

Desarrollo de celdas solares de heterounión c-Si / a-Si:H

por

José de Jesús Martínez Basilio

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Diciembre del 2011 Tonantzintla, Puebla Supervisada por

Dr. Pedro Rosales Quintero Dr. Mario Moreno Moreno

©INAOE 2011

Derechos Reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes

Agradecimiensos

Anses que nada quiero dar gracias a Dios por darme la oportunidad de serminar una esapa más en mi vida profesional.

Doy gracias sambién a mis padres y hermanas, ya que siempre essuvieron apoyándome en sodo momenso de la Maessría.

Al Dr. Dedro Rosales Quinsero y al Dr. Mario Moreno Moreno, quienes fun gieron como asesores de la presense sesis, y quienes me apoyaron en el sranscurso de la misma.

A los sécnicos del Laborasorio del INACE, en especial a Adrián Iszmoyost, Manuel Escobar e Ignacio, de quienes siempre recibí el apoyo incondicional en los procesos de fabricación.

Finalmente doy gracias a CONACJT y al Instituto Nacional Astrofísica Ó ptica y Electrónica (INACE) por el apoyo económico recibido.

Dedicasoria

La presente tesis está dedicada especialmente a mi angelita Valentina Guadalupe, que a pesar de que ya no está con nosotros siempre vivir en nuestros corazones.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la fabricación y caracterización de celdas solares de heterounión *nip* y *pin*. Las cuales fueron fabricadas sobre sustratos de silicio cristalino, donde posteriormente se depositaron películas delgadas de silicio amorfo intrínseco y silicio amorfo dopado, a bajas temperaturas (≤ 200°C) por medio de la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD).

Para la fabricación de celdas nip se utilizaron sustratos de silicio cristalino tipo p, sobre el cual se depositó una película delgada de a-Si:H intrínseco y, posteriormente, una película delgada de silicio amorfo hidrogenado dopado con fósforo, es decir a-Si:H tipo n, como capa antirreflejante se utilizó una película de Óxido de Indio Estaño ITO (Indium Tin Oxide) y finalmente, los contactos metálicos se realizaron por medio de evaporación de aluminio. Las celdas pin se fabricaron sobre silicio cristalino tipo n, sobre el cual se depositaron películas delgadas de silicio amorfo intrínseco y silicio amorfo dopado con boro, es decir a-Si:H tipo p. La caracterización se llevó a cabo por medio de la obtención de curvas corriente voltaje bajo iluminación, usando una lámpara de irradiancia conocida. De esta manera se extrajeron los parámetros de la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la eficiencia del dispositivo.

También se realizó un análisis sobre el efecto al variar los flujos de los gases dopantes en las películas amorfas (tipo n y p, respectivamente), con el objetivo de estudiar su influencia en las características de desempeño de las celdas fabricadas. Los resultados obtenidos muestran que el mejor desempeño de la celda se obtuvo al depositar una película de a-Si:H dopado

con boro con un flujo de 10 sccm, logrando obtener una eficiencia del 5.8%. Se encontró que la principal limitante de la eficiencia de las celdas solares fabricadas fue una alta resistencia en serie debido a los contactos no óhmicos metal-semiconductor y/o al efecto de tener una película intrínseca de un grosor mayor a 5 nm. Se utilizaron distintas técnicas para reducir la resistencia en serie en las celdas y de esta manera lograr un mayor factor de llenado y una mayor eficiencia. Sin embargo no fue posible reducirla.

Para confirmar que la resistencia en serie estaba limitando el funcionamiento de las celdas solares, se realizaron diversas simulaciones. Se encontró que una resistencia del orden de $10 - 20 \,\Omega\,\text{cm}^2$ resulta en un factor de llenado muy pequeño y en consecuencia en una eficiencia muy baja. Finalmente, se puede concluir que el proceso desarrollado en esta tesis, tiene potencial para fabricar celdas de mejores características y mayores eficiencias, una vez que se logre reducir la alta resistencia en serie presente en las celdas.

