

DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE JUNTURA EN CELDAS FOTOVOLTAICAS DE SILICIO MONOCRISTALINO

V. Toranzos¹, M. Tamasi², M. Bogado², A. Firman¹, A. Busso¹.

¹Grupo de Energías Renovables - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura – UNNE
Avenida Libertad 5460 - Corrientes
Tel. 0379 – 4473931 – Int 129 e-mail: victoranzos@gmail.com

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)- Dto Energía Solar - CNEA
Av. General Paz 1499 - (1650) San Martín - Argentina Tel. (011) 6772-7837

Recibido: 11/08/12; Aceptado: 04/10/12

RESUMEN: El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar una metodología para la determinación en el laboratorio la profundidad de juntura de celdas fotovoltaicas. Para este fin se plantean dos métodos cuyos principios físicos difieren completamente. La aplicación de ambos métodos al mismo conjunto de muestras permite validar los resultados obtenidos mediante comparación. Como resultado de su aplicación se puede conocer la profundidad de juntas de las muestras elaboradas en el laboratorio con una precisión mejor al 10 %. Se concluye que ambas metodologías contribuyen a la caracterización de juntas p-n permitiendo mejorar las técnicas de dopado a través de ensayos de prueba y error. Por otro lado el material requerido es de uso común en cualquier laboratorio de sólidos y su implementación es de bajo costo.

Palabras clave: caracterización, electroquímica, energía solar, silicio.

INTRODUCCIÓN

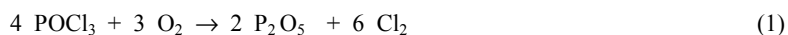
En los últimos años se ha puesto especial esfuerzo en optimizar las celdas solares las cuales componen el eslabón más pequeño e importante de una instalación fotovoltaica (FV). En esta búsqueda se ensayan diferentes materiales y se ha aumentado el número de juntas realizando dispositivos cada vez más complejos y eficientes. En todos los casos es de interés práctico conocer con precisión la profundidad a la que se encuentra cada junta debido a que si esta es muy profunda será menos sensible que una más superficial, sin embargo en una junta muy superficial la zona de vaciamiento se situará sobre la superficie limitando la corriente obtenible de la celda. Esta situación de compromiso hace que la profundidad de junta sea un factor determinante en el desempeño de la junta p-n como celda FV (F. Jahanshah et al, 2009), de esta forma se puede verificar la técnica de fabricación y diseñar de forma apropiada estos dispositivos.

Desde las primeras juntas semiconductoras realizadas por difusión, para dispositivos electrónicos, se requirió contar con técnicas que permitan determinar cuál es la profundidad de dopado lograda. Estas técnicas se clasifican en destructivas y no destructivas. Las técnicas no destructivas se basan en general en medir la sensibilidad espectral de la junta la cual se verá afectada por el espesor de semiconductor (de bulto) interpuesto entre la fuente de luz y la junta (M. Tivanov et al, 2005). Dicha metodología presenta varios problemas prácticos, como la necesidad de medir señales del orden de los microamper y la utilización de modelos matemáticos complejos, que lleva a un resultado poco certero que para ciertos usos puede resultar suficiente. Los métodos destructivos consisten en eliminar progresivamente el material del dispositivo midiendo en cada desbaste la conductividad de la superficie (S.K. Ghandhi, 1994). Esta técnica, si se la realiza de manera manual (mediante ataques químicos), es muy precisa pero tediosa ya que debe invertirse mucho tiempo en ella. En un laboratorio donde se fabrican celdas solares no es un gran sacrificio tomar una pequeña muestra del material dopado para realizar un ensayo destructivo, sobre todo si este presenta ventajas significativas con otras técnicas no destructivas. La metodología que se propone se basa en medir la profundidad de junta eliminando material por anodización mientras se monitorea el potencial de la celda electroquímica. Un posterior análisis de estos datos permite determinar la profundidad de la misma. Con la finalidad de validar los resultados obtenidos se ensayó otra metodología basada en la caracterización espectral de las muestras.

ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS

Existen diversos procesos de difusión para la elaboración de la junta p-n en una celda solar. Entre las difusiones de fósforo con fuente líquida, se puede mencionar la *difusión en dos pasos* (A. Cuevas, 1992), que consta de la predeposición del dopante y de un “drive-in” o recocido posterior a alta temperatura. Otra técnica es la denominada *difusión en un paso* (P. A. Basore et al, 1994) en el cual se realiza la predeposición y el recocido de una sola vez en el mismo horno.

