sons (1984).
- 4.14 D.J. Elliott, "Integrated circuit fabrication technology", McGraw-Hill (1982).
- 4.15 A. Frigerio, A. Filevich, J.C. Plá, A. Lamagna y J.C. Durán, "Celdas solares con juntura obtenida por implantación iónica", *Anales de la Asociación Física Argentina* **6**, 391 (1994).
- 4.16 R. Lagos, A. Moehlecke, J. Alonso, I. Tobías and A. Luque, "Contamination and gettering evaluation by lifetime measurements during single crystal cell processing", *Proceedings of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1629 (1994).
- 4.17 M.J.L. Tamasi, J.C. Plá, C.G. Bolzi, G.L. Venier, M.G. Martínez Bogado and J.C. Durán, "Comparison of different simple fabrication processes for high efficiency silicon solar cells", enviado para su evaluación como contribución a la *2nd. World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998).
- 4.18 F. Lowenheim, "Modern electroplating" 3rd. ed., J.Wiley & Sons (1974).
- 4.19 J. Zaho and M.A. Green, "Optimized antireflection coatings for high efficiency silicon solar cells", *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 1925 (1991).
- 4.20 Shu-Chung Chiao, Jui-Lin Zhou and H.A. Macleod, "Optimized design of an antireflection coating for textured silicon solar cells", *Applied Optics* **32**, 5557 (1993).
- 4.21 P.A. Basore and D.A. Clugston, "PC-1D Version 4 for Windows: from analysis to design", *Proceedings of the 25th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 377 (1996).
- 4.22 Norma ASTM E 297 - Solar simulation for photovoltaic application testing.
- 4.23 G. Azzaroni, C. Bruno, L. Davidowski and A. Frigerio, "Photovoltaic characterization facilities development", *Proceedings of the Workshop on Materials Science and Physics of non-Conventional Energy Sources*, Buenos Aires, Argentina, pág. 246 (1992).
- 4.24 T. Núñez, J.C. Durán y E.M. Godfrin, "Ajuste de curvas I-V en celdas solares con y sin iluminación", *Anales de la Asociación Física Argentina* **4**, 325 (1992).
- 4.25 J. del Alamo, J. Eguren and A. Luque, "Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells", *Solid-State Electronics* **24**, 415 (1981).

- 4.26 G.L. Venier, J.C. Plá, C.G. Bolzi and J.C. Durán, “An alternative method for the determination of the diffusion length in solar cells using rear illumination”, enviado para su publicación a *IEEE Transactions on Electron Devices* (1997).
- 4.27 J.C. Durán, G.L. Venier, M.J.L. Tamasi, C.G. Bolzi , J.C. Plá and E.M. Godfrin, “Determination of the diffusion length and surface recombination velocity: two simple methods”, *Proceedings of the 26th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim, EE.UU., pág. 195 (1997).
- 4.28 C.J. Bruno, M.G. Martínez Bogado, J.C. Plá and J.C. Durán, “A new method for the determination of the minority carrier lifetime based on a biased OCVD technique”, *Proceedings of the 26th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim, EE.UU., pág. 191 (1997).

CONCLUSIONES GENERALES

Se investigaron las multicapas dieléctricas como técnica antirreflectante en celdas solares de silicio cristalino, particularmente para sistemas de una y dos capas dieléctricas. En estos sistemas se verificó que la influencia de la respuesta espectral de la celda solar en el proceso de optimización es escasa para los casos considerados.

También se evaluó la influencia del SiO_2 pasivante sobre el desempeño de las multicapas AR consideradas, estableciéndose que la presencia del SiO_2 deteriora las características AR de la multicapa, aunque puede tolerarse un espesor del orden de los 10nm. De esta forma, el SiO_2 conserva su función como pasivante de la superficie frontal teniéndose un mínimo deterioro en la corriente de cortocircuito.

Asimismo, se estudió el caso de una celda incluida en un panel fotovoltaico para aplicaciones espaciales, en el cual la celda se encuentra protegida por un adhesivo y un vidrio. Los resultados de la optimización de las capas AR para el silicio y para el vidrio muestran que la influencia del apartamiento de los espesores de estas capas respecto de los valores óptimos es considerablemente mayor en el caso de la capa correspondiente al silicio que en la correspondiente al vidrio.