Abstract

This work is focused on the design, manufacture and characterization of *pin* and *nip* heterojunction solar cells. These solar cells were made on crystalline silicon with depositions of intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon thin films, at low temperatures (< 200 °C) by means of the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Technique.

 $\it Nip$ solar cells were made on p-type crystalline silicon with an intrinsic buffer layer and n-type hydrogenated amorphous silicon thin film. A layer of Oxide Tin Film was deposited as a transparent conductive oxide (TCO). The metal contacts were formed by aluminum evaporation. $\it Pin$ solar cells were made on n-type crystalline silicon with an intrinsic buffer layer and p-type hydrogenated amorphous silicon thin film. The characterization was carried out by obtaining the current - voltage curves under illumination using a lamp with a known irradiance. In this way, the short circuit current density ($\it J_{sc}$), the open circuit voltage ($\it V_{oc}$) and efficiency were obtained.

Also an analysis about the effect of varying the flow rates of phosphine and diborane in the deposition of the amorphous films (n and p type, respectively) was performed, aiming to study their influence in the characteristics of the performance of the solar cells. It has found that the best efficiency was achieved with the deposition of an a-Si:H thin film doped with diborane with flow of 10 sccm. It was found that the main limiting factor in the efficiency of the cells was a high resistance due to the non ohmic metal-semiconductor contacts. Several techniques were used to reduce the series resistance in the cells and therefore increase the fill factor and the efficiency. However, that was not achieved in a satisfactory way.

Moreover, a simulation study was performed in the cells, varying the resistance value of the back metal-semiconductor contact. It was found that a resistance value of above 10 - 20 Ω cm² results in a fill factor very small and consequently in a very low efficiency of the solar cells. Finally, we can conclude that the developed process in the present thesis, has the potential to fabricate cells with better characteristics and larger efficiencies, once that the large series resistance has been reduced.

Índice

Agradecimientos	1
Dedicatoria	II
Resumen	111
Abstract	V
Capítulo 1 Antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.2 Estatus actual de las celdas solares	2
1.2.1 Primera generación	2
1.2.2 Segunda generación	3
1.2.3 Tercera generación	4
1.3 Motivación	5
1.4 Organización de la Tesis	6
1.5 Referencias	7
Capítulo 2 Física de las celdas solares	8
2.1 Radiación solar extraterrestre.	8
2.2 Espectro solar en la superficie terrestre	9
2.3 Materiales semiconductores	11
2.3.1 Introducción	11
2.3.2 Características de los materiales semiconductores	12
2.3.2.1 Propiedades ópticas de los semiconductores	12
2.3.2.2 Recombinación en los semiconductores	13
2.3.2.3 Procesos de conducción en semiconductores	14
2.4 Eurojonamiento de una colda colar	15

2.4.1	La unión <i>pn</i>	15
2.4.2	Principios de operación de una celda solar	17
2.5 Cara	acterísticas de desempeño en las celdas solares	18
2.5.1	Corriente de Corto Circuito (I _{SC})	18
2.5.2	Voltaje de Circuito Abierto (V _{OC})	18
2.5.3	Factor de llenado (Fill Factor)	18
2.5.4	Eficiencia	19
2.5.5	Resistencias parásitas	20
2.6 Celo	das solares basadas en silicio amorfo hidrogenado	22
2.6.1	Silicio Amorfo Hidrogenado (a-Si:H)	22
2.6.2	Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD)	23
2.6.3	Dopado del a-Si:H	24
2.6.4	Propiedades Eléctricas	25
2.6.4.1	1 Conductividad en Oscuridad	25
2.6.4.2	2 Energía de Activación de la Conductividad en Oscuridad	26
2.6.5	Estructura de la celda de heterounión HIT.	27
2.7 Refe	erencias	29
Capítulo 3	Celdas Solares HIT utilizando ITO	32
3.1 Expe	erimento 1: Fabricación de celdas solares <i>nip</i> y <i>pin</i>	32
3.1.1	Proceso de fabricación de celdas solares de hetero-unión pin: co	ntacto
	inferior (AI) / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p /	
contacto	s metálicos	35
3 1 1 1	1 Resultados	38

