



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**OPTIMIZACIÓN TEÓRICO –
EXPERIMENTAL DE CAPAS
DIELÉCTRICAS ANTIRREFLECTANTES
EN CELDAS SOLARES DE SILICIO
PARA APLICACIONES ESPACIALES**

Marcela Patricia Barrera

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

**Optimización teórico-experimental de capas dieléctricas
antirreflectantes en celdas solares de silicio para
aplicaciones espaciales (*)**

por Lic. Marcela P. Barrera

Director

Dr. Juan C. Plá

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
CENTRO DE INFORMACIÓN C.A.C.

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2004

RESUMEN

La reflectividad de los semiconductores es, en general, mayor a un 30 %. En el caso del silicio, esta cantidad varía desde aproximadamente un 33% en el infrarrojo (IR) hasta un 55% en el ultravioleta (UV). Es por ello que, para incrementar la eficiencia de las celdas solares de silicio, es necesario disminuir la reflectividad de la cara frontal de la celda solar, maximizando de este modo la fracción de energía absorbida; la forma de conseguir esto es mediante el uso de técnicas antirreflectantes (AR). A tal fin se han desarrollado distintas técnicas AR, las cuales consisten en el depósito de multicapas dieléctricas, la textura superficial, o la combinación de ambas, esto es depositando la multicapa sobre la superficie ya texturada. Dos materiales dieléctricos con las características adecuadas para funcionar como AR en celdas solares de Si encapsuladas son el TiO_2 y el ZnS.

En este trabajo se realizó la optimización numérica del sistema MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si, que es una representación de la celda de Si cristalino encapsulada para aplicaciones espaciales, para lo cual se consideró el espectro solar AM0 y una respuesta espectral típica de celdas solares de Si cristalino. Se concluyó que el espesor de SiO_2 pasivante debía ser lo más delgado posible mientras mantuviera sus propiedades pasivantes. Considerando una pérdida de a lo sumo un 1 % de la corriente de cortocircuito, se obtuvo un intervalo de tolerancia para la desviación de los espesores de TiO_2 y MgF_2 respecto de sus valores óptimos.

La fabricación de muestras con una bicapa de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre un sustrato de Si se realizó mediante un proceso térmico en ambiente oxidante luego de depositar una película de Ti sobre la oblea de Si por evaporación en cámara de vacío. Por otro lado, también se depositó ZnS sobre Si mediante evaporación térmica. En ambos tipos de muestras, se realizó la caracterización óptica a partir de la medición de reflectividad espectral, la cual permitió determinar, ajustando la curva medida por medio de simulaciones teóricas, los espesores de las capas de TiO_2 , SiO_2 y ZnS. Los espesores de Ti y ZnS medidos con un monitor de espesores *in situ* durante la evaporación resultaron consistentes con los valores de los espesores de TiO_2 y ZnS obtenidos a partir de la simulación.

El sistema MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si fue elaborado tomando en cuenta los espesores obtenidos mediante la optimización numérica. A partir de la caracterización óptica, se obtuvo una buena correspondencia entre los valores de reflectancia medidos y el ajuste teórico.

Finalmente, se fabricaron celdas solares de Si cristalino utilizando dos técnicas AR: textura y ZnS como capa dieléctrica. Los dispositivos no encapsulados y con ZnS como AR son las primeras celdas con AR optimizado para aplicaciones espaciales elaboradas en el Grupo Energía Solar.

ABSTRACT

The reflectivity of semiconductors is more than 30 %. For silicon, this quantity varies from ~33 % in the infrared (IR) to ~55 % in the ultraviolet (UV). For this reason, to obtain solar cells with better efficiency is necessary to minimize the reflected light at the front surface, in order to enhance the energy absorbed; the way to do this is using antireflection (AR) techniques. With this objective, different design of antireflection coatings were developed: dielectric multilayer systems, surface texture or both of them. Two dielectric materials with appropriate characteristics for AR coatings on encapsulated Si solar cells are the TiO_2 and ZnS.

In this work, the numeric optimization of the MgF_2 -glass- TiO_2 - SiO_2 -Si structure was performed; this structure is a realistic representation of an encapsulated Si solar cell. Moreover, the AM0 solar spectrum, and a typical crystalline silicon solar cell spectral response were considered, keeping in mind the space application of these devices. The conclusion was that the passivating SiO_2 must be kept as thin as possible, whilst the passivating properties are preserved. The tolerance of TiO_2 and MgF_2 thickness respect to the optimal values was obtained, keeping the condition of at most 1 % of loss on the short circuit current.

To obtain the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double layer on silicon, titanium films were deposited in a vacuum chamber and then the sample was annealed in oxygen at high temperatures. Otherwise, also ZnS thin films were deposited on silicon by thermal evaporation. Optical characterisation on both type of sample was performed by measuring the spectral reflectivity. This allowed to determine the thickness of the TiO_2 , SiO_2 and ZnS layers by mean a numerical simulation of the reflectivity. The Ti and ZnS thickness were measured *in situ* with a thickness monitor during the evaporation, and the results were in good agreement with the values obtained by numeric simulation.

The MgF_2 -glass- TiO_2 - SiO_2 -Si structure was elaborated and optically characterized. The simulation of this structure, using the previously determined thickness of each layer, showed a good agreement between the measured reflectivity and the theoretical one.

Finally, silicon solar cells were fabricated using two AR techniques: texture and a single ZnS layer. The no encapsulated devices with AR are the first solar cells elaborated in the Grupo Energía Solar.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	ii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales semiconductores.....	1
1.2 Dispositivos fotovoltaicos.....	4
1.2.1 Ecuaciones básicas para un dispositivo semiconductor.....	5
1.2.2 Solución aproximada para la corriente de portadores.....	6
1.3 Respuesta espectral de la celda solar.....	11
1.4 Radiación solar.....	13
Referencias.....	14

CAPÍTULO 2: GENERALIDADES

2.1 Introducción.....	16
2.2 Investigación y desarrollo en celdas solares para aplicaciones espaciales en CNEA.....	16
2.3 AR en celdas solares para aplicaciones espaciales.....	18
2.4 Índice de refracción en películas delgadas de materiales dieléctricos.....	20
2.5 Elaboración de películas dieléctricas.....	21
2.5.1 Técnicas de evaporación.....	21
2.5.2 <i>Sputtering</i>	23
2.5.3 Métodos químicos.....	24
Referencias.....	25

CAPÍTULO 3: PELÍCULAS DIELECTRICAS ANTIRREFLECTANTES-PASIVANTES SOBRE SUPERFICIES PLANAS

3.1 Capas antirreflectantes sobre celdas solares.....	28
3.2 Propagación de ondas en una multicapa.....	28
3.3 Aplicación en celdas solares de Si cristalino.....	32
3.3.1 Optimización teórica.....	33
3.3.2 Resultados de la optimización.....	35
3.4 Conclusiones.....	38
Referencias.....	38

CAPÍTULO 4: ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BICAPAS AR-PASIVANTES SOBRE SILICIO

4.1	Introducción.....	40
4.2	Elaboración de la bicapa TiO ₂ -SiO ₂	41
4.2.1	Resultados.....	43
4.3	Evaporación de MgF ₂	45
4.4	Encapsulado de la bicapa TiO ₂ -SiO ₂	49
4.5	Análisis con espectroscopía de electrones Auger.....	52
4.6	El ZnS como capa AR.....	54
4.6.1	Elaboración de capas AR de ZnS.....	55
4.7	Conclusiones.....	56
	Referencias.....	57

CAPÍTULO 5: ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

5.1	Del silicio a la celda solar.....	60
5.2	Elaboración de celdas.....	61
5.2.1	Preparación de muestras.....	62
5.2.2	Textura superficial.....	62
5.2.3	Elaboración de juntas.....	64
5.2.4	Medición de resistencia de capa.....	66
5.2.5	Fotolitografía y depósito de contactos.....	67
5.3	Elaboración de celdas solares con capa AR.....	71
5.3.1	Caracterización eléctrica.....	72
5.4	Conclusiones.....	75
	Referencias.....	76

CONCLUSIONES GENERALES.....	78
------------------------------------	-----------

AGRADECIMIENTOS.....	81
-----------------------------	-----------

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales semiconductores

Las diferentes clases de sólidos cristalinos se pueden estudiar en términos de sus bandas de energía. En conductores como los metales, la banda de conducción se encuentra parcialmente llena y no ha *gap* de energía, es decir estados de energía no permitidos entre dos bandas. En consecuencia, los electrones de la banda de conducción o electrones de mayor energía en la banda de valencia pueden moverse al siguiente nivel de energía cuando ganan energía cinética (por ejemplo, aplicando un campo eléctrico). En un aislante, los electrones de valencia poseen fuertes enlaces entre átomos vecinos. Estos enlaces son difíciles de romper en consecuencia no hay electrones libres para participar de la corriente de conducción. La banda de valencia está ocupada por electrones y los niveles de energía en la banda de conducción están vacíos (fig. 1).

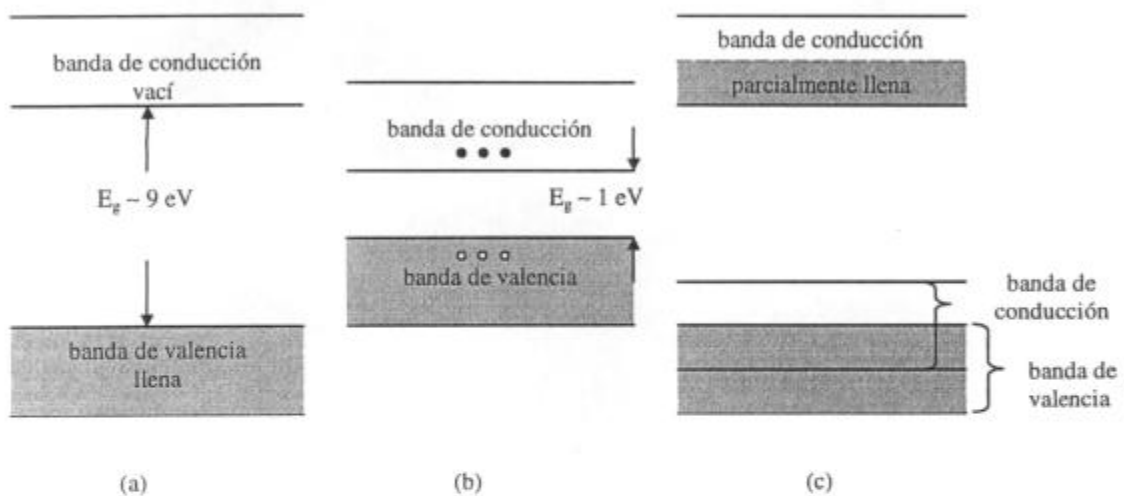


Fig. 1: Representación esquemática de las bandas de energía para: a) un aislante, b) un semiconductor, c) un conductor.

En un semiconductor, los enlaces entre átomos vecinos son moderadamente fuertes.

Cuando un enlace se rompe, queda un electrón libre y un hueco para circular dentro del sólido. Como el *gap* es menor que para los aislantes (para el Si es de 1,12 eV a temperatura ambiente) algunos electrones de la banda de valencia pueden moverse por agitación térmica hacia el siguiente nivel de energía permitido en la banda de conducción, quedando huecos en la banda de valencia. Se puede pensar a los huecos como partículas que poseen carga positiva. Estos se mueven en la dirección opuesta a los electrones si hay un campo eléctrico aplicado.

Ejemplos de elementos semiconductores son el Si y el Ge, los que se encuentran en la columna IV de la tabla periódica. Existe también una gran variedad de compuestos semiconductores, por ejemplo aquellos que se obtienen al combinar los elementos de las columnas III-V de la tabla periódica, los que presentan predominantemente ligadura covalente. Cristales semiconductores provenientes de las columnas II y VI poseen tanto componente iónica como covalente; estos se conocen como *semiconductores polares*. En la Tabla 1 se presentan algunos elementos y compuestos semiconductores y sus propiedades [1, 2], mientras que en la fig.2 se observan las estructuras de banda correspondientes al Si y al GaAs.

Tabla 1: Características de algunos elementos y compuestos semiconductores

	Elemento o compuesto semiconductor	Estructura cristalina	Parámetro de red (Å)	E_g (300 K) (eV)
Elementos	Si	diamante	5,43	1,12
	Ge	diamante	5,66	0,67
Columnas II -VI	CdS	zincblenda	5,82	
	CdTe	"	6,48	
	ZnS	"	5,41	
	ZnSe	"	5,67	
	ZnTe	"	6,09	
Columnas III-V	AlAs	zincblenda	5,62	
	AlSb	"	6,13	1,5
	GaAs	"	5,65	1,4
	GaP	"	5,45	2,2
	GaSb	"	6,12	0,69
	InAs	"	6,04	
	InP	"	5,87	1,3
	InSb	"	6,48	0,16
Columnas IV-IV	SiC			3,0 (0K)
Columnas IV-VI	PbS			0,37
	PbTe			0,26

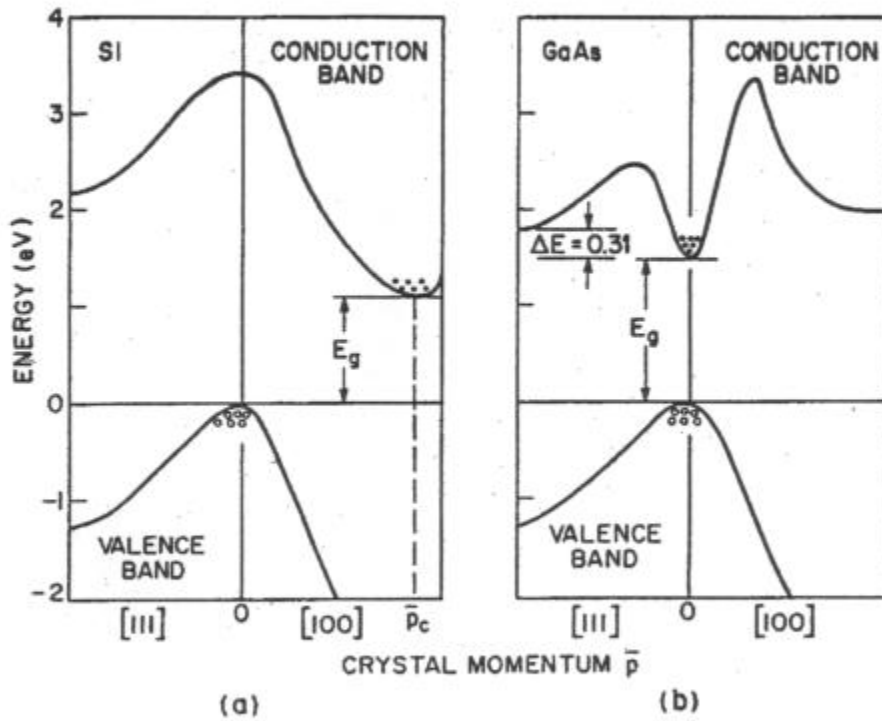


Fig.2: Estructura de bandas para dos semiconductores cristalinos, (a) Si y (b) GaAs.

Los semiconductores puros poseen igual concentración de electrones (e^-) que de huecos (h^+). Los mismos se denominan *semiconductores intrínsecos*. La conductividad total será:

$$\sigma = n q (\mu_h + \mu_e) \quad (1.1)$$

donde μ_h y μ_e representan la movilidad de los electrones y huecos respectivamente, n es el número de electrones de conducción por cm^3 , que es igual al número de huecos por cm^3 .

La densidad de corriente eléctrica j producida por un campo aplicado E se compone de igual número de cargas negativas y positivas; suponiendo un medio isótropo y homogéneo resulta:

$$j = n q (\mu_h + \mu_e) E \quad (1.2)$$

Cuando se incorporan impurezas al semiconductor, este se denomina *semiconductor extrínseco*. Para obtener un semiconductor de este tipo se introduce en el cristal cierto número de impurezas con una concentración mucho menor que la del constituyente básico. A

este proceso se lo denomina *dopaje*.

En el caso del Si, si las impurezas provienen de elementos la columna V de la tabla periódica (P, As, Sb, Bi), las mismas aportan cuatro electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un quinto libre. Estos elementos se denominan *donores* o *dadores*.

El electrón libre tiene una energía de ionización muy baja (~ 0.05 eV) y, a bajas temperaturas ($\sim 4^\circ\text{K}$), permanece en órbita alrededor de su átomo. A temperaturas más altas (en particular a temperatura ambiente) se ioniza y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando atrás el ion positivo del *donor*. A semiconductores dopados con elementos *donores* se los denomina *semiconductores tipo n*.

Si el dopante introducido pertenece al grupo III (B, Al, Ga, In), como estos elementos tienen tres electrones en su último nivel, no llegan a completar los cuatro enlaces con los átomos vecinos, requiriéndose el atrapamiento de un electrón, que deja entonces un hueco positivo. Este *semiconductor* es de *tipo p* y a los átomos causantes de la conducción por huecos se los llama *aceptores*.

1.2 Dispositivos fotovoltaicos

La celda solar convencional de Si, está formada por una *homojuntura*, la cual consiste en la unión de dos regiones: una región frontal, el *emisor* y una región posterior, la *base*. Entre estas dos zonas neutrales, existe una región de transición, más conocida como *juntura*, que es una región de vaciamiento de carga volumétrica espacial, es decir una barrera o región de campo eléctrico grande (fig.3).

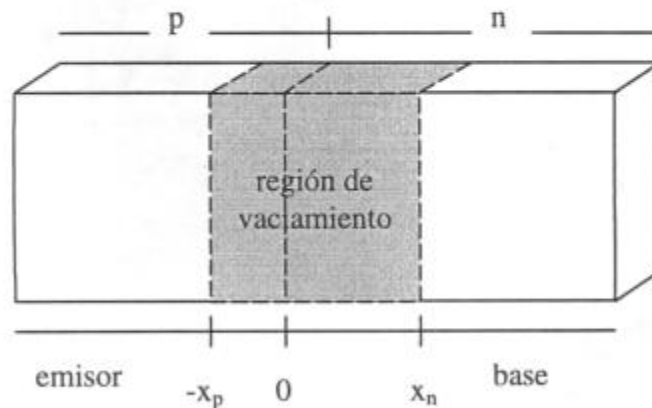


Fig.3: Juntura p-n.

En general, la juntura es de un espesor mucho menor que el resto del dispositivo, de $\sim 1 \mu\text{m}$, mientras que el espesor del sustrato es de $\sim 300 \mu\text{m}$.

1.2.1 Ecuaciones básicas para un dispositivo semiconductor

Las ecuaciones básicas de operación de un dispositivo semiconductor describen tanto el comportamiento estacionario como dinámico de los portadores bajo la influencia de perturbaciones que provoquen el apartamiento de las condiciones de equilibrio térmico. Estas pueden clasificarse en tres tipos: *ecuaciones de Maxwell*, *ecuaciones de densidad de corriente* y *ecuaciones de continuidad* [3]. A continuación se detallan estos dos últimos tipos de ecuaciones.

- *Ecuaciones de la densidad de corriente de electrones y huecos*

La densidad de corriente de electrones J_n y la densidad de corriente de huecos J_p están dadas por una componente de desplazamiento (*drift*) debido al campo eléctrico (E) y otra de difusión debida al gradiente en la concentración de portadores ($\nabla n, \nabla p$):

$$J_n = q\mu_n E + qD_n \nabla n \quad (1.3)$$

$$J_p = q\mu_p E + qD_p \nabla p \quad (1.4)$$

$$J_{cond} = J_n + J_p \quad (1.5)$$

J_{cond} es la corriente de conducción total D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y de huecos. Para campos suficientemente altos, el término $\mu_n E$ o $\mu_p E$ debe reemplazarse por la velocidad de saturación v_s . Estas ecuaciones no incluyen los efectos de campos magnéticos externos aplicados. Si se aplican campos magnéticos se debe agregar una densidad de corriente $J_{n\perp} \tan \theta_n$ y $J_{p\perp} \tan \theta_p$ ($\theta_n \equiv q\mu_n n R_H |B|$, R_H es la constante de Hall B es el campo magnético, similarmente para θ_p) en las ecuaciones (1.3) y (1.4), respectivamente.

- *Ecuaciones de continuidad*

Las ecuaciones de continuidad representan la conservación de la carga eléctrica. Estas ecuaciones son:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_p \quad (1.7)$$

donde G_n y G_p son la *tasa de generación de electrones y de huecos*, respectivamente, en unidades de $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, causadas por excitaciones ópticas con fotones de energía suficiente para producir transiciones banda-banda o por ionización por impacto debida a campos eléctricos intensos. Una vez que fueron generados pares electrón-hueco, existen mecanismos físicos que hacen retornar al sistema al equilibrio produciendo su recombinación [4]. La tasa de recombinación de electrones en semiconductores tipo p es U_n . Cuando la densidad de portadores inyectados es mucho menor que la densidad de los portadores mayoritarios en equilibrio térmico, U_n puede aproximarse por $(n_p - n_{p0})/\tau_n$, donde n_p es la densidad de portadores minoritarios; n_{p0} , la densidad de portadores minoritarios en equilibrio τ_n , el tiempo de vida de los portadores minoritarios (en este caso electrones). Análogamente, se obtiene una expresión similar para la tasa de recombinación de huecos con el tiempo de vida τ_p . Si los electrones y los huecos son generados y recombinados de a pares y no existe atrapamiento u otros efectos, entonces $\tau_n = \tau_p$.

1.2.2 *Solución aproximada para la corriente de portadores*

Para poder encontrar soluciones analíticas al sistema de ecuaciones (1.3)-(1.7), es necesario hacer algunas aproximaciones. La solución para la corriente de portadores se obtiene siguiendo estas cuatro suposiciones [3]:

- a) La *zona de vaciamiento* es abrupta, es decir, la concentración de impurezas en el semiconductor cambia abruptamente de N_A (impurezas aceptoras) a N_D (impurezas

donoras). El potencial V_{bi} (potencial de *built-in*, considera la diferencia de potencial entre la capa p y la capa n) y las tensiones aplicadas son proporcionadas por una capa dipolar con límites abruptos; fuera de los límites de la zona de vaciamiento se supone neutralidad.

b) En la región de vaciamiento, son válidas las relaciones de Boltzmann:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \equiv n_i \exp\left(\frac{q(\psi - \phi)}{kT}\right) \quad (1.8a)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \equiv n_i \exp\left(\frac{q(\phi - \psi)}{kT}\right) \quad (1.8b)$$

donde $\psi = -\frac{E_i}{q}$ es el potencial correspondiente al nivel intrínseco, $\phi = -\frac{E_F}{q}$ es el potencial correspondiente al nivel de Fermi.

c) Baja inyección, es decir, la densidad de portadores minoritarios es pequeña comparada con la densidad de portadores mayoritarios.

d) No hay generación de corriente en la zona de vaciamiento, la densidad de corriente de electrones y de huecos es constante en esta zona.

En equilibrio térmico, $p n = n_i^2$ (ecuaciones 1.8a y 1.8b). Cuando se aplica una tensión, la densidad de portadores minoritarios cambia, entonces se puede definir:

$$n \equiv n_i \exp\left(\frac{q(\psi - \phi_n)}{kT}\right) \quad (1.9a)$$

$$p \equiv n_i \exp\left(\frac{q(\phi_p - \psi)}{kT}\right) \quad (1.9b)$$

donde ϕ_n y ϕ_p son los potenciales del *quasi* nivel de Fermi para electrones y huecos, respectivamente. Para polarización en directa, $(\phi_p - \phi_n) > 0$ y $p n > n_i^2$; por otra parte, para

polarización inversa, $(\phi_p - \phi_n) < 0$ y $pn < n_i^2$.

La diferencia de potencial a través de la juntura está dada por $V = \phi_p - \phi_n$. Tomando en cuenta esta última relación, y usando el producto pn (ecuaciones 1.9) se obtiene:

$$n_p = n_{p_0} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad \text{en } x = -x_p \quad (1.10a)$$

$$p_n = p_{n_0} \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad \text{en } x = x_n \quad (1.10b)$$

donde n_{p_0} es la densidad de equilibrio de electrones en la región p y p_{n_0} es la densidad de equilibrio de huecos en el lado n.

Aplicando las ecuaciones de continuidad, de neutralidad de la carga y la relación de Einstein, $D = (kT/q) \mu$, suponiendo baja inyección y teniendo en cuenta además que $p_n(x \rightarrow \infty) = p_{n_0}$ resulta:

$$p_n - p_{n_0} = p_{n_0} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \exp\left(\frac{-(x - x_n)}{L_p}\right) \quad (1.11)$$

Del mismo modo:

$$n_p - n_{p_0} = n_{p_0} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \exp\left(\frac{-(x - x_p)}{L_n}\right) \quad (1.12)$$

donde, $L_p \equiv \sqrt{D_p \tau_p}$ y $L_n \equiv \sqrt{D_n \tau_n}$ se denominan longitud de difusión de los portadores minoritarios.

En la fig.4 se grafica en escala semilogarítmica la distribución de portadores bajo polarización directa e inversa respectivamente.