El proceso utilizado para la fabricación de las muestras es el propuesto por Basore donde la junta frontal se realiza por deposición de P a partir de una fuente líquida de POCl₃, y la junta posterior por difusión del Al evaporado previamente, de manera simultánea. El proceso de difusión se realiza en un horno a alta temperatura (típicamente entre 900 y 1000 °C) en ambiente de N₂. Durante la predeposición la mezcla de gases da lugar a la formación de un gas oxidante, el P₂O₅, siendo la reacción química la siguiente:



Luego, la reacción que se produce 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.

Se utilizaron obleas de Si de $2 \Omega\text{-cm}$ dopadas con B sin Al en la cara posterior y previamente limpias. Las difusiones realizadas constan básicamente de los siguientes pasos:

- **Rampa de calentamiento** del horno de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 800°C hasta la temperatura de trabajo (900°C), en ambiente de N_2 ($7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$).
- **Predeposición de P** en ambiente de O_2 ($7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) por burbujeo de N_2 ($1000 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) a través de la fuente de POCl_3 . La duración de este paso se varía entre 3 y 5 min.
- **Recocido** en ambiente de N_2 ($7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 3-5 min (*baño de N_2*).
- **Recocido y oxidación** en ambiente de O_2 ($7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$), entre 10 y 60 min.
- **Rampa de enfriamiento** a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C , en ambiente de N_2 ($7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$).

En la Tabla 1 se presentan los tiempos de la predeposición, y de los recocidos en N_2 y O_2 . Todos los procesos fueron llevados a cabo a 950°C

Muestra	Tiempo (minutos)		
	POCl_3	Recocido en N_2	Recocido en O_2
A	5	5	10
B	3	3	10
C	5	5	60
D	5	5	60

Tabla 1: Tiempos utilizados en cada etapa del dopado para las muestras ensayadas.

MÉTODO ELECTROQUÍMICO

El método que se propone consiste en realizar el anodizado de la juntura de silicio (Daniel Lapadatu et al, 1998) a corriente constante y medir en tiempo real el potencial sobre la cuba electroquímica. Conocida la velocidad de ataque del anodizado se puede estimar la profundidad de la juntura al analizar los datos de tensión en función del tiempo. Esto es posible dado que el dispositivo evoluciona como se muestra en la figura 1, lo que modifica el salto de potencial entre electrodos de la cuba manteniéndose la corriente constante.

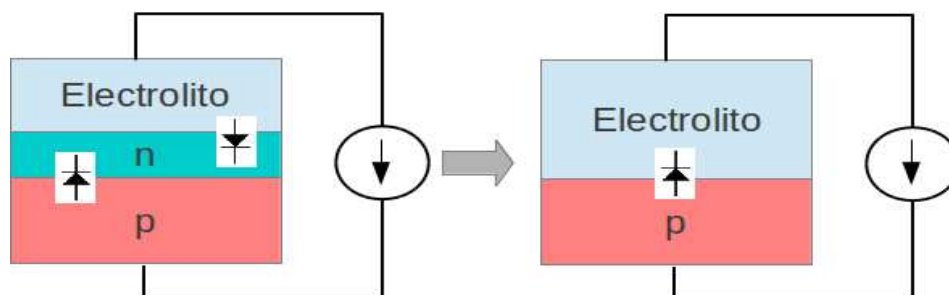


Figura 1: Evolución de la juntura p-n durante el anodizado

El perfil de dopado típico de una celda FV como las ensayadas se muestra en la Figura 2. Este resulta de dopar con fósforo una oblea de silicio previamente dopada uniformemente con boro. La juntura se sitúa en la zona donde ambas concentraciones son iguales.

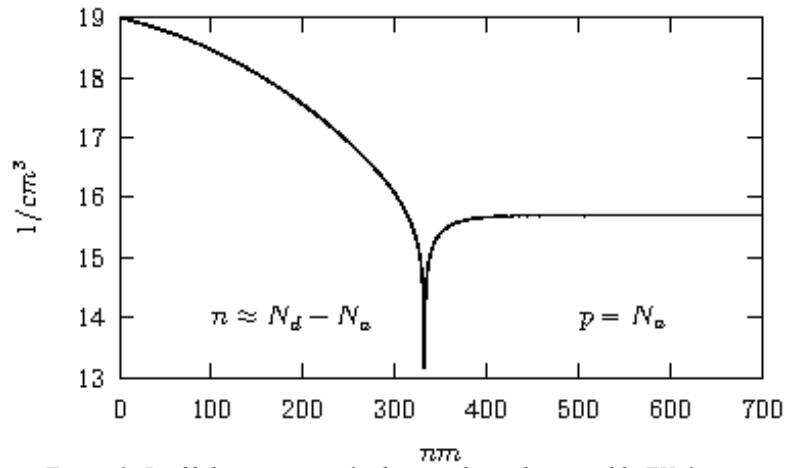


Figura 2: Perfil de concentración de portadores de una celda FV típica.