3.1.2 Proceso de fabricación de celdas solares de hetero-unión <i>nip</i> : contacto
metálico inferior (AI) / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO /
rejilla de contacto metálico superior (Al)
3.1.2.1 Resultados
3.2 Discusión de resultados
3.3 Experimento 2: Implementación de técnicas de reducción de resistencia en los
proceso de fabricación de celdas solares
3.3.1 Proceso de fabricación de dos celdas de hetero-unión <i>nip:</i> contacto metálico inferior (AI) / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO / rejilla de contacto metálico superior (AI), con la formación de un campo posterior (BSF)
3.3.1.1 Resultados
3.3.2 Proceso de fabricación de celdas de hetero-unión nip: contacto metálico
inferior (Al) / a-Si:H tipo p+ / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO /
rejilla de contacto metálico superior (Al)
3.3.2.1 Resultados53
3.3.3 Proceso de fabricación de celdas de hetero-unión pin: contacto metálico
inferior (Al) / a-Si:H tipo n^+ / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / ITO /
rejilla de contacto metálico superior (AI)53
3.3.3.1 Resultados
3.4 Discusión de resultados del experimento 2
3.5 Referencias
Capítulo 4 Celdas Solares HIT utilizando Titanio
4.1 Proceso de fabricación de una celda de hetero-unión pin: contacto metálico
inferior (Al) / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / Titanio / rejilla de
contacto metálico superior
4.1.1 Resultados

4.2 Caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas con Boro y Fósforo60
4.2.1 Caracterización de las películas dopadas
4.2.1.1 Resultados de la caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas
con Fósforo63
4.2.1.2 Resultados de la caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas con Boro. 66
4.3 Segundo experimento con Ti
4.3.1 Celdas solares de hetero-unión <i>nip:</i> contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H
tipo p $^+$ c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo $$ n / Ti / rejilla de contacto
metálico superior (Al)69
4.3.1.1 Resultados
4.3.2 Celdas solares de hetero-unión <i>pin:</i> contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H
tipo n^+ c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / Ti / rejilla de contacto
metálico superior (Al)72
4.3.2.1 Resultados
4.4 Discusión de resultados del segundo experimento con Ti
4.5 Simulación de la resistencia en serie
4.6 Referencias
Conclusiones
Apéndice A82
Limpieza de obleas de silicio cristalino para el primer experimento
Limpieza de las muestras para los experimentos con Ti
Apéndice B84
Caracterización de las celadas solares84
Índice de tablas
Índice de figuras87

Índice de ecuaciones......90

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Introducción

Las celdas solares son dispositivos que tienen la capacidad de convertir la radiación solar en energía eléctrica. El principio básico de operación de estos dispositivos se basa en el efecto fotovoltaico. No obstante, este efecto no es un tema de investigación reciente. En 1839 Becquerel fue el primero en observarlo cuando, por medio de un electrólito, produjo una corriente mediante la exposición de electrodos de plata a la radiación solar. Sin embargo, este efecto dejó de ser estudiado hasta el descubrimiento del transistor y la explicación de la física de la unión *pn*, por Shockley [1]. Posteriormente en 1954 se desarrolló la primera celda solar basada sobre silicio cristalino en los laboratorios Bell, la cual presentaba una eficiencia del 6% y es considerada como precursora de las celdas actuales.

El primer uso de las celdas solares fue en el suministro de potencia para satélites y naves espaciales. Sin embargo, el tiempo de vida de aquellos dispositivos era muy bajo, ya que presentaban una alta degradación de su eficiencia debido a la radiación cósmica. Este problema ha sido erradicado en su totalidad. El uso de las celdas solares para aplicaciones terrestres tomó gran importancia en la década de los 70's debido, principalmente, a la crisis de petróleo ocurrida en Estados Unidos así como en los países de Europa Occidental [2]. Desde ese momento se crearon numerosas instituciones de investigación desarrollo de celdas solares. У Desafortunadamente los elevados costos para mantener las plantas fotovoltaicas fueron el principal obstáculo para un uso generalizado de la energía solar en aquella época.