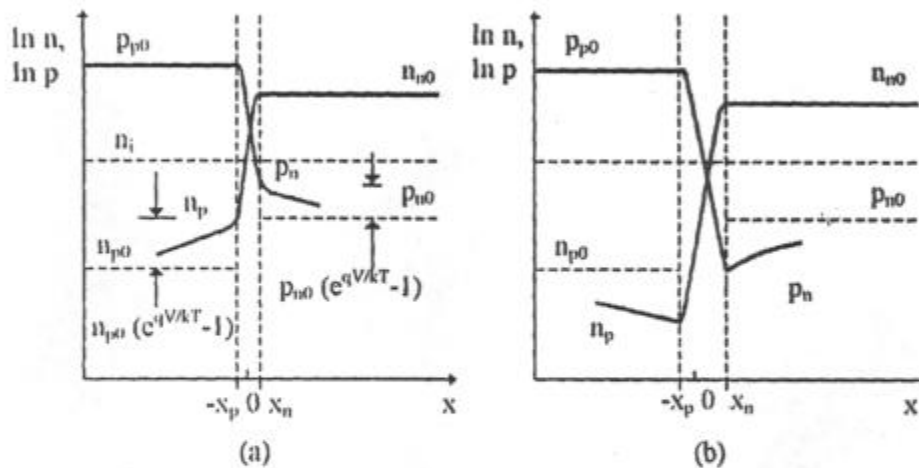


Fig.4: Distribución de portadores en (a) polarización directa y (b) polarización inversa.

Según lo resuelto anteriormente y para el caso unidimensional se obtiene [3]:

$$J_p(x_n) = -D_p \left. \frac{dp_n}{dx} \right|_{x_n} = \frac{q D_p p_{n0}}{L_p} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.13)$$

$$J_n(-x_p) = -D_n \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{-x_p} = \frac{q D_n p_{p0}}{L_n} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.14)$$

La densidad de corriente total en el dispositivo surge de la suma de las densidades de corrientes de electrones y de huecos en condiciones de oscuridad ($G=0$), resultando la *ecuación del diodo ideal*:

$$J = J_p(x_n) + J_n(-x_p) = J_o \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.15)$$

$$J_o \equiv \frac{q D_p p_{n0}}{L_p} + \frac{q D_n n_{p0}}{L_n} \quad (1.16)$$

donde J_o es la densidad de corriente de saturación del diodo.

Al iluminar la juntura existe una generación de pares $e^- - h^+$, se considera entonces la

incorporación de la tasa de generación G y aparece un término constante, independiente de la tensión, que es la corriente fotogenerada, I_f . Esta corriente establece una polarización en directa de la juntura por lo cual la corriente del diodo se puede considerar como una pérdida en el dispositivo. Por lo tanto, la ecuación para la corriente generada por el dispositivo es:

$$I = -I_f + I_o \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.17)$$

donde I_f es la corriente fotogenerada, I_o la corriente en inversa o corriente de saturación del diodo ideal, q la carga del electrón, V la tensión en la juntura, k la constante de Boltzman T la temperatura. Esta ecuación considera a la celda como un generador de corriente, resultando así la curva característica corriente-tensión $I-V$ tal como se muestra en la fig. 5. Usualmente se utiliza esta curva en el primer cuadrante, cambiando el signo de la corriente.

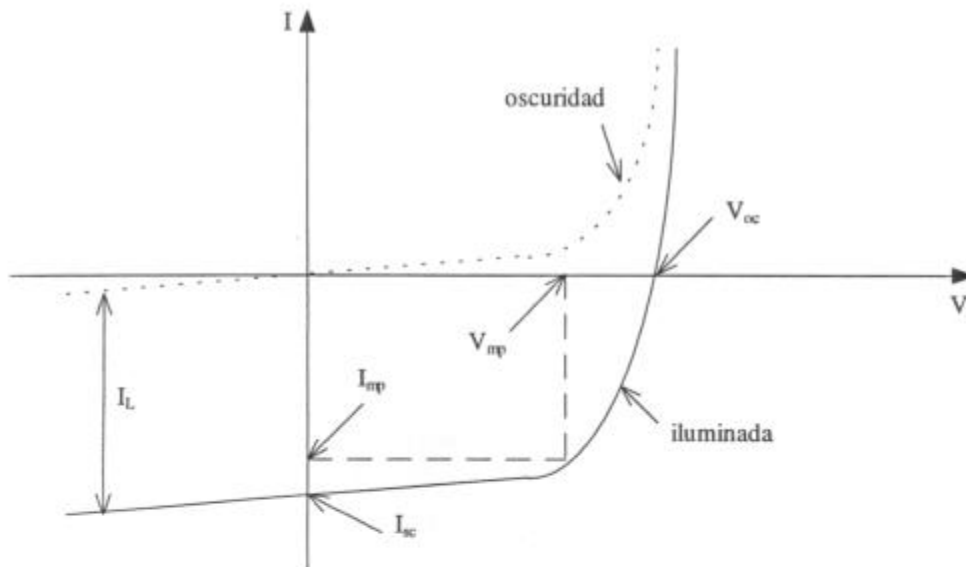


Fig.5: Curva $I-V$ característica para una celda solar.

Algunos parámetros que se definen para caracterizar eléctricamente a una celda solar son [5]:

- *corriente de cortocircuito*, correspondiente a una tensión nula entre contactos

$$I_{cc} \equiv I_f \quad (1.18)$$

- *tensión a circuito abierto*, correspondiente a $I=0$

$$V_{ca} \equiv \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{I_f}{I_o} + 1 \right] \quad (1.19)$$

- *eficiencia de conversión energética*, definida en el punto de máxima potencia

$$\eta = \frac{V_{max} I_{max}}{P_i} \quad (1.20)$$

donde P_i es la potencia de la radiación solar incidente sobre la celda

- *factor de forma*, da una medida de cuan alta es la potencia máxima $P_{m\acute{a}x}$ con respecto al tope ideal determinado por el producto entre V_{ca} e I_{cc}

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{cc} V_{ca}} \quad (1.21)$$

Por otra parte, existen también celdas solares formadas por una *multijuntura*. Estos dispositivos consisten en dos o más celdas de distintos materiales, integradas en una sola estructura. La mejora en la eficiencia de conversión de estos dispositivos resulta de la elección de los *gaps* de los semiconductores, lo cual permite aprovechar mejor el espectro solar [6].

1.3 Respuesta espectral de la celda solar

La respuesta espectral (RE) de la celda solar se define como la corriente de cortocircuito por unidad de potencia incidente de luz monocromática, en función de la longitud de onda [6]. En condiciones de cortocircuito, la corriente es lineal con la irradiancia y poco sensible frente a pequeños cambios de tensión, dependiendo dicha corriente de la longitud de onda incidente.

Por otra parte, la eficiencia cuántica se define como la relación entre el número de electrones n_e que circulan en el circuito externo por unidad de tiempo y el número de fotones n_f incidentes sobre la celda, esto es:

$$EQ = \frac{n_e}{n_f(\lambda)} \quad (1.22)$$

Considerando que $n_e = J t/q$ y que $n_f = F(\lambda) t/hv$, donde J es la corriente que circula por el circuito $F(\lambda)$ es la irradiancia del espectro solar en W/m^2 , entonces, en condiciones de cortocircuito, reemplazando en la ec. (1.17) queda:

$$EQ = \frac{RE(\lambda)hc}{q\lambda} \quad (1.23)$$

donde, $RE(\lambda) = J_{cc}(\lambda)/F(\lambda)$ es la respuesta espectral en A/W . Varios ejemplos de curvas de RE , medidas en el laboratorio, se muestran en la fig.6. Las curvas obtenidas corresponden a una celda solar irradiada con protones y otra irradiada con electrones, previa y posteriormente a la irradiación. Las mediciones se llevaron a cabo con un equipo desarrollado en el Grupo Energía Solar (GES).

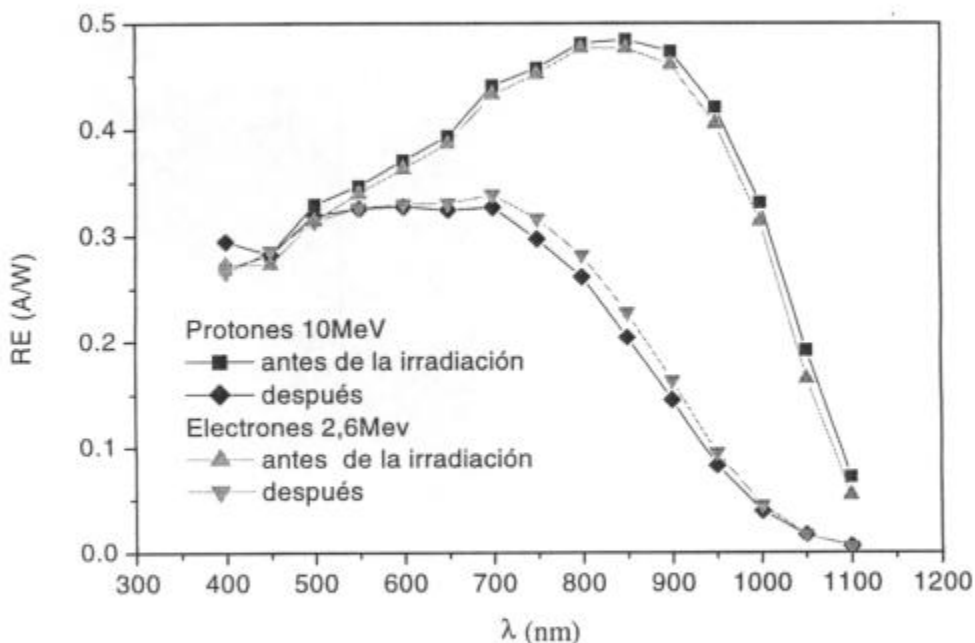


Fig.6: Respuesta espectral de una celda solar antes y después de la irradiación con protones y electrones.

1.4 Radiación solar

El Sol es esencialmente una esfera de gas incandescente en cuyo centro se produce una reacción nuclear [5]. El mismo se puede considerar como un cuerpo negro que emite radiación electromagnética de acuerdo con su temperatura, quedando su distribución espectral determinada por la ley de Planck.

La temperatura en el centro del Sol se estima en 20.000.000 K. Esta temperatura no es la que determina la emisión electromagnética característica sino la de la fotosfera, cuya temperatura es de aproximadamente 6000 K.

La constante solar o AM0 (*air mass zero*) se define como la energía proveniente del Sol que, por unidad de tiempo, es recibida en la unidad de área por una superficie perpendicular a la radiación, ubicada fuera de la atmósfera terrestre. Dado que la órbita terrestre es levemente elíptica, dicha energía varía a lo largo del año. En consecuencia, se utiliza como constante solar su valor medio que es de $1366,1 \text{ W/m}^2$ (según norma ASTM E-409-00).

La distribución espectral AM0 difiere del caso ideal para un cuerpo negro, lo cual se debe a efectos como la variación de la transmitancia de la atmósfera solar para diferentes longitudes de onda.

La intensidad de la radiación sobre la superficie terrestre es atenuada en un 30% o más al atravesar la atmósfera. Esta atenuación es causada por:

- dispersión molecular (o de Rayleigh); este mecanismo atenúa la luz solar para todas las longitudes de onda, notándose más su efecto para longitudes de onda cortas,
- dispersión por aerosoles o partículas de polvo,
- absorción selectiva por la atmósfera y sus gases constituyentes: oxígeno, ozono, vapor de agua, dióxido de carbono, etc..

Si bien 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 se encuentra en dirección vertical, el camino es mínimo y decimos que la radiación que llega a la superficie de la Tierra es AM1 (*air mass one*). Si el ángulo respecto de la vertical es ϕ , resulta:

$$AM = \frac{1}{\cos \phi} \quad (1.24)$$

El espectro AM1,5, estandarizado a una densidad de potencia global de 1kW/m^2 , es el utilizado como patrón para la medición de las características eléctricas de las celdas solares para aplicaciones terrestres, mientras que para la caracterización de dispositivos para aplicaciones espaciales se utiliza el espectro AM0 normalizado a $1,36\text{ KW/m}^2$. En la fig.7 se muestran las distribuciones espectrales AM0, AM1,5 y la de un cuerpo negro a 6000 K .

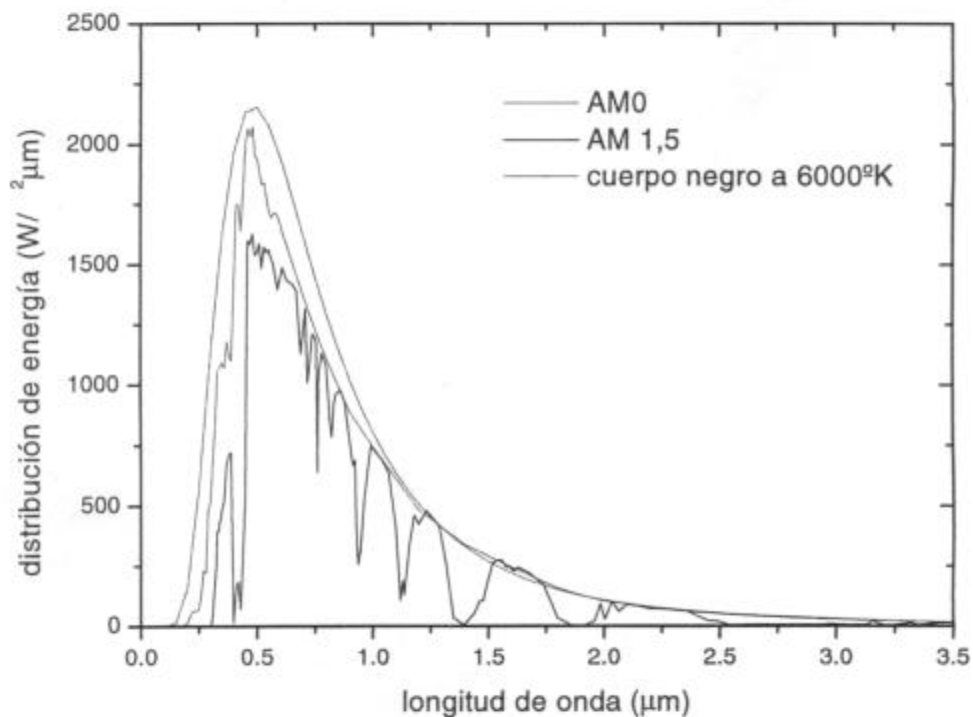


Fig.7: Distribución espectral de la radiación solar. Se muestran los casos AM0 y AM1,5 junto con la distribución correspondiente a un cuerpo negro a 6000 K .

REFERENCIAS

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid state physics" International Edition, Saunders College Publishing, (1976).
- [2] S.M. Sze, "Semiconductor devices. Physics and Technology", John Wiley & Sons, (1985).
- [3] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", John Wiley & Sons, (1981).

- [4] J.C. Plá, "Tratamientos superficiales antirreflectantes y elaboración de juntas para celdas solares de silicio cristalino", Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, (1998).
- [5] M. Green, "Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications", University of New South Wales, (1986).
- [6] M.J.L. Tamasi, "Celdas Solares para Uso Espacial: Optimización de Procesos Caracterización", Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, (2003).

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES

2.1 Introducción

Los sistemas fotovoltaicos para aplicaciones espaciales exigen ciertos requisitos tecnológicos a tener en cuenta en su diseño. Entre ellos, se puede citar la necesidad de alta eficiencia y confiabilidad, dadas las limitaciones en cuanto al volumen y superficie de almacenamiento disponibles.

Una forma de contribuir al aumento de la eficiencia de la celda solar es disminuir la reflectividad de la cara frontal, maximizando de este modo la fracción de energía absorbida. Esto se logra mediante el uso de técnicas antirreflectantes (AR), siendo un ejemplo de ellas las multicapas dieléctricas.

El diseño de las capas AR de multicapas dieléctricas depende, entre otros factores, del índice de refracción de los materiales disponibles (este tema se ampliará en el Capítulo 3). Para obtener el índice adecuado, es importante definir el método de elaboración que se empleará, ya que el mismo influye fuertemente en las propiedades de la multicapa. Existen diversos métodos para depositar películas AR sobre un sustrato, algunas de las cuales se detallan en este capítulo. En particular, las técnicas de deposición de ZnS, MgF₂ y TiO₂ que se realizaron para esta tesis, se detallan en el Capítulo 4.

Por otra parte, es necesario destacar que la capa AR mejora la eficiencia de las celdas solares, tanto de uso terrestre como espacial, y ha sido aplicada en celdas de silicio monocristalino, policristalino, así como también en dispositivos más avanzados, como las celdas de multijuntura. Estas últimas son las celdas que serán utilizadas en los paneles del proyecto SAOCOM de la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE).

2.2 Investigación y desarrollo en celdas solares para aplicaciones espaciales en CNEA

A fines de 1995, el Grupo Energía Solar (GES) del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) inició actividades relacionadas con el

desarrollo de celdas y paneles solares para usos espaciales, en el marco de un acuerdo de cooperación entre la CNEA y la CONAE. Estas actividades incluyen experiencias de dispositivos en satélites argentinos y desarrollo de técnicas de caracterización.

Como consecuencia de ello, se elaboraron celdas solares de Si cristalino que fueron integradas exitosamente en el satélite argentino de aplicaciones científicas SAC-A, el cual estuvo en órbita durante aproximadamente diez meses a partir de diciembre de 1998 [1-4].

Posteriormente, en marzo de 2001, CONAE y CNEA suscribieron un Convenio Específico de colaboración. Este convenio dio lugar a la iniciación, en abril de 2001, del Subproyecto Paneles Solares, el cual forma parte del Proyecto SAOCOM (Satélite Argentino de Observación y Comunicaciones) de la CONAE.

Los objetivos del Subproyecto incluyen: montaje de un laboratorio para la integración de paneles solares (este objetivo ya fue cumplido), diseño y elaboración de celdas solares de Si cristalino, desarrollo de los procesos de interconexión de las celdas y su integración al panel solar, e identificación y/o montaje de laboratorios para ensayos.

La serie SAOCOM forma parte del Sistema Italo Argentino de Satélites para la Gestión de Emergencias (SIASGE), junto con cuatro satélites de prestaciones similares de la Constelación Italiana COSMO-SkyMed de la Agencia Espacial Italiana (ASI) [5].

El SAOCOM 1-A tendrá a bordo un radar de microondas de banda L y una cámara de infrarrojo térmico. Dadas las características de estos detectores, este es un satélite con excelentes prestaciones para la gestión de emergencias y monitoreo de los recursos naturales (fig.1).

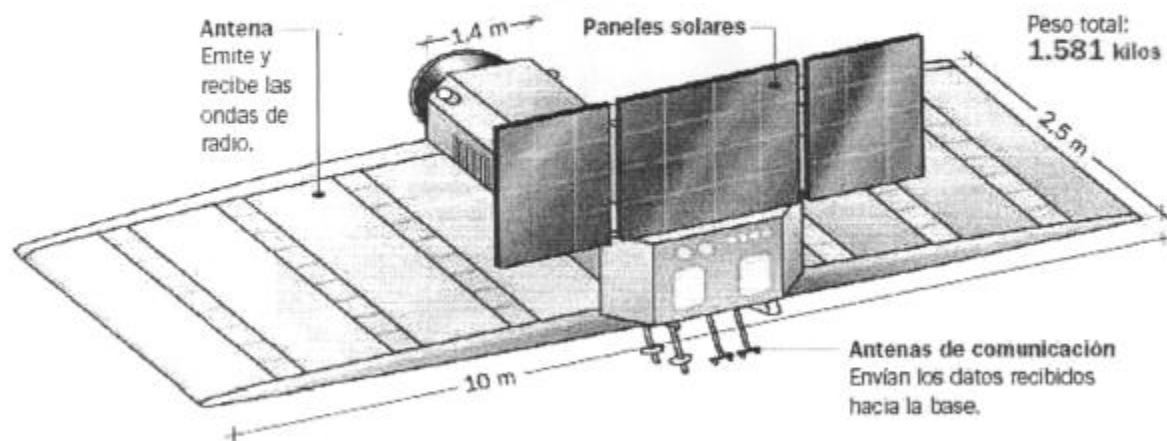


Fig.1: Esquema del satélite SAOCOM.

La participación del Grupo Energía Solar de la CNEA, junto con técnicos profesionales de distintos departamentos del Centro Atómico Constituyentes (CAC), está dada en el diseño, desarrollo de tecnologías, ensayo y construcción de los paneles de potencia del satélite [6-12].

2.3 AR en celdas solares para aplicaciones espaciales

Como fue dicho anteriormente, las celdas solares para uso espacial deben tener, entre otros requisitos, una alta eficiencia de conversión. El uso de capas AR en celdas solares, aumenta su eficiencia y se aplican tanto en el ámbito terrestre como en el espacial. Ejemplos de esto son las celdas para aplicaciones espaciales de doble y triple juntura fabricadas por las empresas Spectrolab Emcore, [13, 14] (figs.2 y 3 respectivamente).

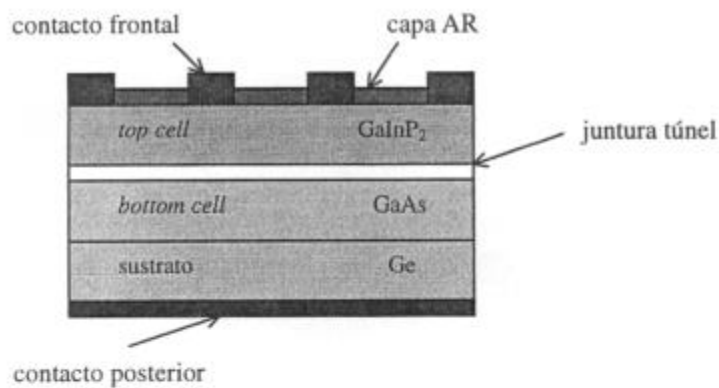


Fig.2: Celda Spectrolab de doble juntura.

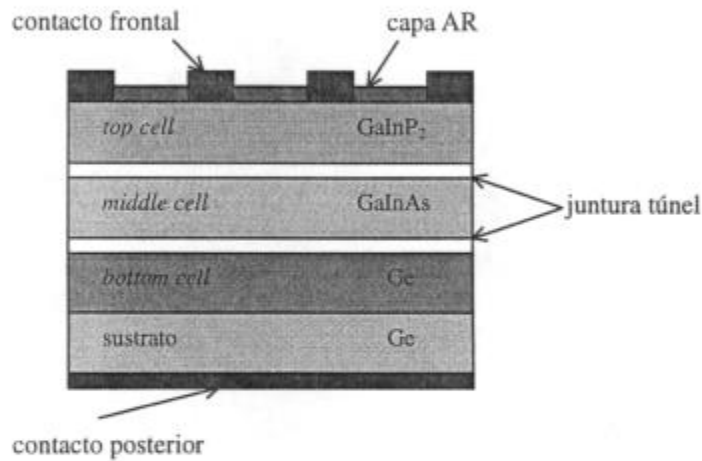


Fig.3: Celda Emcore de triple juntura.

Por ejemplo, la celda triple juntura GaInP₂/GaInAs/Ge marca Emcore posee una doble capa dieléctrica AR de TiO_x/Al₂O₃, la cual está diseñada para minimizar la reflexión en la celda solar encapsulada [15].

El análisis de rayos X dispersivo en energía (EDAX) sobre la cara frontal de un celda doble juntura GaInP₂/GaAs/Ge marca Spectrolab, puede verse en la fig.4. Se observa la presencia de los elementos químicos constitutivos de los distintos semiconductores de cada subcelda: P, In, Ga, As, Ge, observándose además la presencia de Al y Ti, elementos compatibles con la existencia una doble capa antirreflectante de TiO₂/Al₂O₃.

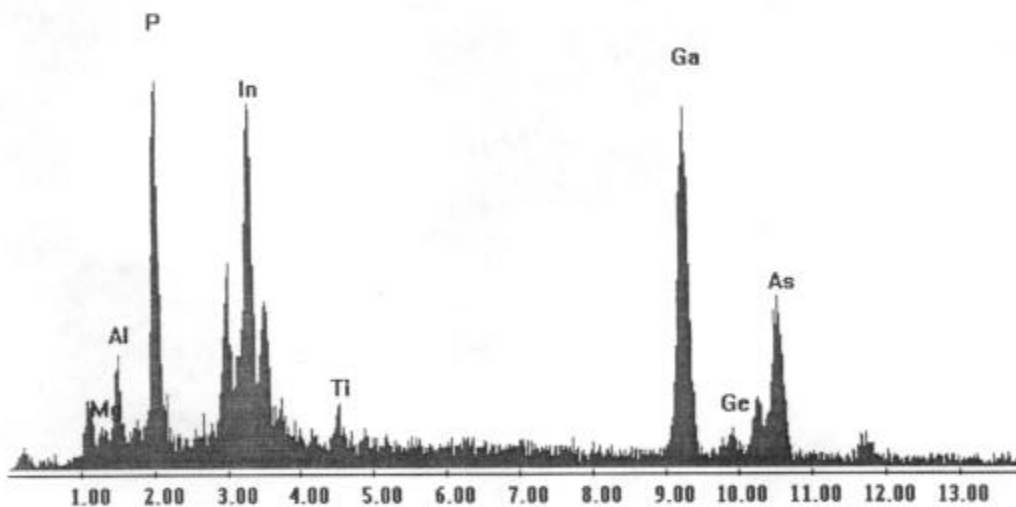


Fig.4: Análisis de rayos X dispersivo en energía (EDAX) de la superficie frontal de una celda Spectrolab.

2.4 Índice de refracción en películas delgadas de materiales dieléctricos

El índice de refracción de las capas de materiales dieléctricos depende de varios factores [16]:

a) Tipo de material

Si consideramos los elementos presentes en la tabla periódica, el índice de refracción n aumenta con el incremento del peso atómico. A 400 nm, al C ($Z=6$) le corresponde $n=2,38$, al Si ($Z=14$) le corresponde $n=3,4$ y al Ge ($Z=32$) le corresponde $n=4,0$.