Como electrolito se utilizó una solución de una parte de ácido fluorhídrico al 50 % y dos partes de etanol al 99 %. La cuba electroquímica fue confeccionada en teflón y consta de un electrodo superior de platino (cátodo) y un electrodo inferior de acero inoxidable (ánodo) sobre el cual se contacta el silicio. En la Figura 3 se muestra un esquema de la cuba electroquímica. El régimen de anodizado de las juntas de silicio fue de $J=20 \text{ mA-cm}^{-2}$. En estas condiciones se forma una película de silicio poroso en la superficie y su porosidad aproximada es de $p=0,8$ (Lehmann, 2002), mientras que la valencia n en esas condiciones es de 4. Por conservación de la carga se puede estimar la velocidad de crecimiento V de esta película como se muestra en la ecuación 3. Donde N_a es el número de Avogadro, δ es la densidad del silicio, M_a es la masa atómica del silicio y e la carga del electrón. Para las condiciones dadas se estimó la velocidad de crecimiento en 8 nm-s^{-1} .

$$v = \frac{JM_{Si}}{p\delta_{Si}N_a ne} \quad (3)$$

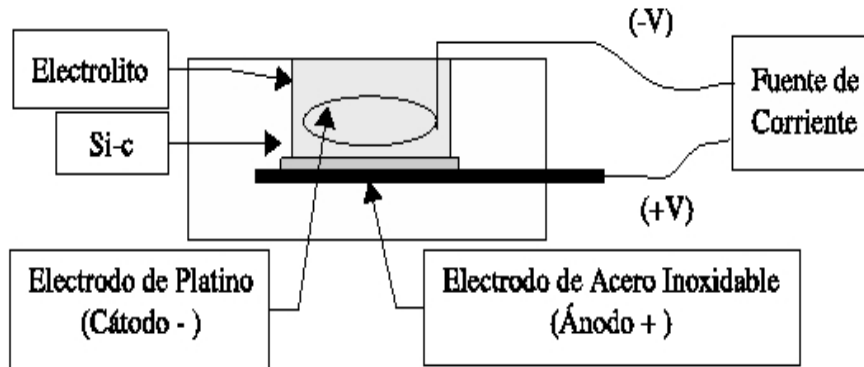


Figura 3: Descripción esquemática de la cuba electroquímica.

Durante el anodizado de la junta p-n se puede observar claramente la transición cuando se pasa del cristal n al p, y conocida la velocidad con la que avanza la interfase, se puede estimar la profundidad de la junta. En la figura 4 se muestran dos gráficas correspondientes a las muestras B y D. Las gráficas se normalizaron a la máxima y mínima tensión sobre la cuba electroquímica para poder compararlas. Como umbral de transición para determinar la profundidad de junta se adoptó la mitad del intervalo.

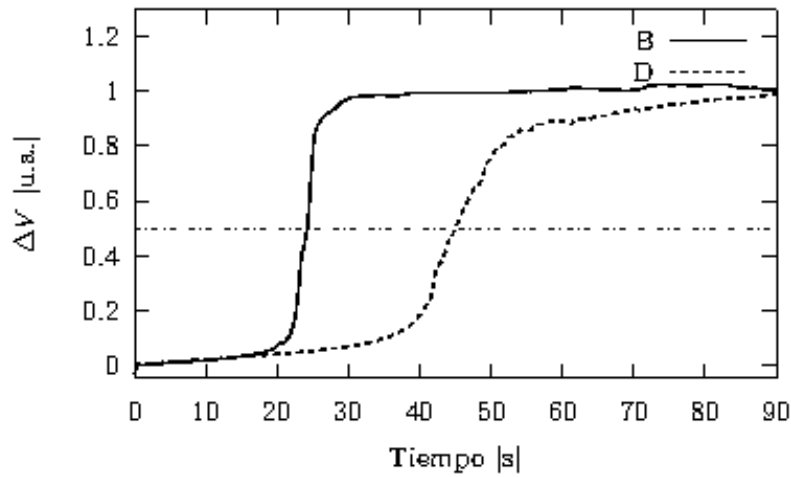


Figura 4: Evolución del potencial aplicado a la cuba electroquímica durante el anodizado a corriente constante para dos muestras con diferente tiempo de dopado. Las gráficas se hallan normalizadas a la tensión máxima.