1.2 Estatus actual de las celdas solares

Hoy en día hablar de celdas solares es entrar en un mundo con una gama extensa de dispositivos fotovoltaicos fabricados de maneras diferentes. Las constantes investigaciones en el área de tecnologías fotovoltaicas han dado origen a un amplio desarrollo de celdas solares, las cuales suelen clasificarse en tres grandes generaciones, diferenciándose entre sí de acuerdo a los materiales utilizados y a los procesos de fabricación. La primera generación se basa en celdas fabricadas sobre silicio. La segunda generación consiste en celdas fabricadas por medio del depósito de películas delgadas mientras que la tercera generación se basa en materiales nanocristalinos, polímeros orgánicos, entre otras.

1.2.1 Primera generación

La primera generación de celdas solares está basada en la tecnología de la unión *pn.* Estas celdas son fabricadas sobre obleas de silicio y es la tecnología más dominante en la producción de celdas solares comerciales, con más de 86% en el mercado. Aunque algunas propiedades físicas del silicio, no lo presentan como el material ideal para la fabricación de de estos dispositivos, presenta varias ventajas como su amplia disponibilidad en la superficie terrestre, es una tecnología altamente conocida ya que emplea el mismo proceso de fabricación de los circuitos integrados CMOS desarrollados en la industria microelectrónica. Esta primer generación logró desarrollar celdas solares basadas en silicio cristalino con eficiencias superiores al 24% [3].

En la Figura 1.1 se muestra una gráfica de las diferentes tecnologías para la fabricación de celdas solares [4]. En esta figura se puede observar que la tecnología de fabricación de celdas en silicio es la predominante y en suma, las diferentes tecnologías basadas en silicio abarcan más del 90 % de la fabricación mundial de dichos dispositivos.

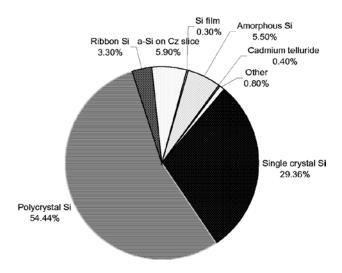


Figura 1.1 Diferentes tecnologías para el desarrollo de celdas solares [4].

A pesar de que las tecnologías basadas en silicio cristalino y policristalino son las más utilizadas, presentan la desventaja de emplear temperaturas muy elevadas (> 900 °C) para la fabricación de celdas solares, debido a la difusión de dopantes utilizando hornos de difusión atómica. Esto representa un problema importante en términos de costo de producción, ya que el uso de temperaturas elevadas aumenta considerablemente el costo final de los dispositivos.

1.2.2 Segunda generación

La segunda generación de celdas solares, también conocida como celdas solares de películas delgadas TFSC (*Thin-Films Solar Cell*), son fabricadas mediante el depósito de una o más películas delgadas de material fotovoltaico, sobre diferentes sustratos [5]. Típicamente las eficiencias, para este tipo de celdas, son menores que las basadas en sustratos de silicio. Sin embargo presentan un costo mucho más bajo en términos de fabricación, ya

que utilizan menos materiales, en comparación con las celdas realizadas por difusión. Otra de las ventajas es que el proceso de fabricación es realizado a temperaturas muy bajas, menores a los 300°C. Además, en esta tecnología se incorporan procesos de optimización constante, como lo es el texturizado de la superficie del silicio por medio de procesos húmedos y secos para aumentar la captura de luz; así como la reducción del espesor en las obleas de silicio por debajo de los 50 µm, disminuyendo aún más los costos de producción. Actualmente existen diversos materiales que están siendo investigados para la producción en masa, tales como el silicio amorfo (a-Si:H), el diselenurio de cobre e indio (CIS) y el teluro de cadmio (CdTe) con eficiencias alcanzadas del 22% [6], 18.9% y 16% respectivamente [4].