Existe una dependencia entre el índice de refracción del material y la naturaleza de sus uniones químicas. Los compuestos con un alto grado de uniones iónicas muestran índices de refracción más bajos que compuestos con un alto grado de uniones covalentes. Por ejemplo, en orden creciente de uniones covalentes, el PbF_2 posee $n=1,76$, el PbO posee $n=2,6$ y el PbTe posee $n=3,9$ ($\lambda = 400$ nm).

b) Estructura cristalina

Un mismo material puede tener diferente índice de refracción para estructura cristalina diferente. Podemos citar como ejemplo al TiO_2 , dependiendo de la temperatura del proceso de elaboración, se pueden obtener películas amorfas, fase anastasa, fase rutilo o una mezcla de fases, que provocan importantes variaciones en el índice.

c) Tamaño de grano, densidad de empaquetamiento (packing density) y efectos de absorción de vapor de agua

Otros factores que influyen en el índice, además del tipo de material y la estructura cristalina, son el tamaño de grano y la densidad de empaquetamiento. Una menor densidad produce un decrecimiento en el índice de refracción. Óxidos tales como el CeO_2 , Al_2O_3 o MgO son ejemplos típicos del incremento de n con el tamaño de grano. Por otra parte los fluoruros, tal como el MgF_2 , tienden a formar películas delgadas con menor densidad de empaquetamiento, lo que lleva a un $n=1,32$ en lugar de $n=1,38$.

Este fenómeno tiene su explicación en que durante la exposición al aire, la película absorbe vapor de agua que pasa a ocupar los espacios vacíos. Se observa que para capas más compactas se obtiene un aumento en el índice de refracción.

d) Composición

El índice de refracción depende también de la composición de la capa. Un ejemplo de ello es el SiO_x , películas de SiO poseen un $n=2,0$ en el visible, mientras que en películas de $\text{SiO}_{1,5}$ (Si_2O_3) el n cae a 1,55. Por último, una mayor oxidación lleva al índice del SiO_2 , $n=1,46$.

Como ejemplo, se citan los índices de refracción de algunos materiales aptos para ser utilizados en las capas AR (Tabla 1) [16, 17].

Material	n (550 nm)
Y_2O_3	1,82
Sc_2O_3	1,86
La_2O_3	1,95
Si_3N_4	2,0
SiO	2,0
HfO_2	2,0
ZrO_2	2,1
TiO_2	2,3
ZnS	2,3
Al_2O_3	1,59

Tabla 1: Índices de refracción de algunos materiales apropiados para ser utilizados como capa AR.

2.5 Elaboración de películas dieléctricas

En la elaboración de capas o multicapas AR para celdas solares, se pueden utilizar diversos métodos, dependiendo de las propiedades que se quieran obtener. Esas técnicas comienzan con el depósito de la capa sobre el sustrato; en particular, para obtener películas dieléctricas de TiO_2 , se puede depositar directamente este compuesto sobre el sustrato o bien, depositar Ti y posteriormente oxidarlo.

Cada técnica permite depositar mejores o peores películas, y todas son capaces de producir capas con alguna cualidad excelente [18].

2.5.1 Técnicas de evaporación

Una de las técnicas más viejas para la deposición de películas delgadas es la *evaporación térmica*. En este método, la evaporación está basada en la ebullición o

sublimación del material que se calienta. Este último se coloca en una nave o filamento de material refractario por el que circula una corriente, de modo que el calentamiento se produce por efecto Joule (fig.5a).

El calentamiento de la nave también puede ser inductivo. Con este método se pueden obtener altas velocidades de deposición (fig.5b).

Una ventaja de estas dos técnicas es que no se produce radiación ionizante, mientras que una desventaja es que puede existir contaminación proveniente de la nave desde donde el material se calienta [19, 20].

En la *evaporación por haz de electrones*, estos últimos son acelerados por un campo eléctrico hasta la superficie del material a ser evaporado, el cual funde localmente. Para impedir que impurezas de la nave reaccionen con el material, un campo magnético dirige los electrones hacia el mismo. El material se coloca en una nave refrigerada con agua para poder obtener una velocidad alta y constante de evaporación [20] (fig.5c).

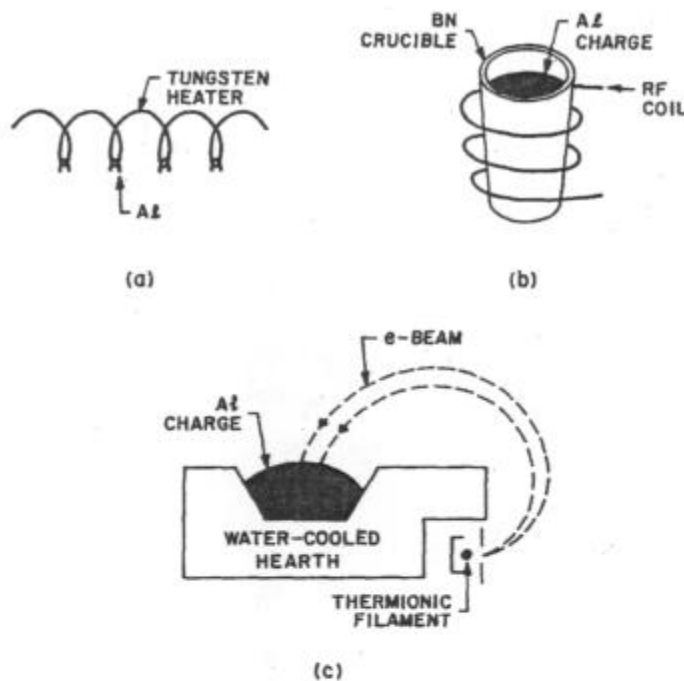


Fig.5: Distintas técnicas de evaporación: a) evaporación térmica, b) calentamiento inductivo, c) evaporación por haz de electrones.

Este método es bueno para la evaporación de óxidos, ya que se pueden obtener películas transparentes y evitar su descomposición [16].

Las ventajas de este método es que se pueden eludir las reacciones del material a ser evaporado con la nave, a la vez que se obtienen altas temperaturas y se evita la disociación en otros compuestos. Una desventaja es que los sustratos se pueden cargar eléctricamente y el material evaporado se puede ionizar [16]. Además, dado que el haz incidente de electrones causa emisión de rayos X, se puede inducir daño por rayos X y posiblemente algún daño debido a los iones sobre el sustrato (a voltajes mayores a 10 kV) [19].

En la *evaporación mediante ablación láser* se utiliza la radiación producida por un láser para ablacionar un blanco (material a evaporar) y depositar el material erosionado sobre el sustrato [19].

No hay que descartar que el método empleado para la deposición de la capa puede producir daño en el sustrato. Si comparamos evaporación por haz de electrones con evaporación térmica, ambos métodos afectan la superficie. Si bien la degradación es más severa cuando se utiliza el haz de electrones, es aún significativa cuando se utiliza evaporación térmica [21].

2.5.2 *Sputtering*

El *sputtering* es un fenómeno físico que involucra la aceleración de iones, usualmente Ar^+ , a través de un gradiente de potencial y el bombardeo por estos iones hacia el blanco. A través del momento transferido, los átomos que se encuentran cerca de la superficie del material del blanco son transportados como vapor hacia el sustrato (fig.6) [20].

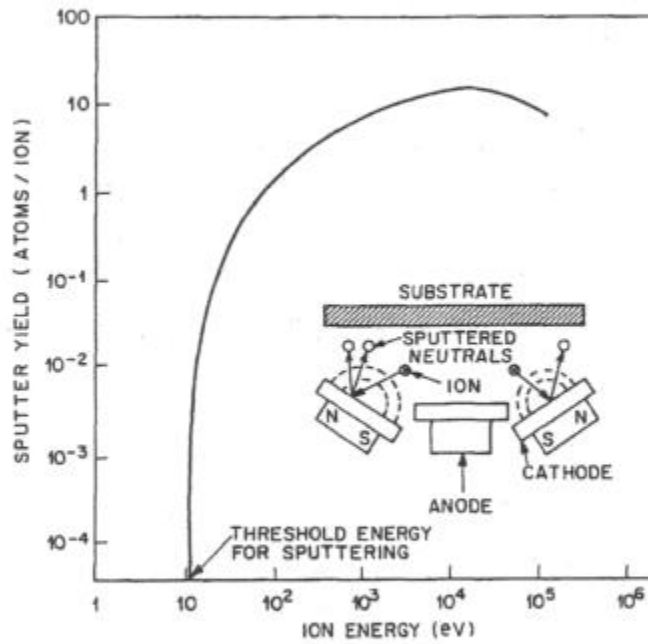


Fig.6: Dispositivo característico para realizar *sputtering*.

Este método provee de una mejor adherencia al film depositado que otros métodos. El *sputtering* es básicamente un proceso a baja temperatura, donde una cantidad considerable de energía es disipada en la superficie del blanco. Para liberar un átomo se requiere de 100 a 1000 veces la energía de activación necesaria para la evaporación, limitando la velocidad de *sputtering* a una capa atómica por segundo.

Esta técnica puede hacerse también en presencia de un gas reactivo que modifica las propiedades de la capa depositada. En este caso, el método es llamado *sputtering reactivo*.

El aspecto más negativo es la complejidad del proceso comparada con el proceso de evaporación, el excesivo calentamiento del sustrato debido al bombardeo con electrones secundarios y finalmente la baja velocidad de deposición [19].

Ion plating es una técnica que combina el *sputtering* y el proceso de evaporación. El material es evaporado en presencia de una descarga luminosa (*glow discharge*). Este método originalmente se aplicó a la evaporación de metales sobre sustratos metálicos [16].

2.5.3 Métodos químicos

Como ejemplo de un método químico se puede citar CVD (chemical vapour deposition)

en sus diversas variantes: LPCVD (low pressure chemical vapour deposition), MOCVD (metal organic chemical vapour deposition), APCVD (atmospheric pressure chemical vapour deposition), PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition). Existen también otros métodos, como pirólisis o spray pirólisis y sol gel.

El proceso llamado *chemical vapor deposition* consiste en la vaporización de una sustancia, que luego es descompuesta térmicamente o reacciona con otros gases o líquidos, dando lugar posteriormente a una reacción entre los productos, los cuales se depositan atomísticamente (átomo a átomo) sobre el sustrato.

Como fue mencionado anteriormente, hay diversos tipos de reacciones que se clasifican como CVD; por ejemplo la "pirólisis" (descomposición térmica), que consiste en la descomposición térmica de un compuesto que va a depositarse en forma de un residuo estable. Por ejemplo, se obtiene deposición de Al_2O_3 mediante pirólisis de aluminium triethoxide en vacío a $550^\circ C$ y también de aluminum triisopropoxide [22].

La ventaja de la utilización de esta técnica a presión atmosférica es que la velocidad de deposición de la capa es mayor que la de otros métodos [19].

La técnica proceso *sol-gel* es aquella en la cual el producto final es obtenido a partir de un material llamado precursor. El término *sol-gel* se deriva del hecho en que el material precursor inicialmente en fase líquida, preparado en solución o suspensión coloidal (SOL), pasa a un estado de gel (GEL) previamente a la conversión del producto final.

REFERENCIAS

- [1] 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, L.B. Quintero. "Elaboración y caracterización de celdas paneles solares de silicio cristalino para su ensayo en el satélite SAC-A", Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente **1**, 1(1997).
- [2] C.G. Bolzi, C.J.Bruno, J.C. Durán, E.M. Godfrin, M.G. Martínez Bogado, L.M. Merino, J.C. Plá, M.J.L. Tamasi, M.P. Barrera, "SAC-A satellite: first experiment of argentine solar cells in space", Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1344 (2000).
- [3] E.M. Godfrin, M.G. Martínez Bogado, M.J.L. Tamasi, J.C. Durán, "Determinación de parámetros característicos de celdas solares en el espacio a partir de mediciones recibidas por telemetría", Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente **4**, 04.17 (2000).

[4] C.G. Bolzi, C.J. Bruno, J.C. Durán, E.M. Godfrin, M.G. Martínez Bogado, L.M. Merino, J.C. Plá, M.J.L. Tamasi, M. Barrera, "First experiment of argentine solar cells in space: modules fabrication, characterisation, and telemetry data analysis from SAC-A satellite", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **73**, 269 (2002).

[5] <http://www.conae.gov.ar/satelites/sacom.html>

[6] C.G. Bolzi, C.J. Bruno, E.M. Godfrin, M.G. Martínez Bogado, J. Plá, S.E. Rodríguez, M.J.L. Tamasi, M. Alurralde, P. Cabot, E. Carella, J. Fernández Vázquez, C.D. Franciulli, V. Goldbeck, E. Mezzabolta, F. Antonuccio, S.L. Nigro, J.C. Durán, "Convenio de cooperación CONAE-CNEA: desarrollo, fabricación y ensayo de paneles solares para misiones satelitales argentinas", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **5**, 04.5 (2001).

[7] E.M. Godfrin, J.C. Durán, "Paneles solares para la misión satelital SAOCOM: Primeras etapas de diseño", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **6**, 04.19 (2002).

[8] J.C. Durán, C.J. Bruno, M. Alurralde, F. Antonuccio, C.G. Bolzi, P. Cabot, E. Carella, J. Fernández Vázquez, A. Filevich, C.D. Franciulli, E.M. Godfrin, V. Goldbeck, M.G. Martínez Bogado, E. Mezzabolta, S.L. Nigro, J. Plá, S.E. Rodríguez, M.J.L. Tamasi, "Convenio de cooperación CONAE-CNEA: desarrollo, fabricación y ensayo de paneles solares para misiones satelitales argentinas – actividades desarrolladas en el último año", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **6**, 04.13 (2002).

[9] A. Filevich, C.J. Bruno, J. Fernández Vázquez, M. Alurralde, I. Prario, M.J.L. Tamasi, M.G. Martínez Bogado, J.C. Plá, J.C. Durán, J. Schuff, A. Burlon, P. Stoliar, D. Minsky, A. Kreiner, R. Mayer, "A Compact Portable Setup for in situ Solar Cells Degradation Studies". *IEEE Transactions on Nuclear Science* **50**, 2380 (2003).

[10] Bolzi, C.J. Bruno, P. Cabot, E. Carella, J.C. Durán, J. Fernández Vázquez, C.D. Franciulli, E.M. Godfrin, V. Goldbeck, M.G. Martínez Bogado, A. Moglioni, J. Plá, S.E. Rodríguez, M.J.L. Tamasi, M. Alurralde, F. Antonuccio, A. Filevich, A. Iglesias, E. Mezzabolta, S.L. Nigro, "Desarrollo, fabricación y ensayo de paneles solares para misiones satelitales argentinas - primer módulo para ensayos", *Avances en Energías Renovables Medio Ambiente* **7**, 04.07 (2003).

[11] M. Alurralde, M.J.L. Tamasi, C.J. Bruno, M.G. Martínez Bogado, J.C. Plá, J. Fernández Vázquez, J. Durán, J. Schuff, A.A. Burlon, P. Stoliar, A.J. Kreiner, "Experimental and theoretical radiation damage studies on crystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, en prensa, (2004).

[12] M.J.L. Tamasi, M. Alurralde, I. Prario, A. Filevich, R. Mayer, J.C. Durán, M.G. Martínez Bogado, J. Plá, C.J. Bruno, J. Fernández Vázquez, "Comparison of electron and proton radiation damage in solar cells for space uses". Aceptado para su presentación en la 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2004)

[13] <http://www.spectrolab.com>

[14] <http://www.emcore.com>

- [15] N.S. Fatemi, P.R. Sharps, M.A. Stan, D.J. Aiken, B. Clevenger, H.Q. Hou, "Radiation-hard high-efficiency multi-junction solar cells for commercial space application", 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2155 (2001).
- [16] E. Ritter, "Dielectric film materials for optical applications", *Physics of thin films* **8**, ed. by G. Hass, M.H. Francombe, R.W. Hoffman, Academic Press, (1975).
- [17] D.J. Aiken, "High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **64**, 393 (2000).
- [18] J.M. Bennet, E.P. Pelletier, G. Albrand, J.P. Borgogno, B. Lazarides, C.K. Carniglia, R.A. Schmell, T.H. Allen, T. Tuttle-Hart, K.H. Guenther, A. Saxer, "Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques", *Applied Optics* **28**, 3303 (1989).
- [19] M. Madou, "Fundamentals of microfabrication", CRC Press LLC, (1997).
- [20] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, (1981).
- [21] M. Cudzinovic, T. Pass, A. Terao, P.J. Verlinden, R.M. Swanson, "Degradation of surface quality due to anti-reflective coating deposition on silicon solar cells", *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 295 (2000).
- [22] K.L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc Graw Hill Book Company, (1969).

CAPÍTULO 3

PELÍCULAS DIELECTRICAS ANTIRREFLECTANTES - PASIVANTES SOBRE SUPERFICIES PLANAS

3.1 Capas antirreflectantes sobre celdas solares

La reflectividad de los semiconductores es, en general, mayor a un 30 %. En el caso del silicio, esta cantidad varía desde aproximadamente un 33% en el infrarrojo (IR) hasta un 55% en el ultravioleta (UV). Para incrementar la eficiencia de las celdas solares de silicio es necesario disminuir la reflectividad de la cara frontal de la celda solar, maximizando de este modo la fracción de energía absorbida; la forma de conseguir esto es mediante el uso de técnicas antirreflectantes (AR). A tal fin se han desarrollado distintas técnicas AR, las cuales consisten en el depósito de multicapas dieléctricas, la textura superficial, o la combinación de ambas, esto es depositando la multicapa sobre la superficie ya texturada.

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 del índice y espesor de cada capa se realiza numéricamente pesando la transmitancia de la multicapa con el espectro solar y la respuesta espectral del dispositivo en función de obtener la máxima corriente de cortocircuito. Una vez obtenido el índice de refracción adecuado, se seleccionan materiales cuyas propiedades ópticas resulten similares a las obtenidas en el proceso de optimización.

3.2 Propagación de ondas en una multicapa

Se quiere obtener la reflectancia producida por una multicapa, es decir una sucesión de capas planas delgadas y paralelas. Estas últimas pueden ser utilizadas como capas antirreflectantes, las cuales reducen la reflectividad de un sustrato dado, en un determinado intervalo de longitudes de onda.

El tratamiento más riguroso para abordar este tema deriva de la teoría del electromagnetismo, donde el cálculo de la reflectancia, la transmitancia y la absorbancia de una o muchas capas se reduce básicamente a resolver un problema con condiciones de contorno [1].

En la fig.1 se considera una onda electromagnética plana incidiendo sobre una capa de material dieléctrico homogéneo. Según este esquema, la zona 1 es un medio semi-infinito homogéneo (por ejemplo aire o vacío), la zona 2 es la película dieléctrica de espesor h (por ej. TiO_2) y la zona 3 es un medio semi-infinito homogéneo diferente (por ej. el sustrato de Si).

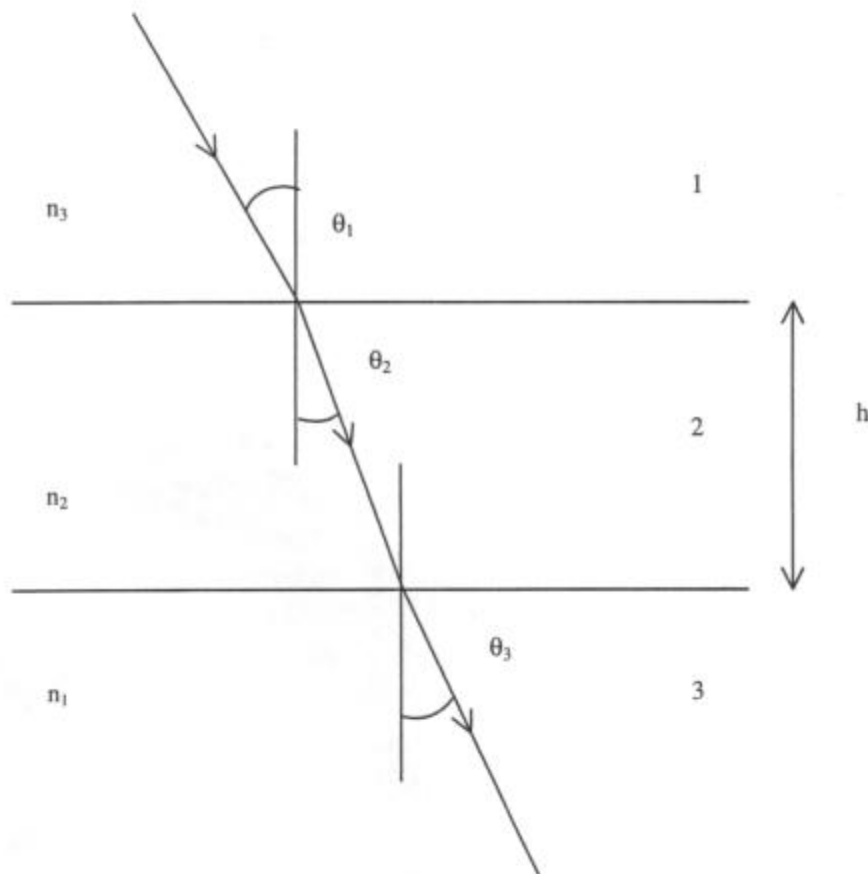


Fig.1: Propagación de una onda electromagnética a través de una película homogénea.

Además, suponiendo que todos los medios son no magnéticos ($\mu = 1$) resultan entonces índices de refracción $n = \sqrt{\mu\epsilon} = \sqrt{\epsilon}$.

Siguiendo un extenso desarrollo se obtiene la siguiente expresión para la reflectividad [1]:

$$\mathcal{R} = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos 2\beta} \quad (3.1)$$

donde

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \text{y} \quad \beta = k_o n_2 h \cos \theta_2 \quad (3.2)$$

Una expresión análoga a r_{12} puede obtenerse para r_{23} , r_{12} y r_{23} son los coeficientes de reflexión entre los medios 1-2 y 2-3 respectivamente, k_o es el número de onda de la radiación incidente y θ_i son los ángulos definidos en la fig.1. Es importante mencionar que la cantidad $n_2 h$ se conoce como *espesor óptico*.

Analizando la función \mathcal{R} con $n_2 h$ como variable se tiene que hay un extremo cuando:

$$n_2 h = \frac{m \lambda_o}{4 \cos \theta_2} \quad \text{con} \quad m = 0, 1, 2 \text{ y } \lambda_o = \frac{2\pi}{k_o} \quad (3.3)$$

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

$$\mathcal{R} = \left(\frac{n_1 n_3 - n_2^2}{n_1 n_3 + n_2^2} \right)^2 \quad (3.4)$$

Si $n_1 < n_2 < n_3$ puede demostrarse que \mathcal{R} tiene mínimos si $n_2 h$ es múltiplo impar de $\frac{\lambda_o}{4}$.

Es más, si $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$ la reflectividad para la incidencia normal sería cero.

En la fig. 2 se observa la curva universal para \mathcal{R} vs $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$ basada en la ecuación (3.4) [2].

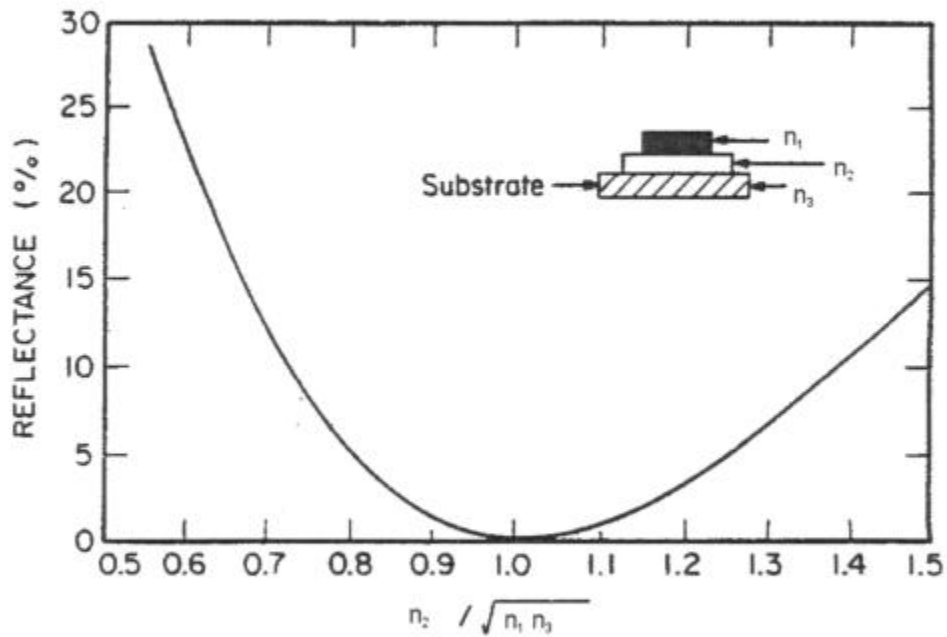


Fig.2: Curva universal para la reflectancia de una película transparente cuarto de onda e índice $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$ (n_1 y n_3 son los índices del medio y del sustrato respectivamente).