MÉTODO ÓPTICO

El efecto FV se produce principalmente en la juntura p-n, por lo tanto si esta se sitúa más profunda desde la interfase donde recibe luz, habrá un aumento del camino óptico desde la interfase hasta la juntura. Dado que el silicio absorbe mayormente las longitudes de onda cortas, las junturas más profundas serán menos sensibles a estas radiaciones (M. Tivanov et al, 2005).

Es posible, mediante métodos más refinados, disponer de una celda FV patrón con una profundidad de juntura X_0 conocida. La corriente de corto circuito I_{cci} en la celda FV para cada longitud de onda se puede escribir como:

$$I_{cci} = L_i C_i e^{-\gamma_i X} \quad (4)$$

donde L_i es la intensidad de luz a la longitud de onda correspondiente, C_i es la sensibilidad de la juntura a esa longitud de onda, γ es el coeficiente de absorción para el silicio.

Si se miden las corrientes de corto circuito de la celda de referencia y de la celda bajo ensayo para dos longitudes de onda, se puede estimar la profundidad de juntura de la segunda como:

$$X = \frac{\ln \left(\frac{I_{cc1} L_2 C_2}{I_{cc2} L_1 C_1} \right)}{(\gamma_2 - \gamma_1)} \quad (5)$$

donde

$$\frac{L_2 C_2}{L_1 C_1} = \frac{I_{cc02}}{I_{cc01}} e^{(\gamma_1 - \gamma_2) X_0} \quad (6)$$

El cociente del término de la izquierda se halla de la medida realizada con la celda de referencia. El coeficiente de absorción γ se obtiene de la parte imaginaria del índice de refracción del silicio k a partir de tablas (E.D. Palik, 1985) para cada longitud de onda λ :

$$\gamma = \frac{4 \pi k}{\lambda} \quad (7)$$

En la Figura 5 se muestra el coeficiente de absorción γ para el rango de luz visible de 400 a 700 nm en el cual se realizaron las mediciones correspondientes.

Para la medición de corriente, previamente se limpiaron las muestras por inmersión en solución acuosa de NaOH y posteriormente en una solución de HF. El contacto frontal y posterior se realizó con pintura de plata conductora. El área expuesta a la luz fue la misma en todos los ensayos y consiste en una abertura circular de 6 mm de diámetro en una máscara opaca. La corriente se midió con un amperímetro de 1 pA de resolución. Se utilizaron filtros de interferencia con saltos de 50 nm en el rango citado obteniéndose 7 valores de corriente.

Por cada par de filtros utilizados se determinó un valor de X de acuerdo a la ecuación 3 y se obtuvo estadísticamente el valor medio y su desviación estándar, la que se tomó como estimación del error cometido, no superando esta el 10% del valor más probable.

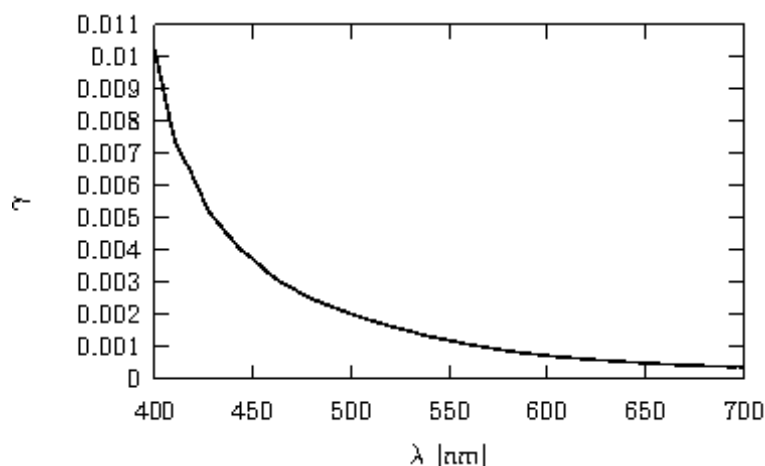


Figura 5: Dependencia del coeficiente de absorción γ con la longitud de onda en el rango de luz visible.