1.2.3 Tercera generación

Las celdas solares de esta generación son ampliamente definidas como dispositivos semiconductores que no se basan en la unión *pn* tradicional para separar a los portadores fotogenerados. En este tipo de celdas se destacan las celdas solares orgánicas y polímeras. Estas son fabricadas en base a películas delgadas de semiconductores orgánicos tales como polímeros y de pequeñas moléculas de compuestos como polfenileno, ftalocianina de cobre (un pigmento orgánico verde o azul), entre otros. Las eficiencias obtenidas utilizando este tipo de celdas son bajas, ya que se han alcanzado valores máximos entre 4-5 % de eficiencia [7].

1.3 Motivación

Hoy en día la búsqueda de mejores alternativas para el desarrollo y optimización de celdas solares debe ser vista como una de las principales necesidades a nivel mundial. El uso inmoderado de combustibles fósiles hace que las energías no renovables tiendan a agotarse en un futuro no muy lejano. Es por eso que la investigación de nuevas tecnologías se hace necesaria para cubrir las necesidades humanas en los próximos años.

En este trabajo de tesis se presenta el estudio, fabricación y caracterización de celdas solares de heterounión c-Si/a-Si:H con película delgada intermedia (HIT), las cuales consisten en hetero-uniones *nip* y *pin*, fabricadas por medio de depósito de películas de a-Si:H dopadas, sobre sustratos de silicio cristalino, usando la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) a temperaturas de 200 °C.

1.4 Organización de la Tesis

A continuación se describe brevemente el contenido de cada capítulo de la presente tesis.

Capitulo 2.- Se explican las características del espectro solar. Las propiedades de los materiales semiconductores. La unión *pn* así como el funcionamiento de una celda solar basada en este tipo de unión. Se describen las figuras de mérito de una celda solar. Se realiza un breve resumen de las propiedades físicas del silicio amorfo hidrogenado. Finalmente se describe la celda solar de heterounión HIT.

Capítulo 3.- Se describen los primeros experimentos de fabricación de las celdas solares HIT que utilizan al Óxido de Indio Estaño (ITO), como Óxido Conductor Trasparente (TCO) y se explican las diferentes técnicas utilizadas en los procesos de fabricación, para reducir la resistencia en serie.

Capitulo 4.- Se explican los experimentos realizados para la fabricación de celdas solares HIT basadas en un TCO de titanio (Ti). También se describen la caracterización de las películas de a-Si:H dopadas con boro y fósforo, que sirvieron como base para el último proceso de fabricación.

Capitulo 5.- Se muestran las conclusiones del trabajo realizado y se proponen los trabajos a futuro.

1.5 Referencias

- [1] A Goetzberger, J Knobloch, and B. Voss, *Crystalline Silicon Solar Cells*. England: John Wiley & Sons, 1998.
- [2] Eduardo Giordano, Las guerras del petróleo: geopolítica, economía y conflicto. Barcelona: Icaria editorial S. A., 2002.
- [3] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, and S.R. Wenham, "Very High Efficiency Silicon Solar Cells-Science and Technology," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 46, no. 10, 1999.
- [4] A. Goetzberger and V.U. Hoffmann, *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Germany, 2005.
- [5] J. Poortmans & V. Arkhipov, "Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization, and Applications", John Wiley & Sons, England, 2006.
- [6] Y. Tsunomura et al., "Twenty-two percent efficiency HIT solar cell," *Solar Ener. Mat. & Solar Cells*, no. 93, pp. 670-673, 2009.
- [7] R. Castellano, "Solar Panel Processing", Old City Publishing, Francia 2010.