Para un sistema con índices n_1, n_2, n_3, n_4 para el medio de incidencia, primera capa, segunda capa y sustrato respectivamente y, además, con las dos capas cuarto de onda con los mismos espesores ópticos, la reflectancia está dada por:

$$\mathcal{R}_{\frac{\lambda}{4}} = \left(\frac{n_2^2 n_4 - n_3^2 n_1}{n_2^2 n_4 + n_3^2 n_1} \right)^2 \quad (3.5)$$

Se obtiene reflectancia cero cuando:

$$n_4 n_2^2 = n_3^2 n_1 \quad (3.6)$$

La condición (3.6) da mayor flexibilidad para obtener un cero o dos ceros para la reflectancia. Por ejemplo, para láminas cuarto de onda sobre Ge, se obtiene el gráfico de la fig.3 [2].

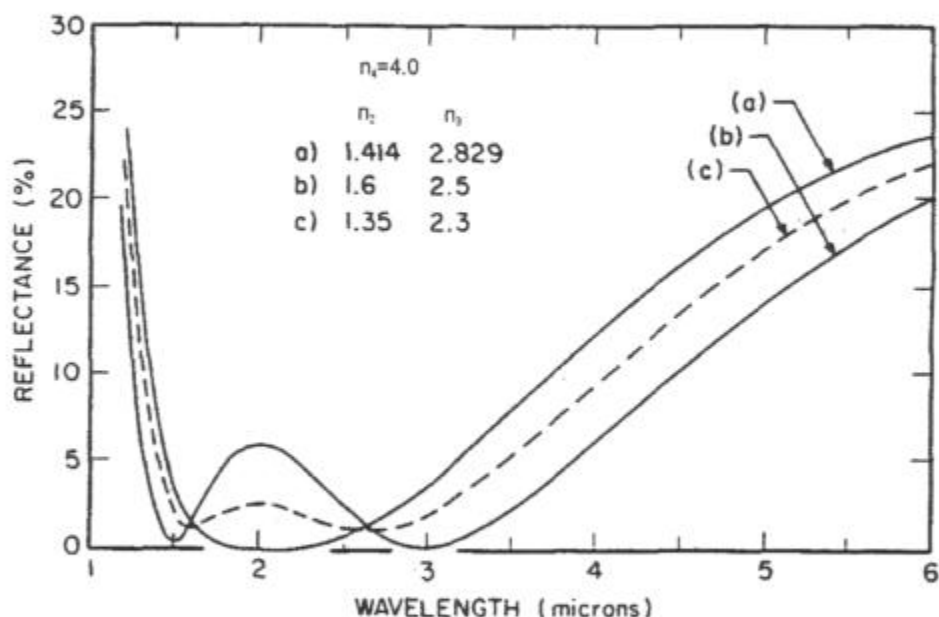


Fig. 3: Reflectancia vs. longitud de onda para para una bicapa cuarto de onda sobre Ge ($n_4 = 4,0$). (a) Un cero, $n_2 = 1,414$, $n_3 = 2,829$). (b) Dos ceros, $n_2 = 1,6$, $n_3 = 2,51$. (c) Caso intermedio, $n_2 = 1,35$, $n_3 = 2,3$.

Al aumentar el número de capas, el análisis matemático se vuelve más complicado. Este tema fue tratado extensamente por diversos autores, entre los cuales se puede citar a F. Abelés, quien aborda la teoría general. Para el caso de una multicapa formada por materiales dieléctricos homogéneos, la aplicación de las ecuaciones de Maxwell conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales para las amplitudes de los campos cuya solución puede expresarse por medio de una relación entre matrices [1]. De este modo, luego de aplicar las condiciones de contorno, se obtienen los coeficientes de reflexión y transmisión.

3.3 Aplicación en celdas solares de Si cristalino

Si consideramos el problema real, minimizar la reflectancia de una celda solar, podemos considerar el sistema formado por el sustrato (Si, $n \approx 3,5$) con su capa antirreflectante, que puede consistir en una o más películas dieléctricas con índices de refracción y espesores adecuados. El caso más general se refiere a la celda solar encapsulada, es decir, el sistema anterior al que se suma un vidrio protector y su respectiva capa AR.

Debe tenerse también en cuenta que el índice de refracción es función de la longitud de onda y que posee además 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 (transverso-eléctrica) y la otra mitad de ondas TM (transverso-magnética), siendo válida esta aproximación cuando el sol está en el cenit [3].

$$\mathcal{R} = 0,5 \mathcal{R}_{TE} + 0,5 \mathcal{R}_{TM}$$

Se deben tener en cuenta, además, tanto las características espectrales de la radiación solar, así como también la respuesta espectral del dispositivo.

La integral del producto de la transmitancia ($1 - \mathcal{R}$, siempre que la multicapa no sea absorbente), el espectro solar y la respuesta espectral interna del dispositivo, da por resultado la corriente de cortocircuito. La corriente de cortocircuito será el parámetro que se buscará maximizar para realizar los cálculos de multicapas 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]:

$$J_{cc} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)(1 - R(\lambda))Q(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

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

3.3.1 Optimización teórica

Los índices de refracción y espesores de cada una de las capas que constituyen una multicapa definen la transmitancia de dicha multicapa a una dada longitud de onda. 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 transmitancia 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 consistió en variar, en principio, el índice de refracción y espesor de cada capa, de manera tal que la transmitancia resultante de la multicapa hiciera máxima la corriente de cortocircuito [4]. Para realizar los cálculos se utilizó un programa FORTRAN desarrollado en el Grupo Energía Solar de la CNEA. En los cálculos realizados, la integral del producto la transmitancia de la multicapa, la irradiancia espectral solar y la respuesta espectral interna es dividida por la integral del producto de la respuesta espectral por la irradiancia espectral solar, la cual representa la máxima corriente de cortocircuito obtenible si la multicapa tuviera transmitancia igual a 1. De esta forma, se obtiene una corriente de cortocircuito normalizada respecto a su valor máximo teórico.

Durante el proceso de elaboración de una celda solar, más precisamente en la elaboración de la juntura, 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 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 transmitancia de la multicapa AR, la cual es depositada precisamente sobre la superficie frontal de la celda, por lo tanto debe ser tenido en cuenta en el proceso de optimización AR.

Se debe tener en cuenta también el vidrio que protege la celda solar, pegado por un elastómero de índice de refracción similar al del vidrio. 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 más eficientes, siendo el MgF_2 el material usualmente utilizado con este fin. Consecuentemente, en este trabajo se consideró un sistema formado por cuatro capas: MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si (fig.4).

Primeramente se realizó la optimización teórica de los espesores de las capas antirreflectantes del vidrio y del silicio. En el sistema se consideró un vidrio con espesores de 100 μm y 150 μm . Se utilizó el espectro solar AM0 con incidencia normal. La elección del TiO_2 está relacionada con el hecho de que posee un índice de refracción adecuado como AR en celdas de silicio encapsuladas y a la factibilidad de depositar películas delgadas de dicho material.

Posteriormente se evaluó la influencia del espesor de la película de SiO_2 pasivante y del apartamiento de los espesores de las capas AR respecto de los valores óptimos.

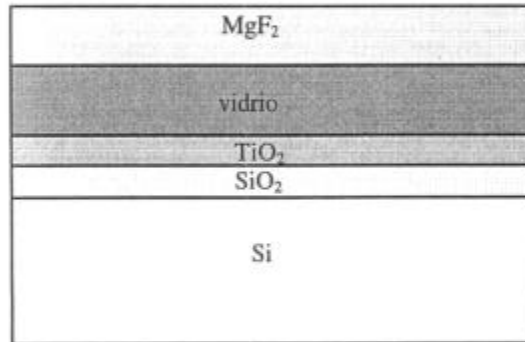


Fig.4: Esquema del sistema MgF₂-vidrio-TiO₂-SiO₂-Si estudiado.

El índice de refracción del TiO₂ (fase rutilo) fue extraído de la referencia [5], mientras que el correspondiente al silicio cristalino fue tomado de [6]; los valores del espectro solar AM0 son aquellos reportados en [7]. Para el MgF₂ se consideró un índice fijo de 1,38 y para el SiO₂ de 1,46.

3.3.2 Resultados de la optimización

Con el fin de evaluar la influencia del espesor de SiO₂, se optimizó para distintos espesores de SiO₂ en el intervalo [0 - 60 nm] la configuración descrita anteriormente, considerando un espesor fijo para el vidrio (100 μm) y hallando los espesores óptimos de MgF₂ y TiO₂. En la fig.5 se muestran los resultados.

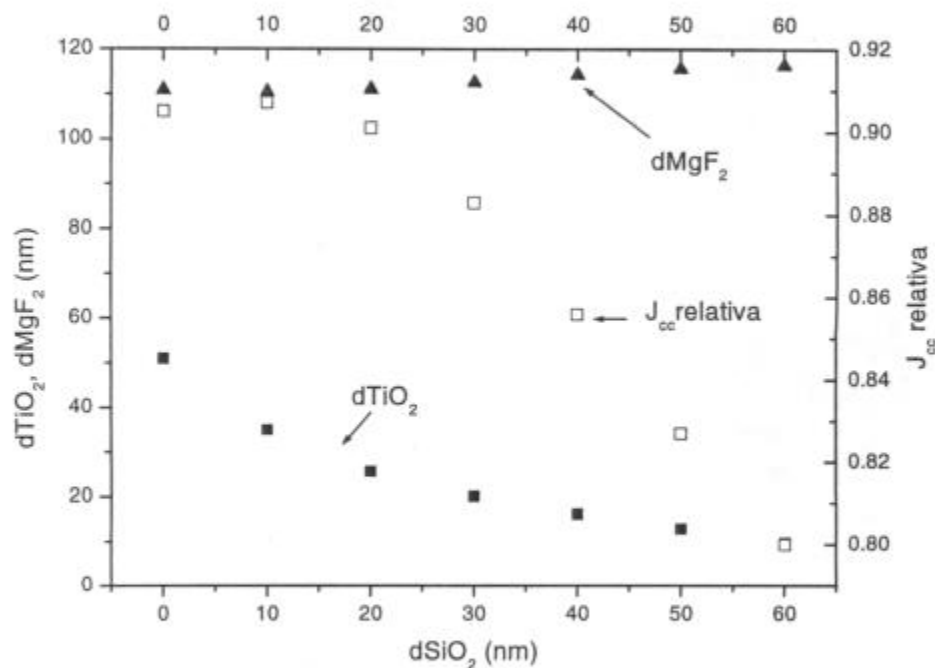


Fig. 5: Espesores óptimos de MgF₂ – TiO₂ y corriente de cortocircuito relativa en función del espesor del SiO₂ pasivante, $d_{\text{vidrio}} = 100 \mu\text{m}$.

Se observa que, a medida que el espesor de SiO₂ aumenta, disminuye el espesor óptimo del TiO₂, mientras que prácticamente no influye en los espesores de la capa AR del vidrio. Dado que la corriente de cortocircuito también disminuye para espesores de SiO₂ crecientes, puede concluirse que la presencia del SiO₂ deteriora las características AR de la multicapa. Esta situación es consistente con el hecho de que las multicapas dieléctricas AR “adaptan” el índice de refracción desde el sustrato hacia el medio desde el cual incide la luz escalonándose de mayor a menor; dado que el SiO₂ ($n \sim 1,46$) se encuentra entre el Si ($n \sim 3,5$) y el TiO₂ ($n \sim 2,4$), no se verifica el ordenamiento mencionado y empobrece la característica AR de la multicapa. Sin embargo, puede tolerarse un espesor reducido de SiO₂, del orden de los 10 nm, de manera tal que éste conserva su función como pasivante de la superficie frontal teniéndose un mínimo deterioro en la corriente de cortocircuito. Cabe destacar que, al usar TiO₂ como AR para el Si, es necesario el crecimiento de una película de SiO₂ en la interfaz Si-TiO₂ dado que este último provee una pobre pasivación superficial del Si [8].

Se estudió también la influencia sobre la J_{cc} de variaciones en los espesores de las capas de MgF₂ y TiO₂ a fin de determinar la precisión con que deben ser elaboradas. Primeramente, se calculó la corriente de cortocircuito variando el espesor de TiO₂ y fijando el del MgF₂ en su valor óptimo. Se consideró el caso particular de un espesor de 10 nm para el SiO₂ pasivante (fig.6).

El valor óptimo en la corriente de cortocircuito se obtiene para un espesor de TiO_2 de 35 nm. Se puede observar que una tolerancia del 1 % de deterioro en la J_{cc} alrededor de este punto implica variaciones en el espesor de la capa AR del silicio entre 26 y 45 nm.

Posteriormente se realizó el mismo trabajo, pero esta vez variando el espesor de MgF_2 y fijando el de TiO_2 (fig.7).

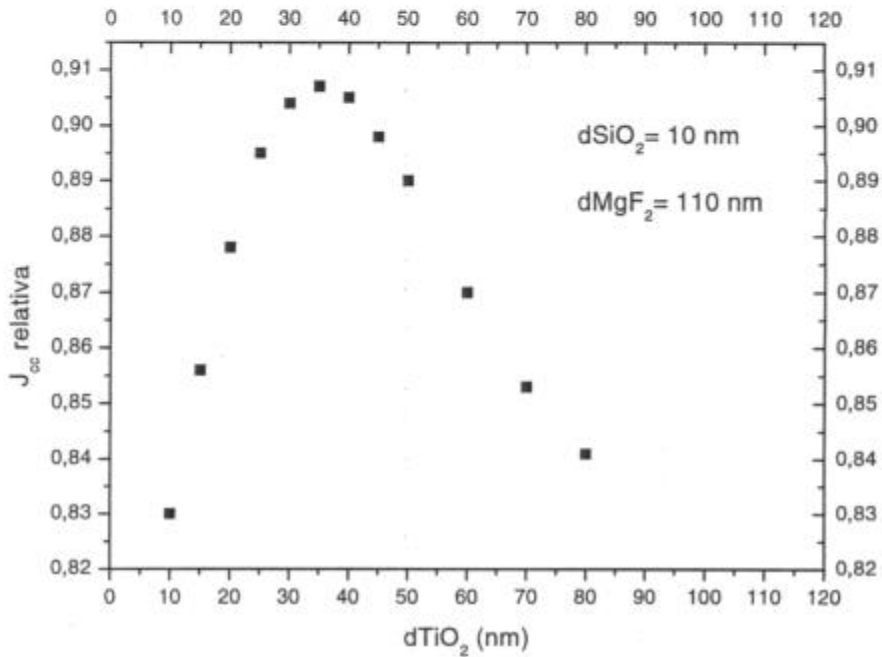


Fig.6: Influencia de la variación del espesor de la capa AR del Si (TiO_2) cuando se mantienen los otros espesores del sistema fijos.

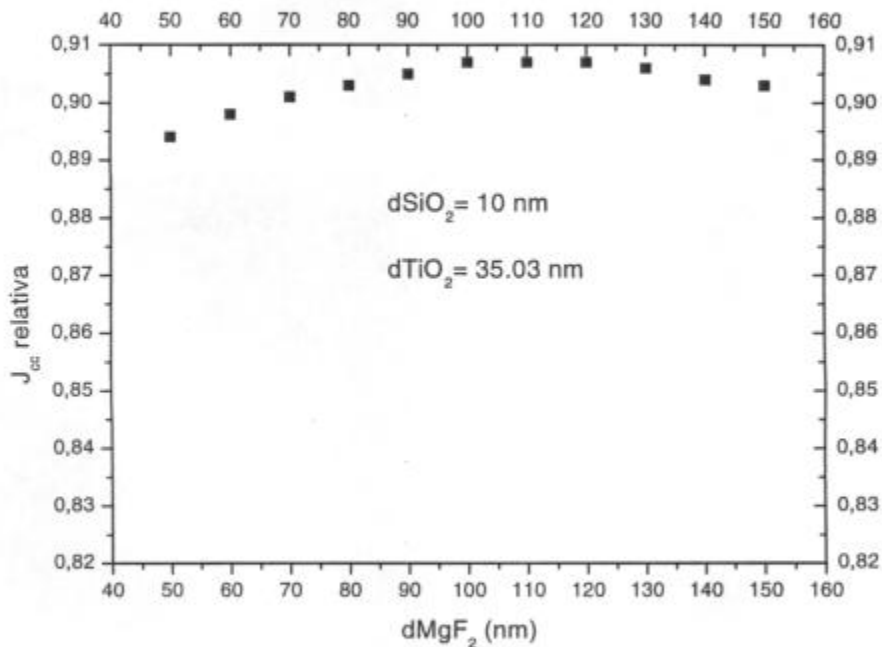


Fig.7: Influencia de la variación del espesor de la capa AR del vidrio (MgF_2) cuando se mantiene el espesor de las otras capas del sistema fijo.

Puede observarse que el apartamiento respecto del espesor óptimo de la capa AR del silicio produce una variación en la corriente de cortocircuito mayor que la capa AR del vidrio. Esto es debido a que la reflectividad del silicio es mayor a la del vidrio (~ 30 % contra ~ 4 %) y, por lo tanto, variaciones en las características ópticas del AR del silicio pesan más que las del AR del vidrio.

Para evaluar la influencia del espesor del vidrio se consideró un espesor de 150 μm . Se obtuvieron valores que difieren en un 0.1 % para el caso del espesor óptimo del TiO_2 y de un 0.6 % para el caso del MgF_2 con respecto a los resultados anteriores.

De la misma manera, al estudiar la influencia del apartamiento de los espesores óptimos de las capas de MgF_2 y TiO_2 en la corriente de cortocircuito no se observaron diferencias con respecto a los resultados obtenidos con el vidrio de menor espesor.

3.4 Conclusiones

Se realizó la optimización teórica de un sistema de multicapas dieléctricas de características AR-pasivantes apropiado para celdas solares de Si cristalino y aplicaciones espaciales. Se consideró en particular el sistema conformado por MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si, que es una representación realista de la situación de una celda de Si cristalino encapsulada para aplicaciones espaciales. Se evaluó la influencia del SiO_2 pasivante en el proceso de optimización de los espesores, concluyéndose que el mismo debía ser lo más delgado posible mientras mantenga sus propiedades pasivantes. Asimismo se definió un criterio para el apartamiento de los espesores óptimos de las películas de TiO_2 y MgF_2 , resultando que el primero puede encontrarse en el intervalo [26, 45] nm con una pérdida de a lo sumo el 1% de la máxima corriente de cortocircuito obtenible, mientras que el segundo admite una tolerancia mucho mayor: para limitar la pérdida de corriente con mismo criterio, el espesor de MgF_2 tendría un límite inferior de 60 nm, en tanto que el límite superior va más allá de los 150 nm (valor máximo para el cual se hicieron los cálculos de tolerancia).

REFERENCIAS

- [1] M. Born. y E. Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press, (1959).

- [2] K.L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc Graw Hill Book Company, (1969).
- [3] J. Zhao, M.A. Green, "Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices **38**, 1925 (1991).
- [4] M.P. Barrera, J.C. Plá, "Películas dieléctricas antirreflectantes-pasivantes en celdas solares de silicio cristalino para uso espacial", Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente **7**, 09.07 (2003).
- [5] E. Palik, "Optical constants of semiconductors", Academic Press, (1985).
- [6] M.A. Green, "Silicon Solar Cells, Advanced Principles and Practice", University of New South Wales, (1995).
- [7] J.A. Duffie W.A. Beckman, "Solar Engineering of Thermal Processes", Wiley Interscience, (1980).
- [8] J.D. Moshner, P. Doshi, D.S. Ruby, T. Lauinger, A.G. Aberle, A. Rohatgi, "Comparison of front and back surface passivation schemes for silicon solar cells", Proceedings of the Second World Photovoltaic Energy Conversion Conference and Exhibition, 1894 (1998).

CAPÍTULO 4

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BICAPAS AR-PASIVANTES SOBRE SILICIO

4.1 Introducción

Tal como se mencionó en el Capítulo 3, una vez obtenido el índice de refracción que optimiza el funcionamiento de las propiedades AR de las multicapas dieléctricas, se seleccionan los materiales cuyas características ópticas resulten similares. Tanto el TiO_2 como el ZnS poseen índices de refracción adecuados para funcionar como AR en celdas de silicio encapsuladas.

Existen diversos métodos para obtener una capa de TiO_2 sobre un sustrato. Se puede depositar primeramente Ti o TiO_2 y luego, asegurar la estequiometría y la fase (anastasa, rutilo) mediante un recocido térmico en ambiente de aire u oxígeno.

La película de TiO_2 se puede depositar mediante *evaporación por haz de electrones (e-beam)*, tal como en las refs. [1-3], *sputtering reactivo* como en [4], *sol gel* [5, 6], *spray pyrolysis* [7], *deposición de fase vapor chemical vapor deposition* [8, 9], *ablación láser* [10], o *evaporación reactiva* [11]. Por otra parte, las películas de Ti se pueden depositar mediante *sputtering* [12], *evaporación por haz de electrones* [13], o *evaporación térmica* [14], realizándose en todos los casos un tratamiento térmico posterior en ambiente de oxígeno para oxidar el Ti y asegurar la estequiometría.

En este trabajo se optó por la evaporación térmica de Ti seguida de una oxidación en oxígeno, formándose simultáneamente la multicapa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ durante el mismo proceso térmico. Resultados similares fueron obtenidos por Richards et al. [15], aunque en este caso el proceso térmico se realiza, además de la formación del SiO_2 pasivante, para densificar y asegurar la estequiometría del TiO_2 depositado por *spray pyrolysis* en lugar de la oxidación del Ti . Por otro lado, en las refs. [5] y [1] también se menciona la aparición de SiO_2 en la interfase TiO_2/Ti luego del tratamiento térmico.

Una variante es el trabajo de Yokota et. al. [13], en el que buscan obtener $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a partir del depósito de Ti sobre Si térmicamente oxidado y posterior tratamiento térmico.

4.2 Elaboración de la bicapa TiO₂-SiO₂

Para estudiar el comportamiento de las bicapas AR-pasivantes de TiO₂/SiO₂ sobre la celda solar, se prepararon muestras para formar el sistema: TiO₂ – SiO₂ – Si [16].

Para la elaboración de las muestras se utilizaron obleas de Si monocristalino de origen comercial tipo p, dopadas con boro y crecidas mediante la técnica Czochralski (Cz) con una resistividad de ~1 Ωcm y un espesor de 300 μm.

El primer paso consistió en el corte de las obleas mediante un lápiz de diamante en forma de cuadrados de 2,5 cm de lado. Luego le siguió un ataque químico cuya finalidad es remover las impurezas producidas por el corte y suciedad proveniente del manipuleo. A esta le sigue una limpieza, que se realiza con reactivos analíticos y agua DI (deionizada) de alta resistividad, la cual consta de varias etapas [17]; los pasos seguidos se detallan a continuación:

- a) *Pulido químico*: Su fin es el de remover el daño superficial debido al proceso de corte o pulido mecánico. El pulido químico puede realizarse con soluciones ácidas a temperatura ambiente o con soluciones concentradas de una base a altas temperaturas (típicamente 80°C). Las soluciones ácidas pueden estar formadas por ácido fluorhídrico, ácido nítrico ácido acético, siendo las proporciones de los mismos las que definen la velocidad de ataque [18]. En este trabajo se utilizó una solución basada en ácido fluorhídrico, ácido nítrico ácido acético en proporciones 1:3:1 durante 1 minuto.
- b) *Limpieza orgánica*: Se conoce como *standard cleaning* (SC-1), desarrollada por RCA. Está basada en compuestos alcalinos de alto ph que remueven sustancias orgánicas por oxidación interrumpida. Su finalidad es remover los contaminantes orgánicos de la superficie de la oblea. La misma consiste en sumergir las obleas en una solución de agua DI, agua oxigenada e hidróxido de amonio en proporciones 5:1:1 a temperatura de hervor durante 20 minutos.
- c) *Limpieza inorgánica*: Conocida como SC-2, está basada en compuestos ácidos de bajo ph que elimina iones alcalinos y metales contaminantes no removidos en limpiezas anteriores. Se aplica en forma similar a la anterior. La solución está formada por agua DI, agua oxigenada y ácido clorhídrico en proporciones 8:2:1.

Luego de cada uno de estos pasos se realizan enjuagues intensivos con agua DI de 18 MΩcm; seguidamente se realiza el secado de las obleas con nitrógeno de alta pureza.

Una vez realizada la limpieza, se atacó el óxido nativo mediante una solución diluida de ácido fluorhídrico, de modo tal que se deposita el Ti directamente sobre la superficie de Si en el paso siguiente en condiciones iniciales controladas.

El depósito de la capa de Ti se llevó a cabo en cámara de vacío a presiones de 2 – 2,5 x 10⁻⁵ Torr, donde el metal se evapora por medio del calentamiento por efecto Joule de un filamento de tungsteno. El espesor de la capa de Ti obtenida se midió *in situ* con un monitor de espesores basado en un oscilador mecánico de cuarzo, marca Edwards modelo FTM7.

Para definir el espesor de Ti a evaporar, se tuvo en cuenta que luego de la oxidación el espesor de la película de Ti aumenta un factor *r* al oxidarse. Suponiendo una densidad normal para el Ti evaporado y para la capa de TiO₂ fase rutilo formada luego de la oxidación, el factor *r* se calcula como [14]:

$$d_{TiO_2} = r d_{Ti} \quad (4.1)$$

$$d_{TiO_2} = \frac{M_{TiO_2} \rho_{Ti}}{M_{Ti} \rho_{TiO_2}} d_{Ti} \quad (4.2)$$

donde:

d_{TiO_2} es el espesor de la capa de TiO₂

d_{Ti} es el espesor de la capa de Ti

$M_{TiO_2} = 79,9$ es el peso molecular del TiO₂

$M_{Ti} = 47,9$ es el peso atómico del Ti

$\rho_{Ti} = 4,5 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del Ti

$\rho_{TiO_2} = 4,24 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del TiO₂ (fase rutilo)

En base al formalismo anterior el autor citado en la referencia [14] obtiene $r = 1,77$, que está de acuerdo con sus valores experimentales.