RESULTADOS

Los valores obtenidos por ambas metodologías propuestas son consistentes dentro de cierta dispersión experimental. Por otro lado los resultados son concordantes con lo esperado para los tiempos de difusión empleados en la elaboración de las muestras. En la Figura 6 se muestra la relación entre el método químico y el método óptico para cuatro junturas p-n de silicio. La diferencia observada entre los resultados obtenidos por ambos métodos para muestras con bajos tiempos de dopado, juntura muy superficial, puede deberse a que no está localizada en un punto sino en toda una región (región de vaciamiento de portadores) y por tanto los errores cometidos son mayores ya que el espesor de silicio por encima de esta región es comparable con ella. Esto queda en evidencia observando una correlación consistente entre los resultados para el caso de las muestras con mayores tiempos de dopado (muestras C y D).

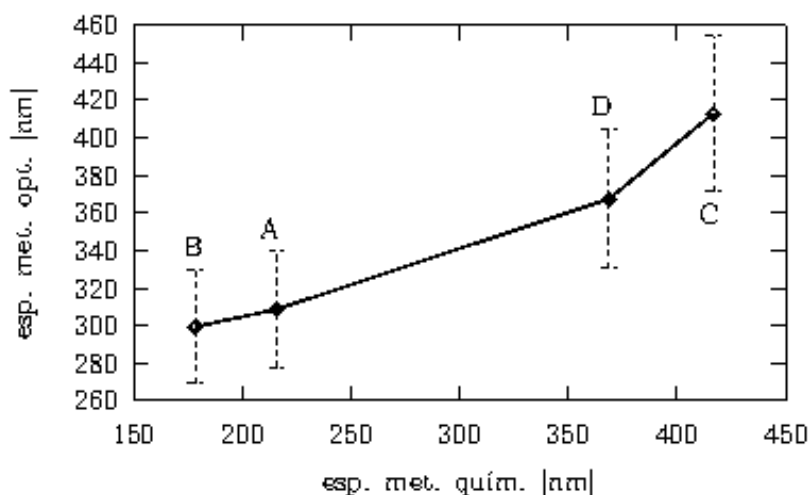


Figura 6 Resultados obtenidos con ambas metodologías para un conjunto de cuatro muestras.

CONCLUSION

Se demostró preliminarmente que las metodologías propuestas y desarrolladas en el presente trabajo pueden ser de utilidad como un método rápido de comprobación de la profundidad de juntura obtenida en el proceso de dopado de celdas FV. Un método de comprobación rápido permite perfeccionar la técnica de dopado y por lo tanto las celdas que así se obtienen. Una juntura muy profunda será menos sensible que una más superficial, sin embargo en una juntura muy superficial la zona de vaciamiento se situará sobre la superficie limitando la corriente obtenible de la celda. Esta situación de compromiso hace que la profundidad de juntura sea un factor determinante en el desempeño de la juntura p-n como celda FV.

La implementación de estos métodos resulta económica y simple para cualquier laboratorio de semiconductores, no requiriéndose más instrumental que el habitual en esta actividad.

Para un análisis posterior queda validar los resultados con técnicas de mayor precisión usuales en este tipo de aplicaciones.

REFERENCIAS

- Basore P. A. et al (1994). Simplified high-efficiency silicon cell processing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34 91-100.
- Cuevas A. (1992). Fabrication process of deep-solar cells. 6th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, New Delhi, India, February 10-14.
- Ghandhi S.K. (1994) *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition. pp. 236-237. Wiley-Interscience New York.
- Jahanshah F. et al (2009). p-n Junction depth impact on short circuit current of solar cell. *Solar Energy* 83 1629–1633.
- Lapadatu D. et al (1998). A model for the etch-stop location on reverse-biased p-n junctions. *Sensors and Actuators A* 66 259-267.
- Lehmann V. (2002). *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. pág. 110. Wiley VCH Verlag GmbH.
- Palik E.D. (1985). *Handbook of optical constants of solids*. pp. 555-559. Academic, Orlando, Florida.
- Tivanov M. et al (2005). Determination of solar cell parameters from its current–voltage and spectral characteristics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87, 457–465.

ABSTRACT

The present work aims to develop a methodology for laboratory determination of the junction depth of solar cells. Two methods with different physical principles are presented. The application of both methods in the same samples validates the results obtained by comparison. As a result of applying the proposed methodologies, the junction depth of the samples prepared in the laboratory can be estimated with a precision about 10%. As a conclusion, both methods contribute to characterization of p-n junctions that improve doping techniques through testing. On the other hand the required material is commonly used in Solid Physics Laboratories and its implementation is low cost.

Keywords: characterization, electrochemistry, solar energy, silicon.