Se analizaron estructuras AR desde el punto de vista de la óptica geométrica y utilizando métodos del electromagnetismo, para geometrías y valores de λ/d típicos de texturas AR de celdas solares de silicio cristalino, en una primera aproximación en la cual el sustrato fue considerado como medio conductor perfecto. Se encontraron discrepancias entre la óptica geométrica, que es el método habitualmente utilizado en el análisis de técnicas AR en celdas solares, y la solución completa del problema electromagnético. Ello confirma la necesidad de avanzar en modelos teóricos que puedan calcular con precisión la radiación que ingresa efectivamente en el interior del dispositivo, para obtener de esta forma resultados más confiables en la simulación de dispositivos y en la optimización de las técnicas AR.

Se elaboraron celdas solares de silicio cristalino con textura superficial más una capa dieléctrica como tratamiento antirreflectante por primera vez en el país, obteniéndose eficiencias razonablemente altas de acuerdo con el material de partida y los procesos sencillos utilizados. Diversas restricciones asociadas a la escasez presupuestaria, como ser la carencia de un área limpia apropiada para la elaboración de dispositivos, el equipamiento no del todo apropiado, y la falta eventual de insumos (gases y reactivos), además de la imposibilidad de adquirir equipos, conspiraron contra la reproducibilidad y mejoramiento de los resultados.

Se utilizaron procesos de elaboración sencillos basados en publicaciones internacionales recientes. A partir del análisis de las ventajas y desventajas de los mismos se propusieron variantes originales que permiten superar algunas de sus desventajas.

La textura superficial aleatoria más una capa dieléctrica de dióxido de silicio, utilizada en las celdas elaboradas como tratamiento AR, mostró un buen control de la reflectividad en el rango de interés de la radiación solar, además de resultar de sencilla implementación en el proceso de fabricación del dispositivo.

Los métodos de caracterización electrónica desarrollados permiten realizar la medición sobre el dispositivo final, teniendo en cuenta de esta forma la influencia del conjunto del proceso de fabricación sobre las características electrónicas del dispositivo. En particular, se utilizó la técnica de OCVD con polarización para la determinación del tiempo de vida de portadores minoritarios.

Las técnicas desarrolladas permiten, en el caso de que exista una institución o empresa interesada, la transferencia a la industria de una tecnología de la cual nuestro país carece.

En cuanto a las líneas a seguir en el futuro, pueden implementarse mejoras en la pasivación de la cara posterior del dispositivo realizando el contacto en regiones localizadas sólo en una fracción de la superficie, disminuyendo de esta forma la recombinación superficial presente en la interfase metal-semiconductor. Otra alternativa a tener en cuenta es la utilización de materiales de partida de mayor calidad, como el silicio cristalino purificado con el sistema de zona flotante.

Queda pendiente en lo inmediato la elaboración de dispositivos con textura superficial y el espesor de dióxido de silicio optimizado.

Es posible introducir mejoras en las técnicas AR, pero para ello resulta imprescindible la adquisición de un sistema de fotolitografía (iluminador UV y alineador de máscaras) que permitan obtener microestructuras con una resolución razonable, así como contar con un equipo de evaporación controlada para el depósito de capas dieléctricas antirreflectantes.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todos los integrantes del Grupo Energía Solar de la CNEA el haber soportado, en todo sentido, el trabajo que se resume en esta Tesis. En particular, no deseo dejar pasar la oportunidad de agradecer la ayuda en las técnicas de caracterización de Cristián, además de más de una útil discusión, así como a Luis en su aporte “mecánico”. La ayuda de Claudio, Yiyi (aportando también en los temas deportivos), Mariana y Mónica en todo tipo de tareas, en particular de laboratorio, es también muy agradecida. La ayuda de Elena en ajustes numéricos, fortran y demás tópicos de computadora es también sumamente valorada. El aporte de los integrantes del Grupo de Electromagnetismo Aplicado de la FCEyN Ricardo Depine y Diana Skigin en las técnicas electromagnéticas del capítulo 3, es por cierto merecedor de mi agradecimiento.

Un párrafo aparte se justifica para Julio, de quien aprendí muchísimo más que los eventuales conocimientos y sin cuya guía este trabajo hubiera sido imposible. Su calidad humana (no me sale menos cursi), paciencia, humildad y grandeza lo hacen merecedor de esta mención especial.

El compañerismo de todos los integrantes del GES es también por demás reconocida.

No me olvido tampoco de Ariel, por los largos años compartidos.

Para terminar, el eterno reconocimiento para la Vieja, que todavía aguanta, al Viejo que extraño tanto, y a Karina, mi más que querida compañera. A ellos está dedicado este trabajo.