Según la tolerancia calculada en el Capítulo 3, los espesores de Ti adecuados deben encontrarse entre 15 y 25 nm, con los cuales se obtendrían espesores de TiO₂ entre 26 y 45 nm.

El proceso térmico de oxidación utilizado fue el siguiente:

- 1- rampa de calentamiento hasta 700°C con caudal de N₂ de 1 l/min
- 2- introducción de muestras
- 3- calentamiento desde 700 a 900°C con una velocidad de aproximadamente 10°C/min en ambiente de N₂ y O₂ con caudales de 3 l/min cada uno
- 4- proceso a 900°C durante 10 minutos en ambiente de O₂ con un caudal de 6 l/min
- 5- rampa de descenso de temperatura a 3°C/min hasta 800°C en ambiente de N₂ 6 l/min
- 6- extracción de muestras

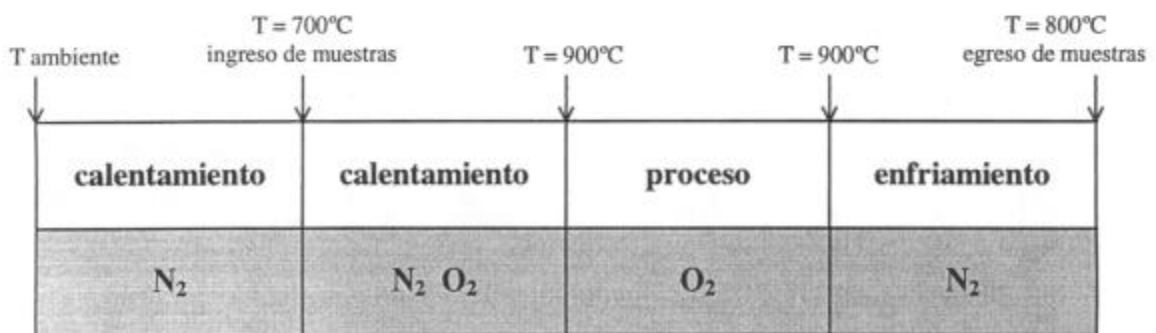


Fig. 1: Esquema del proceso térmico de oxidación del Ti.

El proceso térmico fue optimizado de modo de asegurar una oxidación completa del Ti y la formación de una película delgada de SiO₂ en la interfaz Si-TiO₂ de acuerdo a los requerimientos de pasivación y mínima influencia en la característica AR de la multicapa. La temperatura del proceso asegura la formación de TiO₂ fase rutilo [19].

4.2.1 Resultados

Posteriormente a la oxidación, se midió la reflectividad global de las muestras en función de la longitud de onda mediante un espectrofotómetro GBC UV-vis con esfera integradora. En la fig.2 se observa como disminuye la reflectancia al comparar una muestra de Si con una que posee TiO₂ y SiO₂.

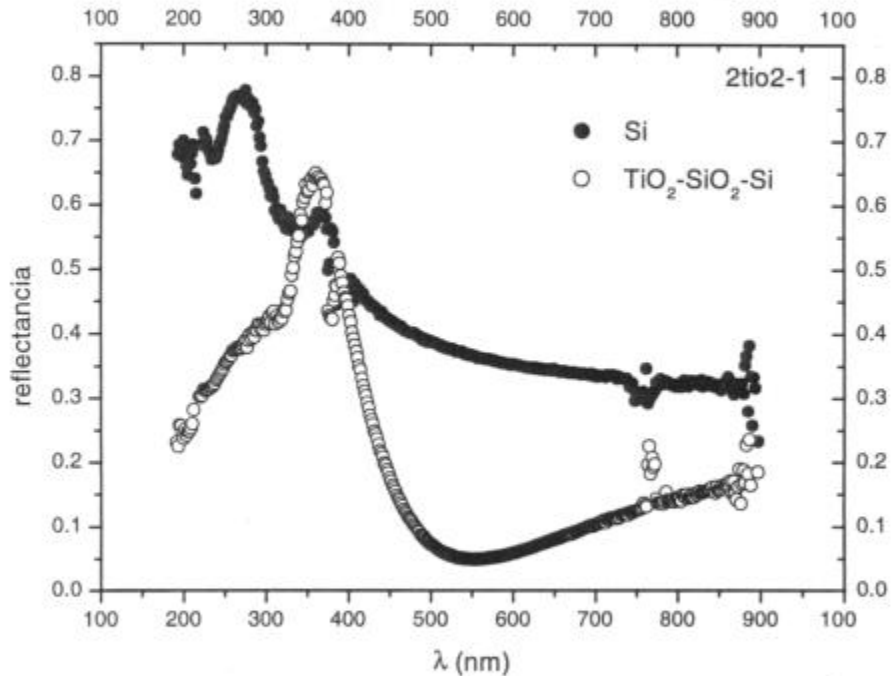


Fig.2: Reflectividad espectral correspondiente al Si y a una muestra de Si con $d\text{SiO}_2 = 10,5$ nm y $d\text{TiO}_2 = 35,2$ nm. La muestra corresponde al proceso 4/145.

La curva experimental obtenida, además de caracterizar la técnica AR, permite evaluar los espesores de el SiO_2 y el TiO_2 resultantes de la oxidación ajustando dicha curva experimental con la obtenida a partir de la simulación teórica de la multicapa. El ajuste se realizó mediante el programa de simulación OPTICAL desarrollado en el Instituto IMM-Sezione di Bologna del CNR, Italia [20], basado en el modelo de multicapas [21]. En dicho Instituto, esta técnica fue utilizada anteriormente para la caracterización de películas delgadas depositadas sobre sustratos de Si cristalino [22, 23].

Para evaluar los espesores de TiO_2 y SiO_2 se siguió el procedimiento que se detalla a continuación. El programa, una vez medida la reflectividad de la muestra, a partir de los valores de n y k de los materiales involucrados y dado un espesor fijo de SiO_2 , calcula el espesor de TiO_2 que mejor ajusta a la curva experimental. Al ir barriendo en espesores de SiO_2 , se encuentra la curva con mejor correspondencia con los datos experimentales y el espesor de TiO_2 . Todo esto se realiza en el rango de longitudes de onda 190 - 820 nm. El método utilizado resultó particularmente sensible, permitiendo definir los espesores con una incerteza menor que 1 nm. Un ejemplo del ajuste se muestra en la fig.3.

Las diferencias entre las curvas medida y simulada para longitudes de onda menores a 350 nm se deben probablemente a que los índices de refracción utilizados para la simulación

teórica no son exactamente iguales a aquellos de los materiales reales.

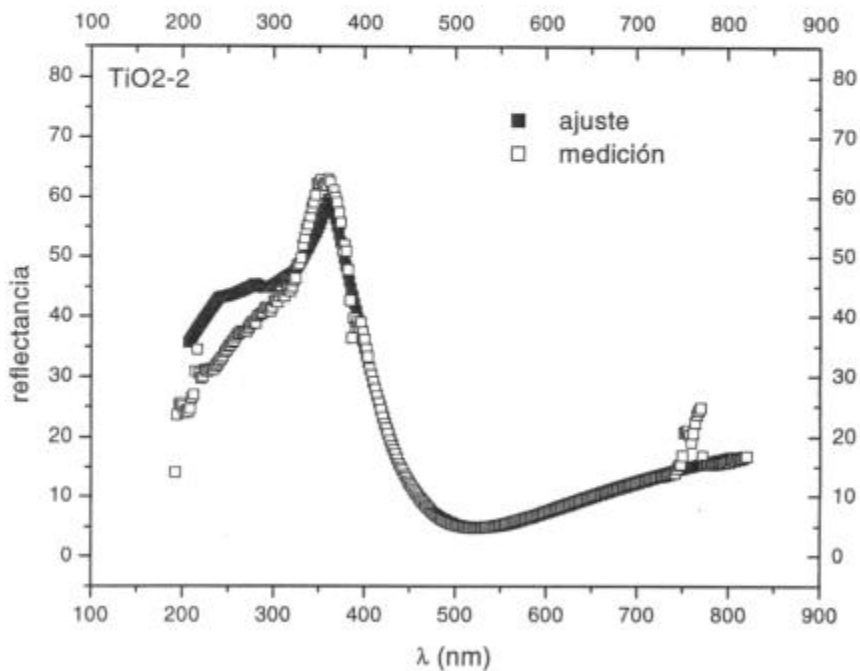


Fig.3: Curva experimental y ajuste teórico para una muestra de Si-SiO₂ (12,5 nm)-TiO₂ (31,5 nm). La muestra corresponde al proceso 4/144.

Por otra parte, se verificó que utilizando un soporte de 10 cm de lado se obtiene una homogeneidad suficiente como para que los espesores se encuentren comprendidos entre 26 45 nm, que es el rango de valores apropiados para el TiO₂ según la optimización teórica presentada en el Capítulo 3.

4.3 Evaporación de Mg₂

Las celdas solares para uso espacial se encuentran protegidas por vidrios que se pegan a las mismas mediante adhesivos que poseen ciertas características especiales, entre ellas un índice de refracción similar al del vidrio.

Aunque la reflectancia 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 vidrio utilizado en este trabajo es de caras paralelas y de 100 μm de espesor, de 2,5 x

2,5 cm². La limpieza de los mismos se realizó en propanol hirviendo, seguida de una limpieza orgánica. Se evaporó MgF₂ en polvo en cámara de vacío, del mismo modo en que se depositó el Ti, pero utilizando una nave de Mo.

La medición de los espesores se realizó con el monitor de espesores utilizado en la evaporación de Ti *in situ*, y ajustando la curva de transmitancia con el programa OPTICAL, a los efectos de calibrar dicho monitor. Según la optimización realizada en el Capítulo 3, el valor óptimo para el espesor de MgF₂ es de alrededor de 110 nm. En las figs.6 y 7 se observan los resultados de dos de las pruebas de evaporación de MgF₂ realizadas y la correspondiente simulación teórica. Mientras que en el caso de la fig.4 puede considerarse que el espesor es óptimo en términos de los márgenes de tolerancia determinados en el Capítulo 3, en el caso de la fig.5 se obtuvo un espesor que resultó aproximadamente el doble respecto al óptimo. Puede observarse, además, que la presencia de un máximo en la transmitancia en el primer caso y de un mínimo en el segundo es consistente con los espesores correspondientes.

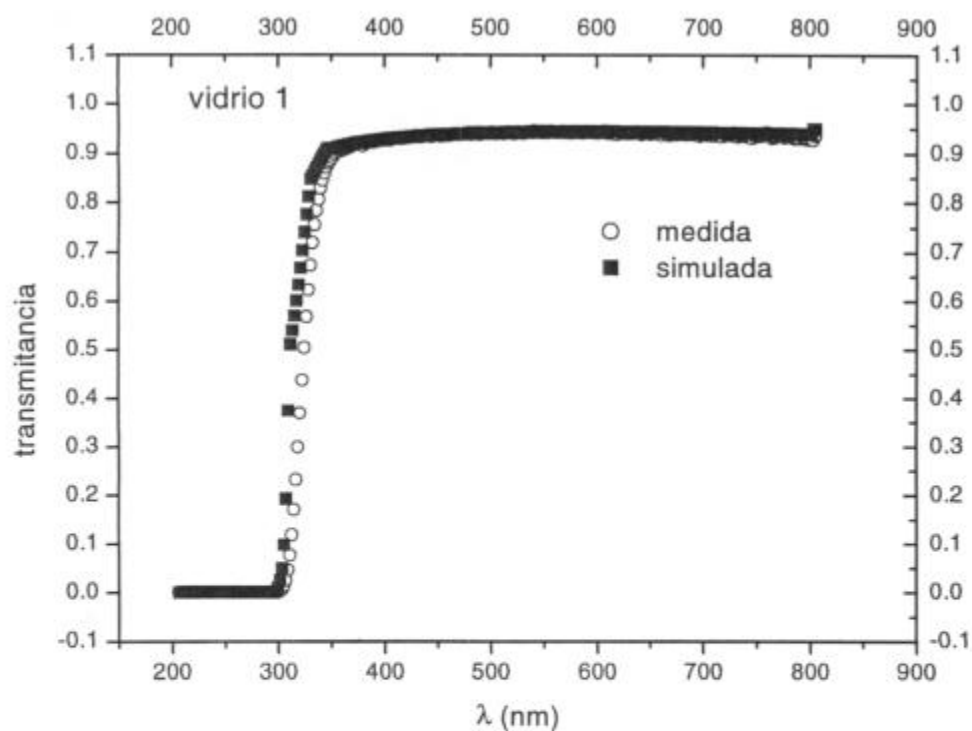


Fig.4: Transmitancia de un vidrio de 100 μm con una capa de MgF₂ de 105 nm.

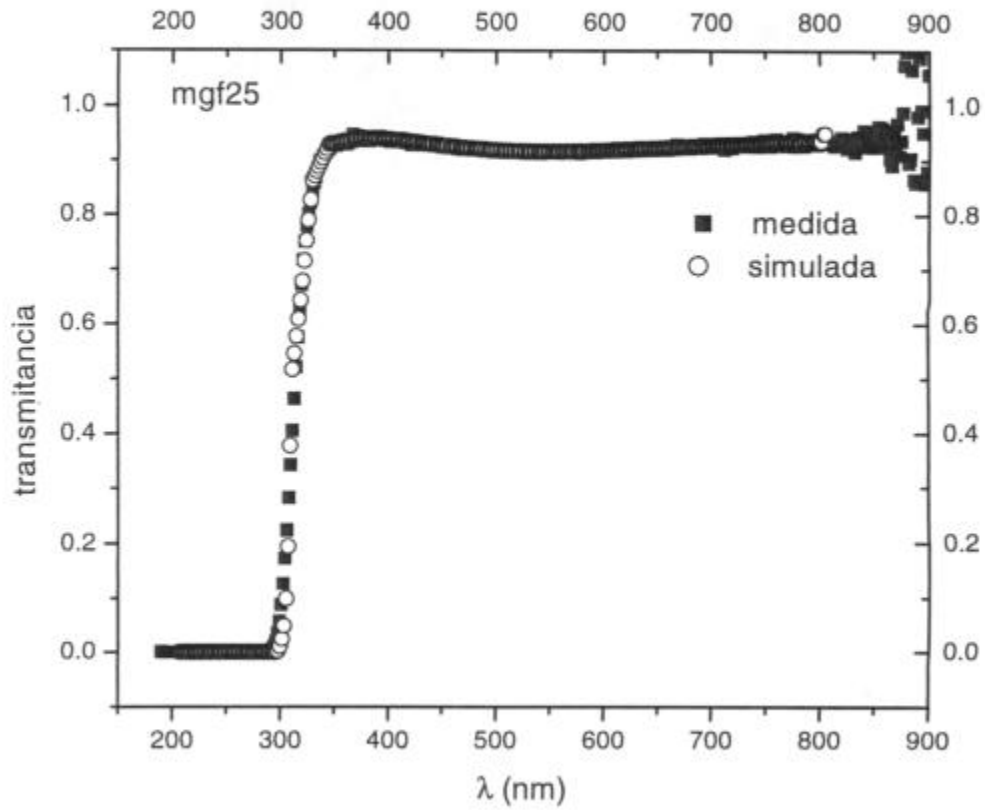
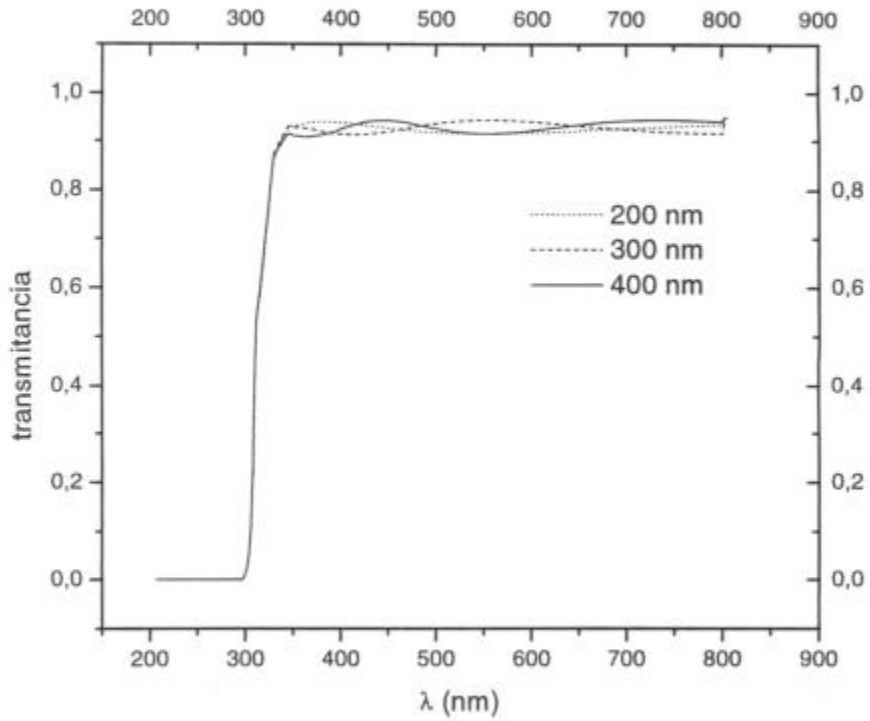
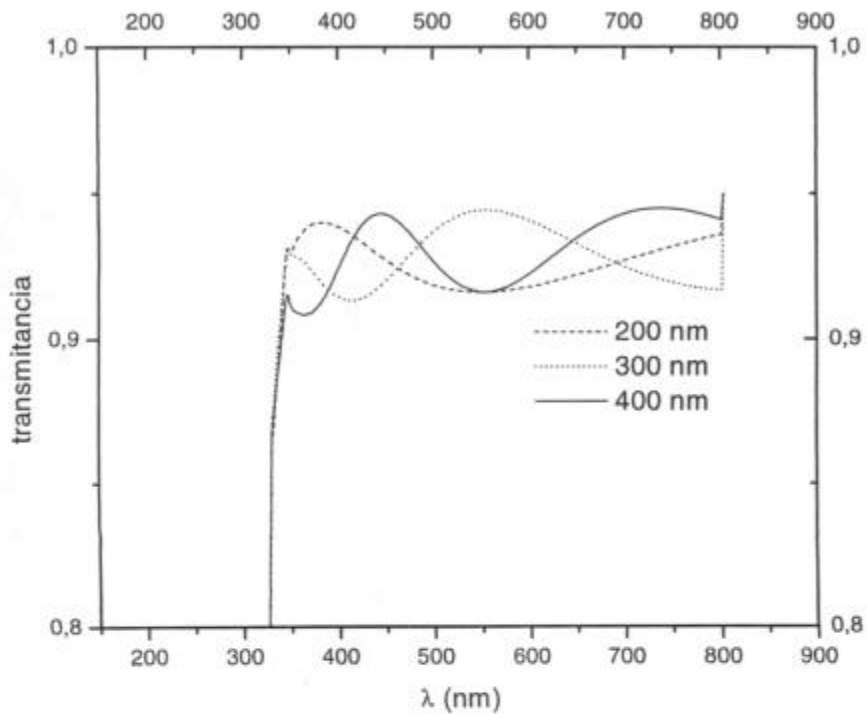


Fig.5: Transmitancia correspondiente a un vidrio de 100 μm de espesor con una capa de MgF₂ de 200 nm, dado por el ajuste con el programa de simulación OPTICAL.

En la fig.6 se puede apreciar, a partir de la simulación teórica, cómo aumenta el número de extremos de la curva de reflectancia al incrementar el espesor de la capa.



(a)



(b)

Fig.6: Transmitancia correspondiente a un vidrio de 100 μm de espesor con capas de MgF2 de 200, 300 y 400 nm simuladas con el programa OPTICAL (a). Se observa que al aumentar el espesor, aumenta también el número de extremos (b).

4.4 Encapsulado de la bicapa $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

Una vez evaporadas la capa AR del vidrio y obtenida la muestra de Si con su correspondiente bicapa, se armó el sistema:



el cual representa la situación real de una celda de Si encapsulada.

Para ello, se pegaron los vidrios con la correspondiente capa AR de MgF_2 sobre la muestra de Si con su AR-pasivante. El pegamento utilizado fue Dow Corning DC 93500 que, como se dijo previamente, posee índice de refracción igual al del vidrio.

En la fig.7 se observa la caracterización óptica de una muestra con el sistema anterior, junto con la simulación de la misma, donde se utilizaron los espesores de MgF_2 , TiO_2 y SiO_2 determinados previamente.

Debido a que el vidrio en este caso es una película gruesa respecto de las longitudes de onda consideradas, y que por su ubicación en la multicapa el OPTICAL no lo considera como sustrato, la simulación muestra la aparición de múltiples extremos producto de que las caras del vidrio son consideradas idealmente paralelas y del hecho que se tiene en cuenta el efecto de interferencia. Esto no resulta muy claro en la fig.7a dada la escasa cantidad de puntos y la escala utilizada.

En el caso real, las caras no son perfectamente planas y paralelas y entonces no se ven efectos de interferencia en películas gruesas, tal como puede apreciarse en la curva medida en las figs.7 y 8. Por ello se ve, en vez de una curva, una especie de franja de valores. Por este motivo se realizó el suavizado de esta franja con el programa ORIGIN, el cual muestra los valores promedios según puede observarse en la fig.7b).

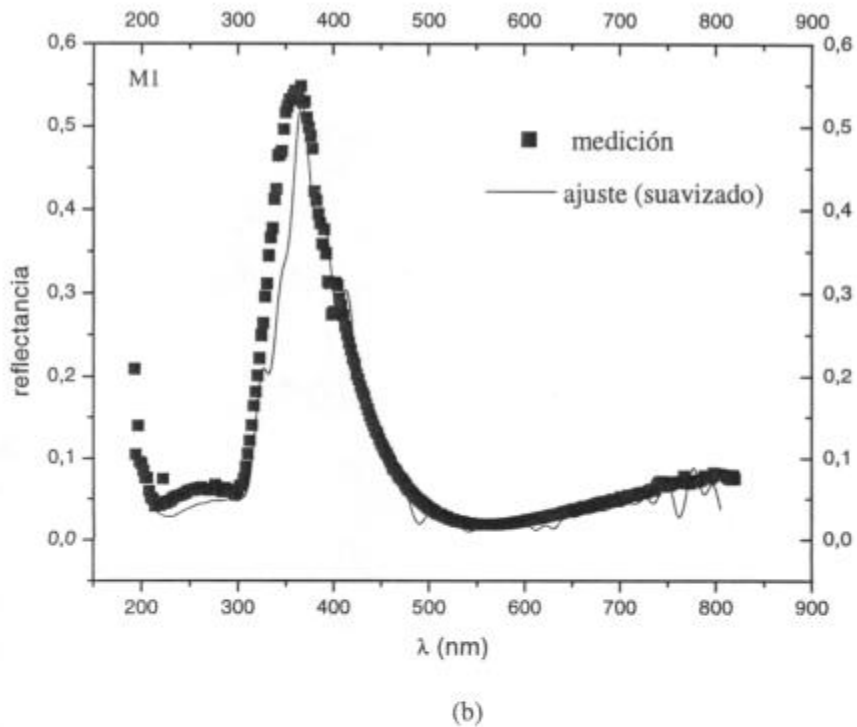
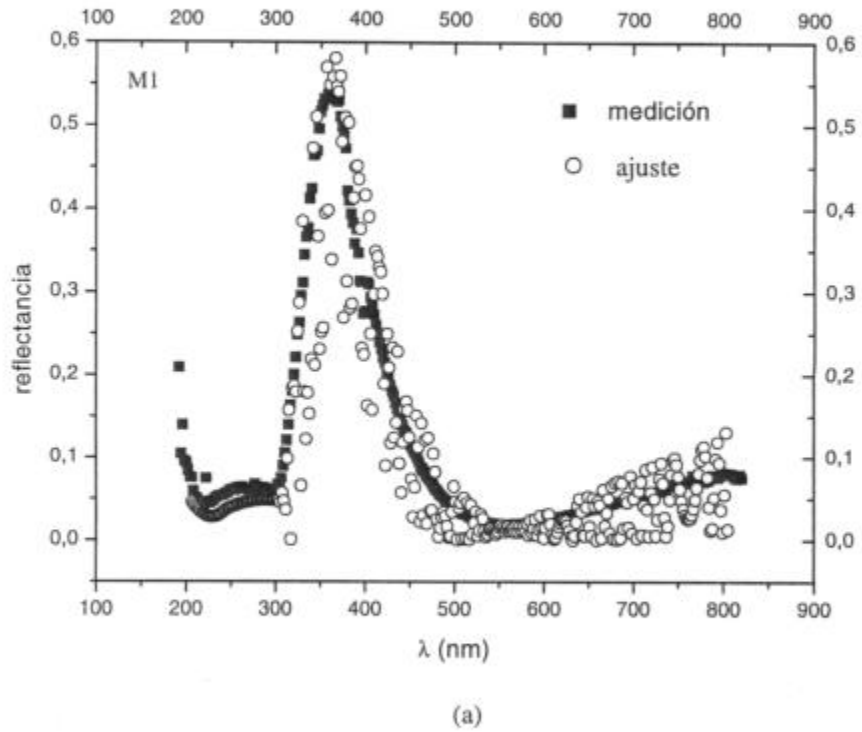
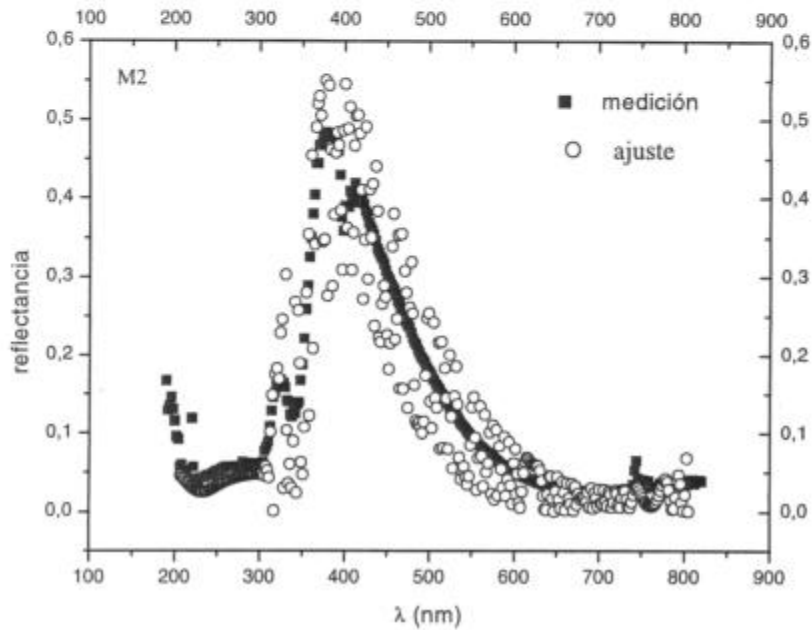


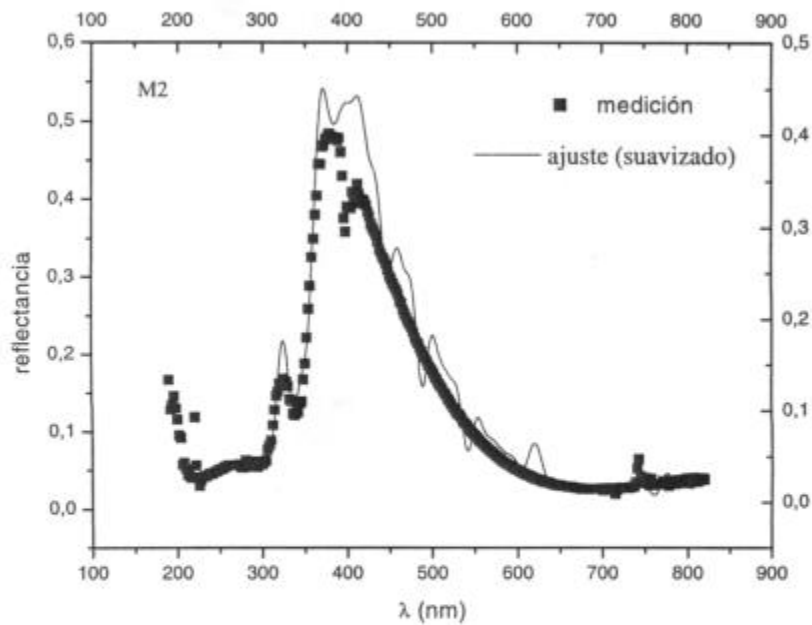
Fig.7: Reflectancia y ajuste teórico para una muestra con $d_{\text{MgF}_2} = 105 \text{ nm}$, $d_{\text{TiO}_2} = 33,4 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2} = 13,5 \text{ nm}$.

Con el objetivo de verificar el funcionamiento del proceso sobre obleas de Si (111), se armaron muestras como en el sistema anterior: MgF_2 – vidrio – TiO_2 – SiO_2 – Si, pero

utilizando obleas de Si con esta orientación cristalina. En la fig.8 se observan la curva teórica, simulada con el OPTICAL y la curva de reflectancia medida. El objetivo de verificar el proceso de elaboración sobre obleas (111) es elaborar en el futuro la bicapa AR-pasivante sobre superficies texturadas de silicio (ver Capítulo 5).



(a)



(b)

Fig.8: Reflectancia y ajuste teórico para una muestra $d\text{MgF}_2 = 110 \text{ nm}$, $d\text{TiO}_2 = 49,2 \text{ nm}$, $d\text{SiO}_2 = 13 \text{ nm}$.

4.5 Análisis con espectroscopía de electrones Auger

Con el objeto de obtener información de los compuestos presentes en la multicapa después de realizar el proceso térmico, se realizó un análisis en función de la profundidad (depth profiling) con AES (espectroscopía de electrones Auger).

Las mediciones fueron llevadas a cabo en un analizador de superficies de ultra alto vacío (UHV) con presión de base de 10^{-10} Torr, equipado con AES. Dicho equipamiento se encuentra en el INTEC (Instituto de desarrollo tecnológico para la industria química, Universidad Nacional del Litoral). La muestra estudiada, especialmente realizada sobre una oblea de Si con pulido espejo, fue el sistema $\text{TiO}_2(48 \text{ nm})\text{-SiO}_2(11 \text{ nm})\text{-Si}$ y la información obtenida en el análisis preliminar es la que se muestra en la fig.9.

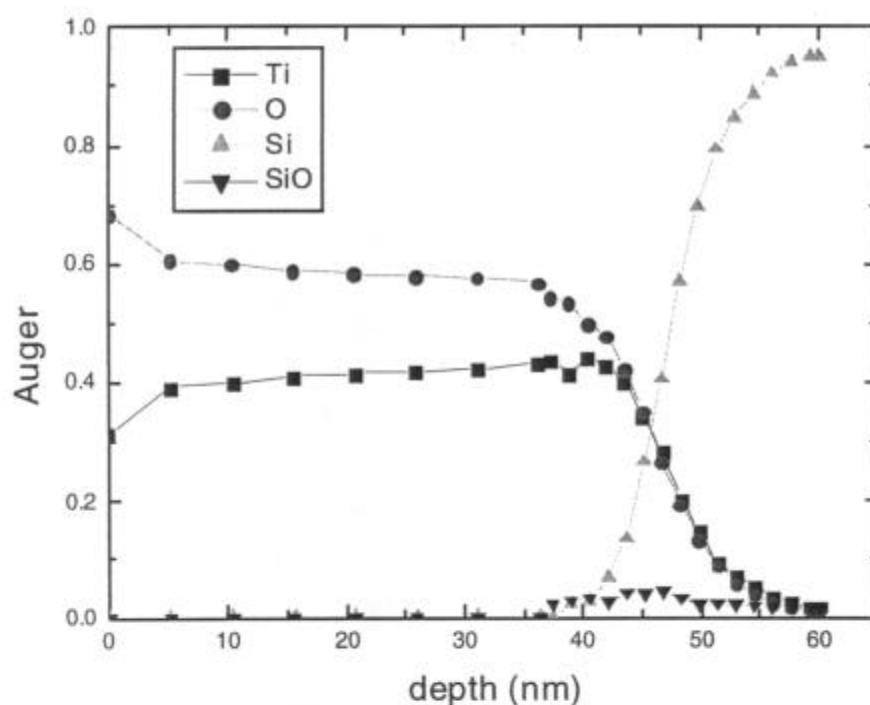


Fig.9: Perfil de concentraciones en función de la profundidad del sistema $\text{TiO}_2(48 \text{ nm})\text{-SiO}_2(11 \text{ nm})\text{-Si}$. La muestra corresponde al proceso 4/149.

El perfil de concentraciones se realizó bombardeando con Ar^+ a 4keV. Para estimar el espesor eliminado en cada barrido, es necesario tener en cuenta parámetros que dependen del haz incidente y la muestra (coeficiente de erosión). En este caso se hizo una estimación teórica, con un error de aproximadamente el 30%.

Un problema propio de la técnica AES es que al bombardear con electrones, esto provoca desorción inducida en el caso de óxidos. Por ejemplo, en el caso del TiO_2 , aparecen óxidos inferiores (Ti_2O_3) que deben tenerse en cuenta al analizar los resultados. Si se toma en cuenta un SiO_2 puro, al poco tiempo de bombardearlo muestra la presencia de Si.

Debido al tratamiento térmico podrían haberse formado compuestos indeseables previos a la oxidación, tales como compuestos entre el Si y el Ti (siliciuros), cosa que no sucede ya que no se observa en el perfil de concentraciones. En la fig.9 se puede observar que al principio la proporción Ti-O es 1:2, luego las proporciones cambian a 2:3 a causa de la desorción de oxígeno. Por otra parte, se ve que esta relación no se mantiene en la interfase. También hay que tener en cuenta que la interfase se ensancha debido al bombardeo y al *sputtering* preferencial [15]. Dado que no está claro este comportamiento, debido a que se necesitan patrones para verificar el factor de erosión, se sugiere estudiar una muestra $\text{SiO}_2(10\text{nm})\text{-Si}$, con una mitad con una capa de Ti de aproximadamente 30 nm.

A continuación se presentan los espectros de la zona del Si, y del Ti y el O, que representan la evolución de las concentraciones en la zona de la interfase (fig.10).

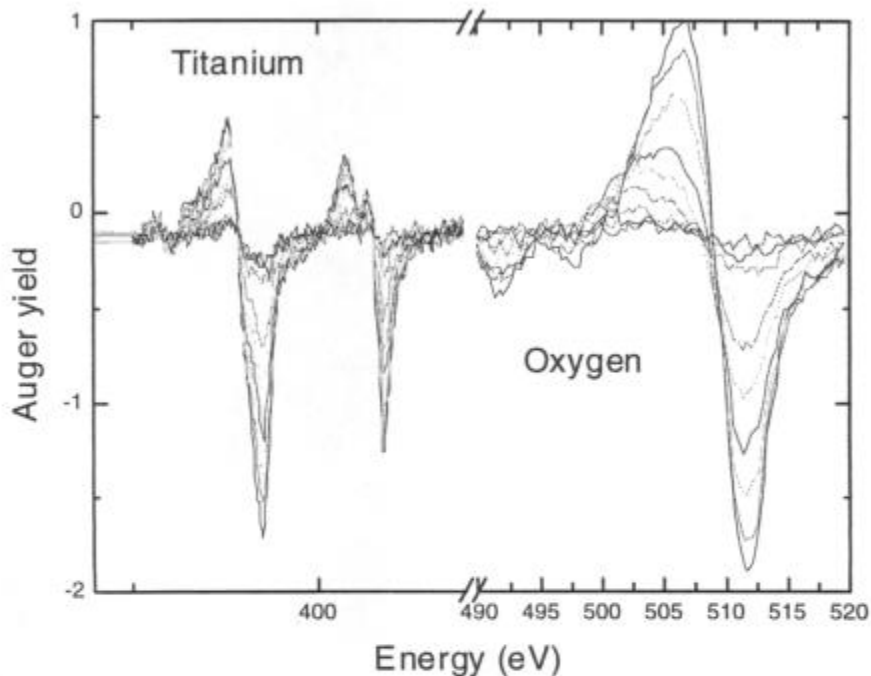


Fig.10: Espectros típicos en la zona de la interfase $\text{TiO}_2\text{-Si}$.

En el trabajo de Richards et al. [15] se observa un perfil obtenido mediante la técnica

XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) sobre una muestra de características similares a la analizada en nuestro caso (fig.11). Como puede verse, el perfil de concentraciones tiene un aspecto cualitativamente muy similar al obtenido por AES, particularmente en lo que se refiere a la presencia de SiO_2 en la interfase TiO_2 -Si.

Si bien no se pueden hacer estimaciones cuantitativas razonablemente confiables, el estudio realizado por AES parece ser consistente con los resultados obtenidos por medio de la caracterización óptica a través de la medición de la reflectividad espectral y la posterior simulación teórica.

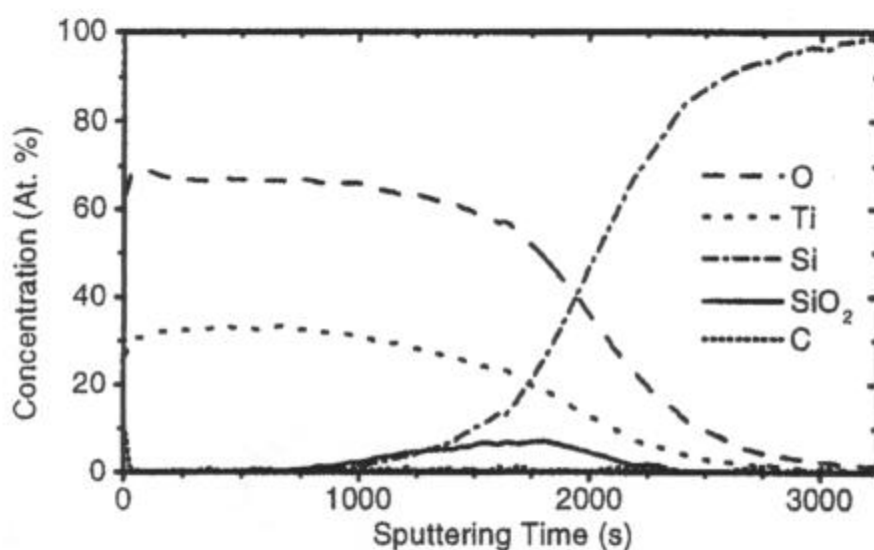


Fig.11: Análisis XPS de un sistema TiO_2 - SiO_2 -Si

4.6 El ZnS como capa AR

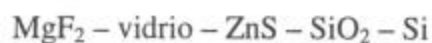
El ZnS se utiliza frecuentemente en la fabricación de sistemas de multicapas de interferencia (*multilayer interference systems*). Además, su índice de refracción (~2,3) lo hace apropiado para su uso como AR en celdas solares de Si. Existen diferentes métodos para obtener capas AR de ZnS, como por ejemplo [24]: *molecular beam epitaxy*, *H₂ plasma chemical sputtering*, MOCVD, MOVPE, *spray pyrolysis*, y evaporación térmica.

Aunque el método de evaporación térmica fue el primero en emplearse, su aplicación continua vigente, teniendo la ventaja de que minimiza el daño de la capa pasivante de óxido. Esta última presenta una alta sensibilidad al daño superficial por otras técnicas, tal como

evaporación por haz de electrones [25]. Una desventaja de este método es que si la evaporación se realiza a temperatura ambiente la densidad de la capa obtenida es relativamente baja, con lugares vacíos (*voids*) dentro de la misma que pueden ser ocupados por moléculas de agua cuando es expuesto a la atmósfera. La capa presenta así propiedades que dependen de la cantidad de agua absorbida, lo cual impacta en su durabilidad confiabilidad. Según la bibliografía, al aumentar la densidad de la capa de ZnS se obtiene una mayor resistencia a la humedad y a los agentes químicos [25].

Para evitar este inconveniente, varios autores sugieren el calentamiento previo del polvo de ZnS a ser evaporado, calentamiento del sustrato y/o tratamientos térmicos posteriores a la evaporación [25-27].

Del mismo modo que para el caso de TiO_2 como capa AR, en [28] se realizó la optimización del sistema:



Los espesores óptimos calculados para incidencia normal, un espesor de SiO_2 de 10 nm y espectro AM0 fueron los siguientes:

$$d(\text{ZnS}) = 60 \text{ nm} \qquad d(\text{MgF}_2) = 110 \text{ nm}$$

para los cuales resulta una corriente de cortocircuito relativa de 0,924.

Si se tiene una tolerancia del 1% en la caída de la corriente, los espesores óptimos de ZnS se encuentran entre 48 y 76 nm.

4.6.1 Elaboración de capas AR de ZnS

Se evaporó ZnS en polvo sobre obleas de Si monocristalino. Se calentó previamente el polvo para extraerle el agua que pudiera estar contenida. La evaporación fue llevada a cabo en la misma evaporadora que se utilizó para la evaporación de Ti y el espesor de la capa depositada fue medido *in situ*, con el monitor de espesores.

Posteriormente a la evaporación se midió la reflectancia de las muestras con un espectrofotómetro GBC UV/VIS 920.

El espesor depositado se obtuvo ajustando la curva de reflectancia medida con el OPTICAL, tomando como valores de n y k los correspondientes a la estructura cúbica del

ZnS, ya que esta es la estructura predominante luego de la evaporación y, en menor medida, hexagonal [29]. Los espesores obtenidos de esta forma están de acuerdo con los obtenidos con el monitor de espesores.

En la fig.12 se muestra la reflectancia de una de las muestras elaboradas.

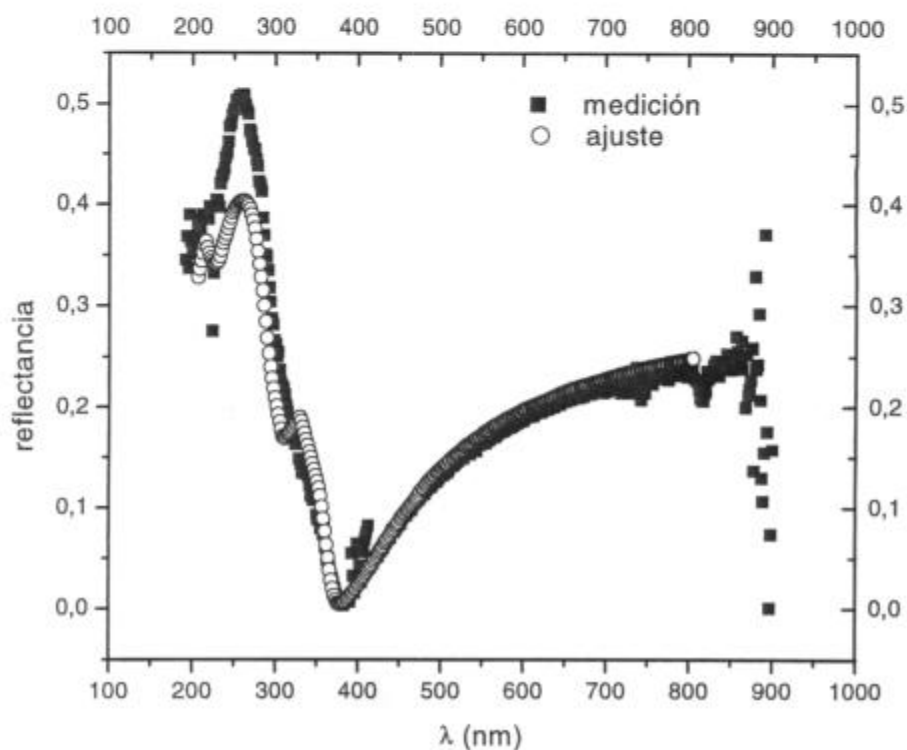


Fig.12: Reflectancia medida y simulada correspondiente a una película de ZnS sobre Si. La misma posee un espesor de 30 nm.

Dado que en la bibliografía consultada tiene en cuenta que las películas de ZnS pueden degradarse con el tiempo (“envejecimiento”), se midió la reflectancia de la celda un mes medio después de ser depositada; como resultado, no se obtuvieron diferencias apreciables. De todos modos, en su aplicación práctica no se esperaría degradación en las características ópticas de la capa, ya que el dispositivo final corresponde a la celda encapsulada, con el vidrio protegiendo entonces a la película AR.

4.7 Conclusiones

Se elaboraron muestras según el sistema MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si, donde el MgF_2 actúa como AR para el vidrio y la bicapa TiO_2 - SiO_2 actúa como AR-pasivante para el Si.

Para ello, primeramente se optimizó un procedimiento experimental para la obtención de la bicapa $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ de espesores acordes con la optimización teórica realizada en el Capítulo 3, a partir de la evaporación térmica de Ti y un posterior proceso térmico de oxidación. La caracterización óptica de las muestras elaboradas a partir de la medición de reflectividad espectral, permitió determinar los espesores de las capas de TiO_2 y SiO_2 realizando el ajuste de la curva experimental por medio de una simulación teórica. El método resultó particularmente sensible, obteniéndose valores con incertezas menores que 1 nm. El espesor de Ti medido con el monitor de espesores *in situ* resultó consistente con los valores de TiO_2 obtenidos a partir de la simulación.

Además se evaporaron las películas delgadas de MgF_2 sobre vidrios de 100 μm de espesor con espesores cercanos al óptimo de 110 nm. Finalmente, se encapsuló todo el sistema y se realizó su caracterización óptica, obteniéndose una buena correspondencia entre los valores de reflectancia medidos y el ajuste teórico, en el que se utilizaron los espesores de las películas determinados anteriormente.

Con el objeto de realizar una caracterización alternativa a la medición de la reflectancia espectral, se realizó un análisis de composición en función de la profundidad (*depth profiling*) con AES sobre una muestra con el sistema $\text{TiO}_2(48\text{ nm})\text{-SiO}_2(11\text{ nm})\text{-Si}$. El perfil de concentraciones resultó cualitativamente el esperado y además consistente con resultados obtenidos para muestras similares analizadas con XPS encontrados en la literatura.

Otro material que se utiliza como capa AR sobre celdas solares es el ZnS. Por ello se elaboraron muestras evaporando ZnS sobre Si, obteniéndose una reflectancia medida acorde con la teórica.

REFERENCIAS

- [1] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, "Effects of annealing conditions on optical and electrical characteristics of titanium dioxide films deposited by electron beam evaporation", *Journal of Applied Physics* **89**, 3256 (2001).
- [2] W.D. Brown, W.W. Grannemann, "C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors", *Solid-State Electronics* **21**, 897 (1978).
- [3] S. Kim, "Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods", *Applied Optics* **35**, 6703 (1996).

- [4] D. Mardare, "Optical constants of heat-treated TiO₂ thin films", *Materials Science and Engineering B* **95**, 83 (2002).
- [5] Md. Mosaddeq-ur-Rahman, G. Yu, T. Soga, T. Jimbo, H. Ebisu, M. Umeno, "Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO₂ thin films: Effects of substrate and annealing temperature", *Journal of Applied Physics* **88**, 4634 (2000).
- [6] A.K. Hassan, N.B. Chaure, A.K. Ray, A.V. Nabok, S. Habesch, "Structural and electrical studies on sol-gel derived spun TiO₂ thin films", *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 1120 (2003).
- [7] H.J. Hovel, "TiO₂ antireflection coatings by a low temperature spray process", *Journal of the Electrochemical Society* **125**, 983 (1978).
- [8] T.W. Kim, M. Jung, H.J. Kim, T.H. Park, Y.S. Yoon, W.N. Kang, S.S. Yom, H.K. Na, "Optical and electrical properties of titanium dioxide films with a high magnitude dielectric constant grown on p-Si by metalorganic chemical vapor deposition at low temperature", *Applied Physics Letters* **64**, 1407 (1994).
- [9] B.S. Richards, "Single-material TiO₂ double-layer antireflection coatings", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**, 369 (2003).
- [10] H. Kordi Ardakani, "Electrical and optical properties of in situ "hydrogen-reduced" titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation", *Thin Solid Films* **248**, 234 (1994).
- [11] J.D. Moshner, P. Doshi, D.S. Ruby, T. Lauinger, A.G. Aberle, A. Rohatgi, "Comparison of front and back surface passivation schemes for silicon solar cells", *Proceedings of the Second World Photovoltaic Energy Conversion Conference and Exhibition*, 1894 (1998).
- [12] Ch. Ting, S. Chen, "Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films", *Journal of Applied Physics* **88**, 4628 (2000).
- [13] K. Yokota, T. Yamada, F. Miyashita, K. Hirai, H. Takano, M. Kumagai, "Preparation of titanium-oxide films by solid-state reactions of titanium/silicon-oxide/silicon structures", *Thin Solid Films* **334**, 109 (1998).
- [14] G. Hass, "Preparation, properties and optical applications of thin films of titanium dioxide", *Vacuum* **11**, 331 (1952).
- [15] B.S. Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, "Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers", *Applied Physics Letters* **80**, 1123 (2002).
- [16] M.P. Barrera, J.C. Plá, "Películas dieléctricas antirreflectantes-pasivantes en celdas solares de silicio cristalino para uso espacial", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **7**, 09.07 (2003).

- [17] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology", Proceedings of the first international symposium on cleaning technology in semiconductor device manufacturing, ed. The Electrochemical Society **90-9**, 3 (1989).
- [18] W. Kern, "Chemical etching of silicon, germanium, gallium arsenide, and gallium phosphide", RCA Review **39**, 278 (1978).
- [19] B.S. Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, S.R. Wenham, "Novel uses of TiO_2 in crystalline silicon solar cells", Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 375 (2000).
- [20] R. Pinghini, "Leghe a base di silicio amorfo e loro applicazione nella realizzazione di celle solari", Tesis doctoral, Università degli Studi di Bologna, (1998).
- [21] M. Born, E. Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press, (1959).
- [22] J. Plá, E. Centurioni, C. Summonte, R. Rizzoli, A. Migliori, A. Desalvo, F. Zignani, "Homojunction and Heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature-high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition", Thin Solid Films **405**, 248 (2002).
- [23] F. Zignani, A. Desalvo, E. Centurioni, D. Iencinella, R. Rizzoli, C. Summonte, A. Migliori, "Silicon heterojunction solar cells with p nanocrystalline thin emitter on monocrystalline substrate", Thin Solid Films **451**, 350 (2004).
- [24] B. Elidrissi, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède, "Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis", Materials Chemistry and Physics **68**, 175 (2001).
- [25] G. Zhang, J. Zhao, M.A. Green, "Effect of substrate heating on the adhesion and humidity resistance of evaporated MgF_2/ZnS antireflection coatings and on the performance of high-efficiency silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells **51**, 393 (1998).
- [26] L. Holland, "Vacuum Deposition of thin films", Chapman & Hall Ltd., (1963),
- [27] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A.F. Beloto, C.A.S. Ramos, "Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", Surface and Coatings Technology **106**, 117 (1998).
- [28] J.C. Plá, "Tratamientos superficiales antirreflectantes y elaboración de juntas para celdas solares de silicio cristalino", Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, (1998).
- [29] E. Palik, "Optical constants of semiconductors", Academic Press, (1985).

CAPÍTULO 5

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

5.1 Del silicio a la celda solar

El silicio cristalino ha sido el material más utilizado para la producción de celdas solares desde 1954, año en que se desarrolló la primer celda solar [1]. Esto se debe a las ventajas inherentes del silicio como semiconductor, las cuales se presentan en la Tabla 1 [2, 3].

Tabla 1

Ventajas del silicio como material para celdas solares

es el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre

no tóxico

posee óxido nativo pasivante

bajo coeficiente de segregación para muchos metales

se puede dopar fácilmente (n o p)

bajo costo

vasto conocimiento de sus propiedades físicas

La mayor desventaja del silicio es que es un semiconductor con *band gap* indirecto, por lo cual requiere una capa activa relativamente gruesa. Por ejemplo, para que tenga lugar un 90% de absorción de los fotones de energías mayores a E_g son necesarios 100 μm de Si cristalino, mientras que semiconductores como el silicio amorfo, CdTe y GaAs necesitan sólo 1 μm [2, 3].

Actualmente, el Si se continúa utilizando como material de base para el desarrollo fabricación de celdas fotovoltaicas. Para aplicaciones terrestres tiene mayor participación el Si policristalino, mientras que para aplicaciones espaciales, se utiliza más el Si monocristalino. En ambos casos se busca desarrollar dispositivos cada vez más eficientes mejorar el proceso de elaboración.

En cuanto a la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, se puede considerar que el proceso comienza con la obtención del silicio. El mismo se puede obtener tanto de canteras como de la arena, sufriendo luego procesos de reducción y purificación hasta llegar al Si grado semiconductor.

Una de las formas de obtener Si monocristalino es el proceso Czochralski. En este método, el silicio es fundido en un crisol con trazas de dopante apropiado (como por ejemplo boro para obtener un material tipo p) y, usando una semilla cristalina con la orientación requerida, se extraen de la fundición lingotes cilíndricos y cristalinos de hasta 30 cm diámetro y de 1 a 2 metros de longitud. Luego los lingotes se cortan en obleas lo más delgadas posibles (100 - 300 μ) [4].

El paso siguiente es la elaboración de la celda solar, que comienza con la elaboración de la juntura p-n y termina con el encapsulado y, eventualmente, su integración en paneles solares. En la fig.1 se observa el esquema de una celda solar con estructura n^+pp^+ .

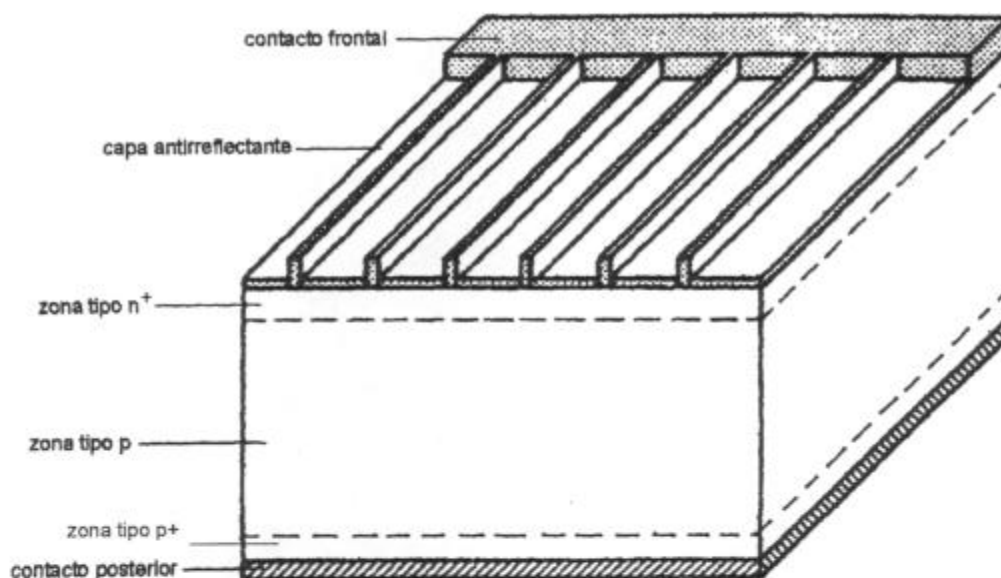


Fig.1: Esquema de una celda solar

5.2 Elaboración de celdas

El proceso de elaboración de celdas solares de estructura n^+pp^+ utilizado en este trabajo consta de los siguientes pasos [5, 6]:

- pulido químico isótropo
- ataque químico anisótropo
- limpieza de obleas
- depósito de Al
- difusión de P y
- depósito de contactos metálicos
- engrosamiento electrolítico de contactos
- recocido
- depósito de multicapas AR

Para la elaboración de las celdas solares se utilizaron obleas de Si monocristalino tipo p de origen comercial, dopadas con boro y crecidas mediante la técnica Czochralski (Cz) con orientación <100>. El espesor de las obleas era de aproximadamente 300 μm y su resistividad de 1 Ωcm .

5.2.1 Preparación de muestras

La elaboración de las celdas solares comienza con el corte de las obleas en forma de rectángulos de 5x10 cm^2 realizado con lápiz de diamante. Previamente a la evaporación del Al se somete a las obleas a una limpieza cuya finalidad es remover las impurezas y daño superficial producidos por el corte y suciedad proveniente del manipuleo. Esto es necesario debido a que las impurezas pueden difundir hacia el interior del volumen durante los procesos térmicos posteriores e introducir niveles de energía intermedios en el *gap* deteriorando la calidad del dispositivo. Esta etapa fue detallada en el Capítulo 4.

5.2.2 Textura superficial

La textura superficial es una microestructura que se realiza por medio de ataques químicos anisótropos, donde la velocidad varía según la dirección cristalina del sustrato (puede ser hasta cien veces mayor en la dirección <100> que en la <111>) [7]. El ataque químico puede ser guiado por una máscara que resista el ataque, formándose una estructura

determinada por el patrón de la misma, la estructura cristalina y la orientación del material semiconductor. En este caso se dice que la textura es no aleatoria; como por ejemplo, se pueden citar las canaletas en "V" (con patrón de líneas paralelas) y las pirámides invertidas (con patrón periódico de cuadrados).

Cuando no se utilizan máscaras, se obtiene una microestructura de distribución aleatoria en tamaño y posición. En el caso de utilizar obleas de Si <100>, se obtienen pirámides de base cuadrada formadas por la intersección de los planos <111> a partir de la utilización de soluciones alcalinas a alta temperatura (del orden de 70°C).

La composición utilizada para preparar aproximadamente 300 ml de solución para texturar es la siguiente: 9g de KOH, 12 ml de propanol, 300 ml de agua DI.

Se midieron las curvas de reflectancia de las obleas con y sin textura utilizando un el espectrofotómetro GBC UV/VIS 920, con esfera integradora, para longitudes de onda entre 190 y 900 nm. En la fig.2 se observa la reflectancia de una oblea de Si texturada, mientras que en la fig.3 se muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) donde puede observarse la microestructura generada en la superficie.

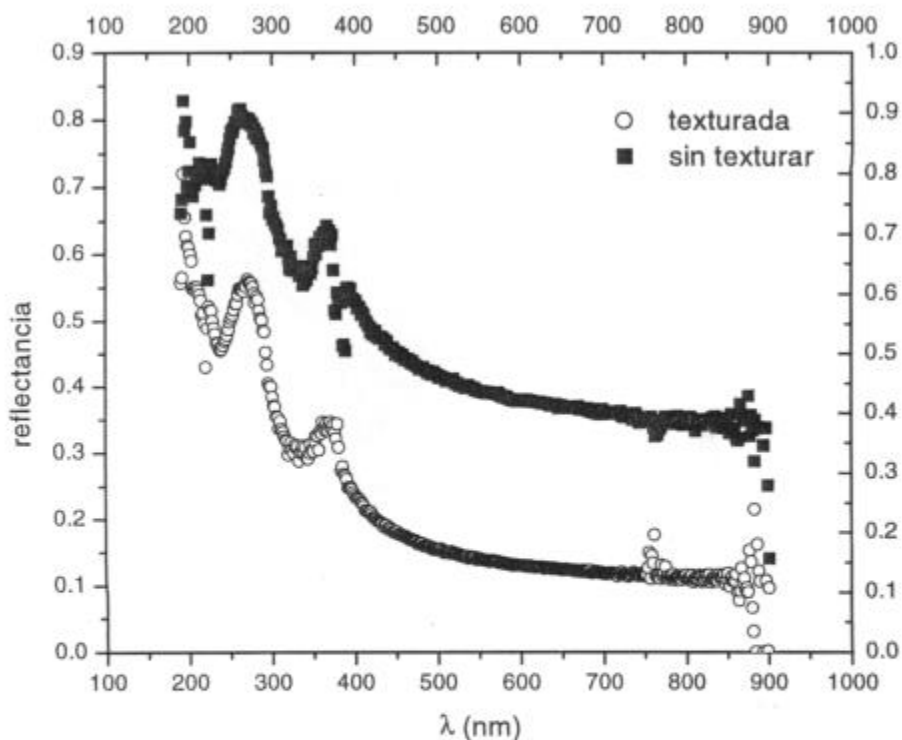


Fig.2 : Reflectancia de una muestra de Si cristalino con y sin textura; se puede observar que disminuye a un 30 % del valor correspondiente a la muestra sin texturar.

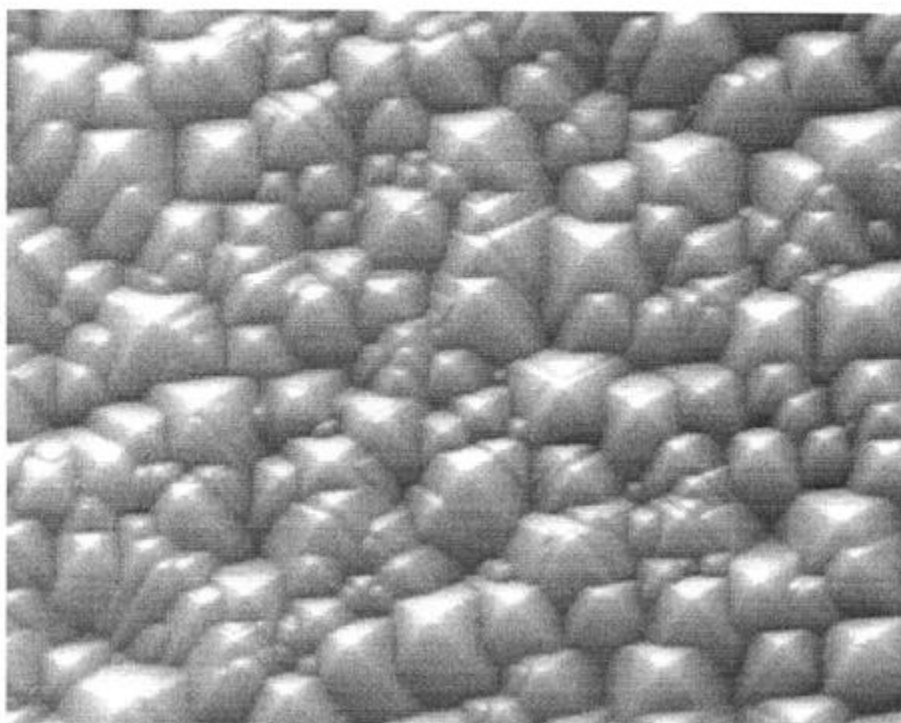


Fig.3: Micrografía de una oblea de Si texturada obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.2.3 Elaboración de juntas

Posteriormente a la eliminación del óxido nativo con una solución diluida de HF, se deposita una capa de aproximadamente 1 μm aluminio en la cara posterior de las obleas mediante evaporación en cámara de vacío.

La junta frontal se realiza por difusión de P a partir de una fuente líquida de POCl_3 y la junta posterior por difusión del Al evaporado previamente, de manera simultánea [8].

Esta técnica es llevada a la práctica mediante un horno eléctrico Thermco con un controlador programable, de modo que los procesos se realizan en forma automática (control de temperatura, flujo de los gases, apertura y cierre de válvulas, tiempo de duración de cada etapa, etc.). El proceso térmico se realiza en el interior de un tubo de cuarzo abierto. Por un extremo del tubo ingresa el flujo de gases y por el otro se introducen las muestras a velocidad controlada, colocadas sobre una nave de cuarzo (fig.4).

El proceso de difusión se realiza en general a temperaturas de aproximadamente 900°C en ambiente de N_2 y O_2 según cuál sea la etapa del proceso. Durante la etapa llamada

predeposición (ver más adelante) una mezcla de gases oxidante da lugar a la formación de P_2O_5 . La reacción química que se produce es:



Luego, la reacción en la superficie de la oblea de Si es:



El fósforo proveniente de esta reacción es el que servirá de dopante tipo n en las obleas tipo p.

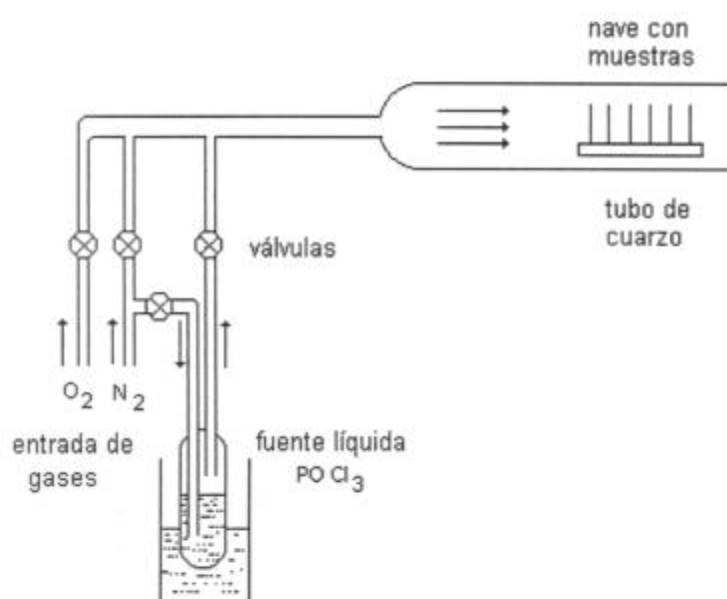


Fig.4: Esquema del horno donde se realiza el proceso de difusión.

Se realizó la difusión en lo que puede denominarse un proceso de un paso con *drive-in* en O_2 . En este proceso de difusión, propuesto por Basore et al. [8], luego de evaporar Al en una de las caras, se realiza la predeposición y el recocido (*drive in*) en ambiente de O_2 en un solo paso, sin sacar las muestras del horno. Las etapas del proceso son los siguientes:

Evaporación de Al: el depósito de la capa de Al, de 1 μm o más, se realiza posteriormente a la limpieza y previo a la introducción de las obleas en el horno.

Formación de la juntura: consta de tres etapas

a) Predeposición de P, en ambiente de O_2 (7 l/min) por burbujeo de N_2 (0,8 l/min) a través de la fuente de POCl_3 para producir, por razones de reproducibilidad, una alta concentración de dopante (típicamente 0,4 %). La duración de este paso varía entre 3 y 5 min. La temperatura típica del proceso es de 860°C .

b) Recocido, en ambiente de N_2 (7l/min) durante 3-5 min (baño de N_2) como paso posterior a la predeposición y a la misma temperatura, sin extraer las obleas del horno. En este paso el P se distribuye en la superficie de la oblea.

c) Recocido (*drive in*) y oxidación, en ambiente de O_2 (7 l/min), durante 10 a 30 min.

5.2.4 Medición de resistencia de capa

Luego de realizada la difusión, se midió la resistencia de capa en obleas testigo. Este parámetro es el que permite caracterizar la difusión de fósforo, pues está relacionado con la concentración de fósforo eléctricamente activo que se introdujo en el sustrato [6].

Si la misma está medida por medio de cuatro puntas equiespaciadas, la resistencia de capa está dada por [9]:

$$R_c = \frac{\pi}{\log 2} R \quad (5.3)$$

donde R es la resistencia medida y R_c es la resistencia de capa en $\Omega/\text{cuadrado}$.

La medición se llevó a cabo sobre testigos de silicio, midiendo en distintos lugares de la superficie de la oblea. Por ejemplo para la difusión correspondiente al proceso 2/299, realizada en el curso de esta tesis, se obtuvo $R_c \sim 30 \Omega/\text{cuadrado}$, que significa tener un emisor n muy dopado y por lo tanto muy recombinante, mientras que en la literatura la tendencia es usar $R_c \sim 100 \Omega/\text{cuadrado}$ para tener emisores menos recombinantes, y difusiones localizadas con mayor concentración de P justo bajo los contactos a fin de garantizar una baja resistencia de contacto entre el metal y el semiconductor. El valor típico de R_c obtenido en el laboratorio

es de $60 \Omega/\text{cuadrado}$.

5.2.5 Fotolitografía y depósito de contactos

Los contactos metálicos poseen forma de grilla en la cara frontal y cubren completamente la cara posterior. El diseño de la grilla frontal requiere el compromiso entre dos factores, el ancho de los dedos y el factor de transparencia. Por un lado, el ancho de los dedos debe ser el mayor posible para tener menor pérdida óhmica, por el otro, un ancho menor asegura una mayor absorción de radiación (aumenta el factor de transparencia). En la fig.5 se pueden ver las distintas grillas utilizadas.

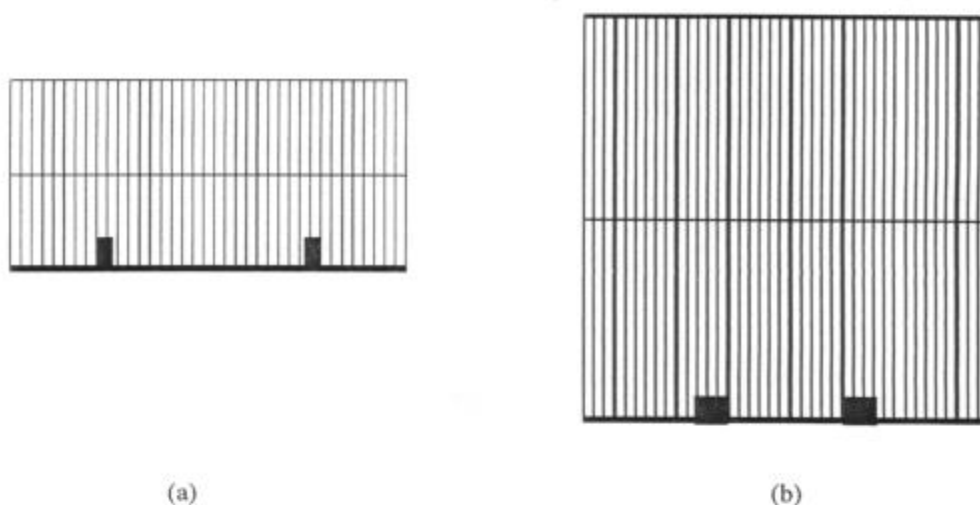


Fig.5: Grillas de contacto, (a) de $2 \times 4 \text{ cm}^2$, (b) de $4 \times 4 \text{ cm}^2$.

La figura de la grilla se obtiene mediante la técnica de *fotolitografía*. La misma consiste en la transferencia del patrón de la grilla presente en una máscara fotográfica a una capa de material fotosensible: la fotorresina. El proceso es el que se detalla a continuación:

Depósito de la fotorresina:

La capa de fotorresina debe ser muy adherente, uniforme y libre de partículas y orificios. La uniformidad de la capa se consigue haciendo girar la oblea en un centrifugador (*spinner*) a velocidades que dependen de las características de la resina y del espesor que se necesita

obtener. Este último es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación [6]. En el presente trabajo se utilizó fotorresina positiva, es decir aquella que se degrada ante la exposición UV (fig.6b).

Secado (softbaking):

Este paso se realiza para evaporar los solventes de la fotorresina. Las obleas se introducen en un horno a 100°C durante 1,5 min.

Exposición:

Se expone la película de fotorresina depositada sobre la oblea a radiación UV (–300–440 nm) a través de una máscara fotográfica que tiene el patrón de la grilla de contactos. El equipo del que se dispone es una lámpara UV Philips HPA de 400 W con reflector de Al. El tiempo de exposición es de alrededor de 5-6 minutos (fig.6c).

Revelado:

El revelado se lleva a cabo utilizando el revelador apropiado para ese tipo de fotorresina. De esta forma queda impreso el patrón de la grilla de manera tal que la resina cubre aquellas regiones donde no se va a depositar metal (fig.6d).

Ataque químico:

Para la eliminación del óxido formado durante la difusión, asegurándose así un buen contacto entre el metal y el Si, se ataca la oblea con una solución de HF. Para evitar que la resina se levante durante un ataque prolongado, se utiliza una solución de 170 ml de H₂O, 28 ml de HF y 113 mg de NH₄F denominada *buffered oxide etch* (BOE) [10], cuya velocidad de ataque es de aproximadamente 1000 Å/min (fig.6e).

Depósito de contactos:

Los contactos metálicos de una celda solar deben ser óhmicos, tener baja resistencia de contacto con el sustrato y tener una baja resistencia serie. En este trabajo los contactos se depositan en la oblea mediante la evaporación sucesiva de Ti-Pd-Ag, materiales que son habitualmente utilizados en celdas solares de Si cristalino [4]. La primera capa depositada es Ti, debido a su buena adherencia al silicio; la siguiente es de Pd, la cual evita que la Ag difunda en el Ti. La capa superior es Ag, debido a su baja resistencia y buena soldabilidad.

Los espesores de metal evaporado fueron de aproximadamente 40 nm de Ti, 20 nm de Pd y 40 nm de Ag.

Este proceso se lleva a cabo en cámara de vacío ($\sim 10^{-5}$ torr) y los metales se evaporan por medio del calentamiento por efecto Joule de naves adecuadas para cada metal (fig.6f).

Remoción de la fotorresina:

Finalmente, se remueve la resina con acetona y de ser necesario, bajo la acción de ultrasonido. De este modo, el metal depositado sobre la fotorresina se desprende, quedando solamente sobre la oblea difundida el patrón de la grilla; esta técnica es conocida con el nombre de *lift-off* (fig.6g).

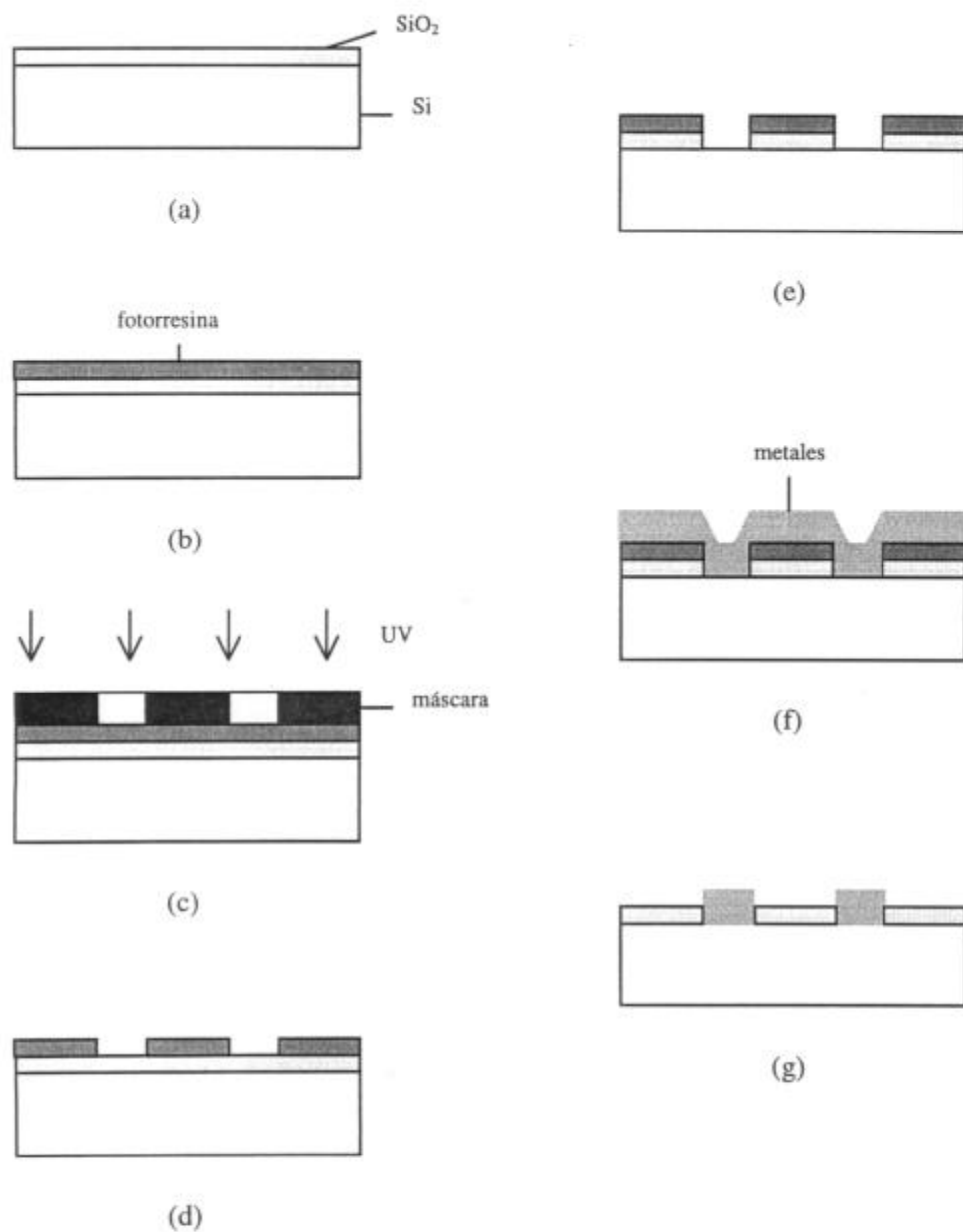


Fig.6: Esquema del proceso de fotolitografía: a) muestra con SiO₂ luego de la difusión; b) depósito de fotorresina; c) iluminación UV a través de la máscara; d) revelado; e) eliminación del SiO₂; f) depósito de metales; g) *lift-off*.

Engrosamiento de contactos:

La grilla de contacto frontal, introduce una importante componente a la resistencia serie. Para disminuir este efecto, dada la dificultad técnica de evaporar contactos de espesor suficiente, se engrosan los mismos por medio de un proceso de electrodeposición de plata [11]. El baño se lleva a cabo a temperatura ambiente, obteniéndose depósitos de aproximadamente 8 μm sobre los contactos frontal y posterior de las celdas.

Recocido:

Finalmente se someten las celdas a una temperatura de 400°C durante 20 min en un ambiente dado por una mezcla de 4% de H₂ y 96 % de N₂ denominada *forming gas*, que además actúa como pasivante de la superficie. Este paso se realiza para obtener un buen contacto óhmico entre el metal y el semiconductor y realizar el sinterizado de los metales [12].

5.3 Elaboración de celdas solares con capa AR

Para disminuir la reflectancia de la celda solar, es necesario incorporar al dispositivo capas o multicapas antirreflectantes. Tal como se mencionó en capítulos anteriores tanto el TiO₂ como el ZnS son apropiados para minimizar la reflectancia de la celda solar encapsulada, esto es, con su vidrio protector.

Con este fin, la capa de TiO₂ se obtuvo depositando Ti sobre la oblea difundida, luego de haber eliminado el óxido proveniente del proceso de difusión, según el proceso descrito en el Capítulo 4.

Se puso a punto la fotolitografía sobre el TiO₂, encontrándose que la temperatura óptima de secado para obtener una buena adherencia de la fotorresina es de ~105°C.

Como los contactos metálicos deben establecer un contacto óhmico con el Si, es necesario el ataque del TiO₂ en la zona donde va a depositarse el metal. Para ello se debe hacer la fotolitografía sobre este óxido, el cual sería posteriormente atacado en las zonas libres de fotorresina. De este modo, sólo quedaría el TiO₂ protegido por la resina.

Con el objeto de realizar el proceso fotolitográfico, se llevaron a cabo los pasos descritos en 5.2.5. Para el ataque del TiO₂ se probaron distintas alternativas de acuerdo a la información obtenida en la literatura [13, 14] con el siguiente resultado:

- BHF: Sólo ataca las zonas donde la película presenta alguna inhomogeneidad. Si el ataque continúa mucho tiempo (del orden de horas), la fotorresina se levanta.
- H₂SO₄ diluido (10% en agua): No atacó ni el TiO₂ ni la fotorresina.
- Alkali en agua (4g de NaOH en 100 ml de agua): No atacó el TiO₂, pero levantó la fotorresina inmediatamente.

El no poder eliminar el TiO₂ en la zona de los contactos, se debe a la alta resistencia de

la fase rutilo a los agentes químicos y a su alta densidad. Una alternativa posible es utilizar como capa AR la fase cristalina del TiO_2 que se forma a menor temperatura, la anastasa.

Otra idea para la elaboración de esta capa AR, actualmente en estudio y con el fin de elaborar la fase anastasa, consiste en aprovechar el SiO_2 proveniente de la difusión, depositando arriba de este la capa de Ti. La idea es realizar un proceso térmico que asegure la obtención de TiO_2 a partir de la oxidación del Ti con el oxígeno proveniente del SiO_2 , dado que la energía necesaria para la reacción $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ es menor que aquella involucrada en la reacción $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ [15]. Hasta el momento se realizaron tratamientos térmicos a -400°C en los cuales se varió el tiempo del proceso.

Por otro lado, se elaboraron celdas solares no encapsuladas con ZnS con capa AR; para ello, una vez fabricada la celda solar con el procedimiento *standard*, se depositó sobre la cara frontal de la celda el ZnS mediante la técnica explicada en el Capítulo 4. Al momento de la escritura de este trabajo, se encuentra en proceso el encapsulado de las celdas.

5.3.1 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las celdas solares se realizó por medio de la medición de la curva I-V (corriente tensión) del dispositivo. Dicha curva fue obtenida utilizando la técnica de cuatro puntas y un equipo de adquisición de datos desarrollado por el Grupo Energía Solar.

Para realizar esta medición se utilizó un simulador solar *TS-Space close match* AM0, que cuenta con dos lámpara de xenón y cuatro lámparas de tungsteno. La irradiancia sobre el plano de trabajo fue ajustada a 1367 W/m^2 .

En la fig.7 se muestra como ejemplo una de la curvas obtenidas para una celda solar sin capa AR-pasivante, se presenta también su ajuste numérico [16] basado en el circuito equivalente del dispositivo [17].

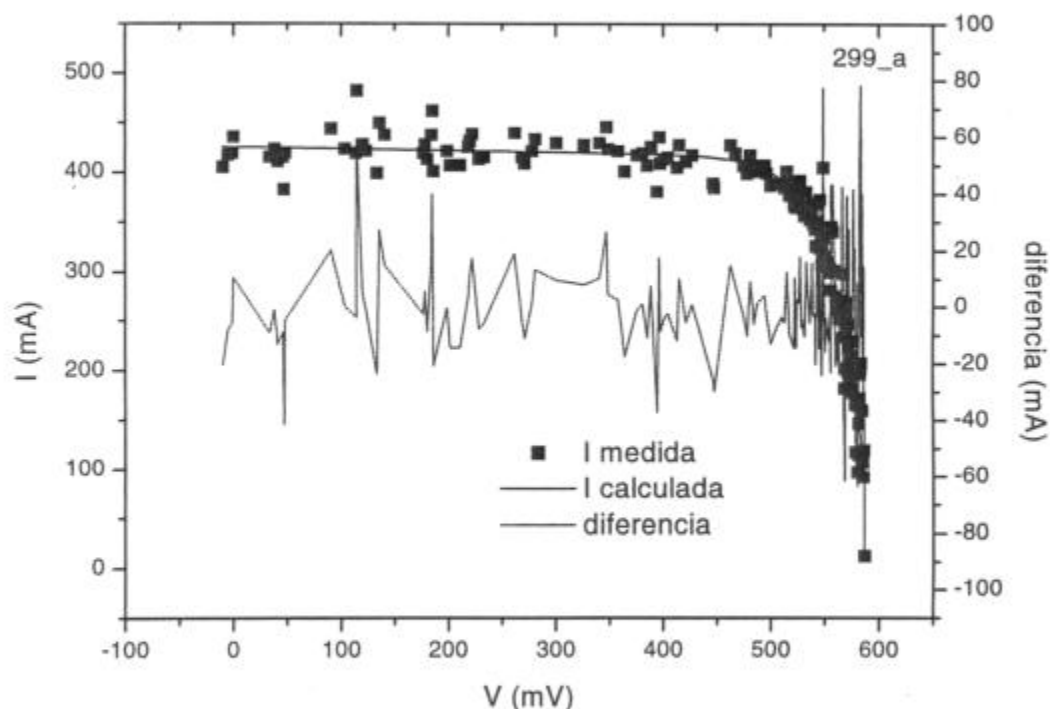


Fig.7: Curva I-V de una celda solar. Se muestran los valores medidos, los valores calculados según el ajuste y la diferencia entre ambos.

Los resultados del ajuste teórico correspondiente a la curva de la fig.7 son:

$$I_{cc} = 425 \text{ mA}$$

$$V_{ca} = 595 \text{ mV}$$

$$FF = 0,793$$

$$\eta = 9,2 \%$$

Se caracterizaron también celdas solares no encapsuladas con 60 nm de ZnS sobre Si. Los resultados se muestran en la Tabla 2. También es importante mencionar que las mediciones realizadas antes de depositar el ZnS fueron hechas con el simulador solar corresponden al espectro AM0 y, las realizadas posteriormente al depósito de la capa fueron medidas al sol y corresponden al espectro AM1,5 (ver fig.7 del Capítulo 1). Es por ello que para poder comparar las corrientes obtenidas en condiciones AM0 con las obtenidas en condiciones AM1,5, se realizó una estimación de I_{cc} y de η (Tabla 2). Para ello se tuvieron en cuenta tanto el cambio de irradiancia como los resultados obtenidos a partir de simulaciones numéricas con el programa de simulación de dispositivos PC1D [18].

Tabla 2: I_{cc} de celdas solares antes y después de depositar ZnS como AR.

celda: 298a	I_{cc} (mA)	η (%)
sin AR	408	8,3
con AR	603	12,5

celda: 298b	I_{cc} (mA)	η (%)
sin AR	414	8,3
con AR	581	11,8

celda: 299a	I_{cc} (mA)	η (%)
sin AR	425	9,2
con AR	558	11,3

Cabe aclarar que los bajos valores de corriente obtenidos previo a la deposición de la capa AR de ZnS se deben tanto a la falta de AR como a la carencia de pasivación de la cara frontal de la celda.

Se puede observar que la I_{cc} resulta mayor en más de un 30 % que en el caso de celdas solares sin la capa AR. Por otra parte, hay que tomar en cuenta que el espesor de ZnS evaporado (60 nm) es el que optimiza el sistema encapsulado, y por lo tanto se esperaría que el valor de la corriente se incremente luego de encapsular la celda.

En cuanto a los resultados obtenidos para la celda texturada con un espesor de SiO_2 de 110 nm, el valor de I_{cc} se estima en 625 mA es decir, un valor de corriente mayor que para las celdas con AR de ZnS no encapsuladas. Cabe aclarar que en este caso hay una combinación de técnicas AR: la textura superficial sumada a la capa de SiO_2 de características óptimas para el caso de celdas sin encapsular [19]. Sin embargo, debido al bajo índice de refracción del SiO_2 , su efecto se perdería al encapsular la celda.

En la fig.8 se observan las curvas I-V de una de las celdas elaboradas antes y después de depositar el ZnS.

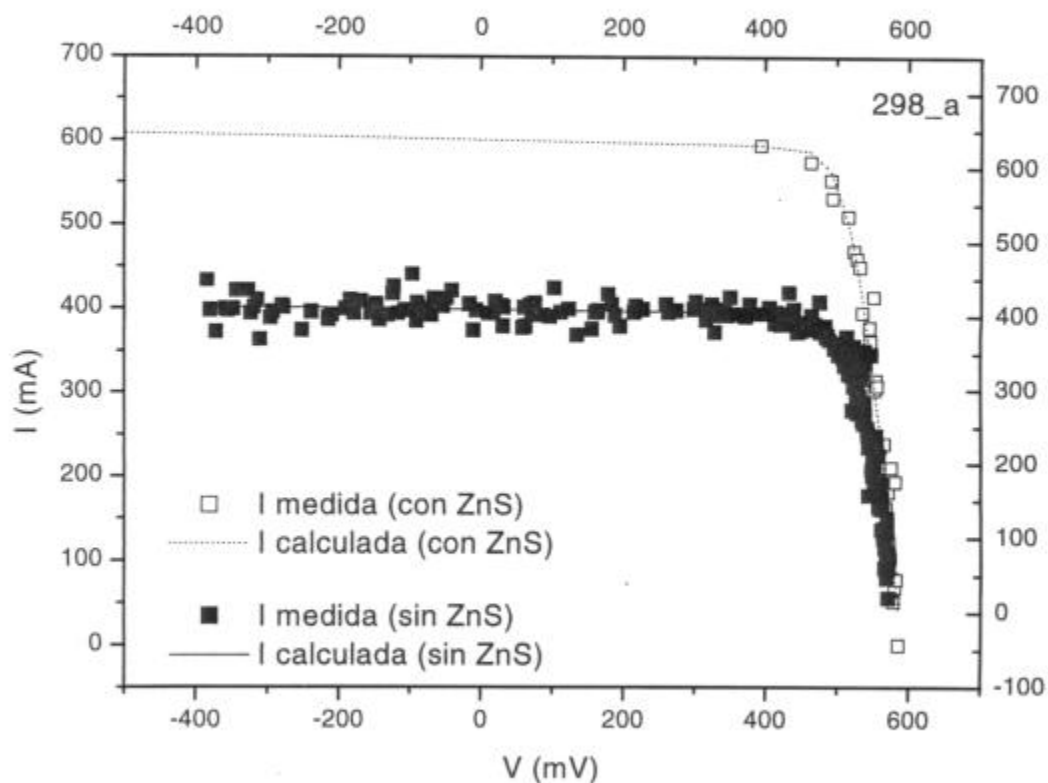


Fig.8: Curva I-V de una celda solar antes y después de depositar la capa AR.

5.4 Conclusiones

Si bien no se pudieron obtener celdas solares con bicapa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ como AR-pasivante, se estudió su proceso de elaboración. La bicapa fue elaborada sobre la oblea de Si difundida siguiendo el procedimiento que se explicó en el Capítulo 4.

Con el fin de obtener un buen contacto entre la grilla del contacto frontal y el sustrato, se probaron distintos ataques para el TiO_2 , el que demostró ser muy resistente a los agentes químicos, hecho que imposibilitó la deposición e la grilla de contactos frontal. Como primera alternativa se sugiere utilizar la fase anastasa del TiO_2 , proceso que actualmente se encuentra en estudio. Como segunda alternativa se propone el siguiente proceso: depositar el Ti; hacer la fotolitografía sobre el metal, utilizando la máscara con la figura de la grilla; atacar el Ti en la zona no protegida por la fotorresina; realizar la oxidación, de este modo queda $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fuera de la zona de los contactos y SiO_2 en dicha zona; luego continúa el proceso con el depósito de los contactos, para lo que se requiere la alineación de la máscara.

Cabe aclarar que, para la segunda alternativa, no se dispone aún del equipamiento adecuado es decir, del alineador de máscaras. Pese a los problemas tecnológicos que se

presentaron a lo largo de este trabajo, el TiO_2 puede ser considerado como un buen material para elaborar capas AR, dado que el proceso estudiado (técnica de deposición y proceso térmico) permite asegurar el índice de refracción requerido y, de este modo obtener, consistentemente, una baja reflectividad.

Se elaboraron celdas solares según los procedimientos utilizados corrientemente en el laboratorio del GES. Se obtuvieron celdas solares con y sin antirreflectante; para este último caso se consideraron dos técnicas antirreflectantes: la textura superficial y la deposición de ZnS como AR. Estas últimas son las primeras celdas con película dieléctrica AR optimizada para aplicaciones espaciales elaboradas en el Grupo Energía Solar.

REFERENCIAS

- [1] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", *Journal of Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- [2] T.M. Bruton, "General trends about photovoltaics based on crystalline silicon", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72**, 3 (2002).
- [3] A.G. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, "Solar cells: past, present, future", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **74**, 1 (2002).
- [4] M.A. Green, "Solar Cells: Operating Principles, Technology and System applications", University of New South Wales, (1986).
- [5] M.J.L. Tamasi, "Celdas Solares para Uso Espacial: Optimización de Procesos Caracterización", Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, (2003).
- [6] S.K. Ghandi, "VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide", J. Wiley & Sons, (1983).
- [7] 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).
- [8] P. Basore, J.M. Gee, M.E. Buck, W.K. Schubert, D.S. Ruby, "Simplified High-Efficiency Silicon Cells Processing", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 91 (1994).
- [9] C.P. Khattak, K.V. Ravi, "Materials Processing. Theory and Practices", North-Holland **5**, (1985).
- [10] S.M. Sze, "Semiconductor devices. Physics and Technology", John Wiley & Sons,

(1985).

[11] "Surface cleaning, finishing and coating", Metals Handbook, American Society for Metals **5**, (1982).

[12] R. Holm, "Electric Contact", Springer-Verlag, (1967).

[13] P.A. Bertrand and P.D. Fleischauer, "Chemical deposition of TiO₂ layers on GaAs", Thin Solid Films **103**, 167 (1983).

[14] S. Norasetthekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, E.S. Lambers, D.P. Norton, S.J. Pearton, "Dry etch chemistries for TiO₂ thin films", Applied Surface Science **185**, 27 (1983).

[15] K. Yokota, T. Yamada, F. Miyashita, K. Hirai, H. Takano, M. Jumagai, "Preparation of titanium-oxide films by solid-state reactions of titanium/silicon-oxide/silicon structures", Thin Solid Films **334**, 109 (1998).

[16] T. Núñez, J.C. Durán, E.M. Godfrin, "Curve fitting methods for solar cell I-V characteristics under illumination and darkness conditions", Workshop on Materials Science and Physics of Non-conventional Energy Sources, Buenos Aires, Argentina, 251 (1992).

[17] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, "Applied Photovoltaics", University of New South Wales, (1995).

[18] D. Clugston, P. Basore, "PC-1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers", Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 207 (1997).

[19] J.C. Plá, "Tratamientos superficiales antirreflectantes y elaboración de juntas para celdas solares de silicio cristalino", Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, (1998).

CONCLUSIONES GENERALES

Las técnicas antirreflectantes (AR) tienen como objeto disminuir la reflectividad de la cara frontal de las celdas solares. Consecuentemente, en este trabajo se optimizaron elaboraron multicapas dieléctricas como AR, considerándose particularmente su aplicación en celdas solares de Si cristalino para usos espaciales.

Primeramente se realizó la optimización teórica, utilizando el espectro solar extraterrestre AM0, de un sistema de multicapas dieléctricas de características AR-pasivantes apropiado para celdas solares de Si cristalino. Se consideró en particular el sistema conformado por MgF_2 -vidrio- TiO_2 - SiO_2 -Si, donde el MgF_2 es el AR del vidrio, y la bicapa TiO_2/SiO_2 actúa como AR-pasivante del Si. Dicho sistema es una representación realista de la situación de una celda de Si cristalino encapsulada para aplicaciones espaciales. Se evaluó la influencia del SiO_2 pasivante en el proceso de optimización de los espesores, concluyéndose que el mismo debía ser lo más delgado posible mientras mantenga sus propiedades pasivantes. El espesor seleccionado de acuerdo a este criterio fue de 10 nm.

Por otra parte, se definió un criterio para el apartamiento de los espesores óptimos de las películas de TiO_2 y MgF_2 , resultando que el primero puede encontrarse en el intervalo [26, 45] nm con una pérdida de a lo sumo el 1% de la máxima corriente de cortocircuito obtenible, mientras que el segundo admite una tolerancia mucho mayor: para limitar la pérdida de corriente con el mismo criterio, el espesor de MgF_2 tendría un límite inferior de 60 nm, en tanto que el límite superior va más allá de los 150 nm (valor máximo para el cual se hicieron los cálculos de tolerancia).

Posteriormente, se elaboraron muestras según el sistema mencionado anteriormente. Para ello, primeramente se optimizó un procedimiento experimental para la obtención de la bicapa TiO_2 - SiO_2 de espesores acordes con la optimización teórica realizada, a partir de la evaporación térmica de Ti y un posterior proceso térmico de oxidación. La caracterización óptica de las muestras elaboradas a partir de la medición de reflectividad espectral, permitió determinar los espesores de las capas de TiO_2 y SiO_2 realizando el ajuste de la curva experimental por medio de una simulación teórica. El método resultó particularmente sensible, obteniéndose valores con incertezas menores que 1 nm. El espesor de Ti medido con un monitor de espesores *in situ* resultó consistente con los valores de TiO_2 obtenidos a partir de la simulación.

Con el fin de estudiar el sistema completo, se evaporaron las películas delgadas de

MgF₂ sobre vidrios de 100 μm de espesor con espesores cercanos al óptimo de 110 nm. Una vez pegados los vidrios sobre la muestra TiO₂-SiO₂ elaborada previamente, se realizó la caracterización óptica. Se obtuvo una buena correspondencia entre los valores de reflectancia medidos y el ajuste teórico, en el cual se utilizaron los espesores de las películas determinados anteriormente.

Con el objeto de realizar una caracterización alternativa a la medición de la reflectancia espectral, se realizó un análisis de composición en función de la profundidad (*depth profiling*) con espectroscopía de electrones Auger (AES) sobre una muestra con el sistema TiO₂(48 nm)-SiO₂(11 nm)-Si. El perfil de concentraciones resultó cualitativamente el esperado y, además, consistente con resultados obtenidos para muestras similares analizadas con *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) encontrados en la literatura.

Otro material que se utiliza como capa AR sobre celdas solares es el ZnS. Por ello se elaboraron muestras evaporando ZnS sobre Si, obteniéndose una reflectancia medida acorde con la teórica. Se midió además la reflectancia de muestras texturadas, verificándose que la misma disminuye a un 30 % del valor inicial.

Por último, se elaboraron celdas solares según los procedimientos utilizados corrientemente en el laboratorio del GES. Sobre los dispositivos se consideraron dos técnicas antirreflectantes: la textura superficial y la deposición de películas dieléctricas (ZnS).

La capa de ZnS se obtuvo evaporando térmicamente este material sobre la celda solar no encapsulada y sin SiO₂ pasivante, obteniéndose de esta manera las primeras celdas solares con AR optimizada para aplicaciones espaciales en el Grupo Energía Solar. Al caracterizar eléctricamente estas celdas se observó un importante aumento de la corriente con respecto a las mismas celdas sin capa AR. Por otra parte, celdas texturadas y con una capa de SiO₂ de 110 nm presentaron valores de corriente más altos que aquellas con ZnS, aunque las mismas no mantendrían esta situación una vez encapsuladas.

Se estudió la elaboración de celdas solares con TiO₂ como AR, la cual fue elaborada posteriormente a la difusión de la oblea de Si utilizando el proceso optimizado anteriormente. Con el fin de obtener un buen contacto entre la grilla del contacto frontal y el sustrato, se probaron distintos ataques para el TiO₂, el que demostró ser muy resistente a los agentes químicos, hecho que imposibilitó la deposición de la grilla de contactos frontal y, consecuentemente, la elaboración de la celda.

Pese a los problemas tecnológicos que se presentaron a lo largo de este trabajo, el TiO₂ puede ser considerado como un buen material para elaborar capas AR, dado que el proceso

estudiado (técnica de deposición y proceso térmico) permite asegurar el índice de refracción requerido y de este modo obtener, consistentemente, una baja reflectividad. Es por ello que se proponen dos alternativas para la fabricación de la capa de TiO_2 : utilizar la fase anastasa de este material (proceso que actualmente se encuentra en estudio) o introducir un nuevo paso en el proceso de elaboración de modo que, mediante técnicas fotolitográficas, quede libre de Ti la zona donde se van a depositar los contactos previamente a su oxidación para obtener TiO_2 .

Cabe aclarar que, para la segunda alternativa, no se dispone aún del equipamiento adecuado es decir, del alineador de máscaras.

AGRADECIMIENTOS

Según el diccionario, Agradecer: tr. Manifestar gratitud. Por otro lado, Gratitud: Del lat. gratitudo. f. Sentimiento que nos obliga a estimar el beneficio o favor que se nos ha hecho o ha querido hacer, y a corresponder a él de alguna manera.

Es por eso que “estimo el beneficio o favor” que me han hecho los que siguen:

- Claudio Bolzi, quien gentilmente pegó los vidrios de las celdas.
- Julio Ferrón, porque hizo un análisis AES santafesino.
- Virgilio Goldbeck, por sus muy químicos consejos.
- Elena Godfrin, por ajustar las cuasi-inajustables curvas I-V.

Por otro lado, no está de más mencionar la estimadísima ayuda de Mónica y Mariana cuando las papas queman, dígase también horno de difusión en descontrol o evaporadora en crisis.

Julio Durán siempre, siempre está (con sus apreciadas sugerencias).

Por último, muchísimas gracias a mi familia por haberme aguantado. También a Marcelo, quien me apoyó durante los dos años de Maestría y sin querer tuvo que cursar una pizca de cada materia.

¿Y Juan Plá?, muchas gracias por todo (no descanses mucho que sigue mi doctorado).

Presentaciones a Congresos y publicaciones

- 88ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina. San Carlos de Bariloche. 21 al 25 de septiembre de 2003.
Poster: M. Barrera, J. Plá, "Optimización y fabricación de bicapas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre Si para aplicaciones fotovoltaicas".
- XXVI Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables Ambiente. Formosa. 22 al 25 de octubre de 2003.
Poster: M. Barrera, J. Plá, "Películas dieléctricas antirreflectantes-pasivantes en celdas solares de silicio cristalino para uso espacial".
- Artículo: M. Barrera, J. Plá, "Películas dieléctricas antirreflectantes-pasivantes en celdas solares de silicio cristalino para uso espacial", Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, 7, 09.07 (2003).