Capítulo 2 Física de las celdas solares

2.1 Radiación solar extraterrestre.

El Sol es un inmenso cuerpo lleno de gases cuyo diámetro es aproximadamente de 1.30x10⁹ m situándose a una distancia media de 1.27x10⁷m respecto de la Tierra. Posee una temperatura superficial promedio de aproximadamente 5760 K. La Tierra recibe la energía del Sol en forma de radiación electromagnética, la cual se encuentra en el rango de longitud de onda de 0.15 μm a 120 μm abarcando porciones de radiáoi ultravioleta, radiación visible y radiación infrarroja. El espectro solar puede ser calculado mediante el modelado del Sol como un cuerpo negro. El espectro de la energía radiada por un cuerpo negro puede ser obtenido por el modelo de radiación de Planck, y se expresa como:

$$P_{\lambda}(d\lambda) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$
 (2.1)

Donde $P_{\lambda}(d\lambda)$ es la energía radiada por unidad de tiempo por unidad de área en los rangos de longitudes de onda entre λ y $\lambda + \Delta\lambda$, sus unidades son W/m²; T es la temperatura del cuerpo negro, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y k es la constante de Boltzman [1].

Considerando la temperatura del Sol como 5760 K, el espectro de la radiación de cuerpo negro puede ser calculado en base a la ecuación (2.1) y es mostrado en la Figura 2.1, junto con la medida de la radiación extraterrestre. La radiación solar medida justo fuera de la atmósfera terrestre es conocida como *irradiación solar extraterrestre*.

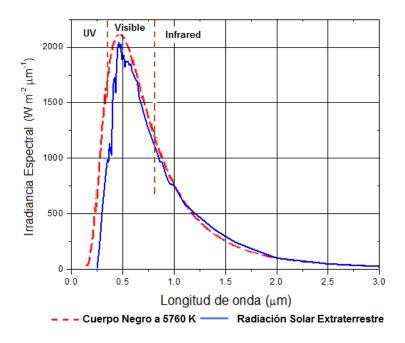


Figura 2.1 Espectro de la radiación solar extraterrestre

La potencia total emitida por el Sol es de aproximadamente $3.8x10^{30}$ W o $6.25x10^{11}$ Wm⁻². Debido a la gran distancia entre el Sol y la Tierra, la cantidad de radiación solar que alcanza fuera de la atmósfera terrestre es de sólo 1353 Wm⁻²[2]. Este número es conocido como constante solar D_0 , y se define como la medida de la potencia radiada fuera de la atmósfera.

2.2 Espectro solar en la superficie terrestre

La Tierra recibe de manera continua la radiación solar entrante en la atmósfera superior. Cuando se encuentra con la atmósfera, la radiación es parcialmente absorbida y dispersada, por lo que se debilita. En la región del infrarrojo, este debilitamiento es causado por el agua y el dióxido de carbono en el aire, mientras que la absorción en el espectro visible es causada, principalmente, por el oxígeno y en el rango ultravioleta es causada por el ozono [3]. La interacción de la radiación solar con la atmósfera de la Tierra se muestra en la Fig. 2.2.

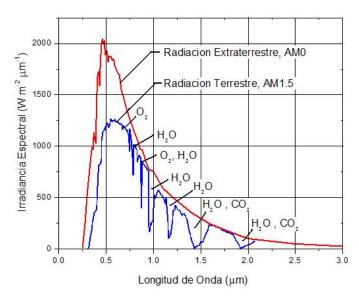


Figura 2.2 Distribución espectral de la intensidad de radiación

La radiación extraterrestre es modificada de manera significativa como resultado de los procesos de absorción y dispersión en la atmósfera. El efecto de la atmósfera sobre la radiación extraterrestre para una geometría solar específica es conocido como *masa de aire* (AM).

Los términos AM0 y AM1.5 de la Figura 2.2 son definiciones para condiciones específicas de la radiación. El término masa de aire (AM) proporciona información acerca de la cantidad de masa de aire que pasa a través de un caso en específico. El número de Masa de Aire está dado por la siguiente expresión:

$$Air Mass = \frac{1}{\cos \theta}$$
 (2.2)

Donde θ es el ángulo de incidencia, y es igual a cero cuando los rayos del sol caen de forma perpendicular a la tierra. La Masa de Aire es siempre ≥ 1 , en la superficie de la tierra y puede calcularse como [2]:

Air Mass =
$$\sqrt{1 + (S/H)^2}$$
 (2.3)

Donde S es la longitud de la sombra proyectada por un objeto de altura H. Los términos para los diferentes tipos de Masa aire se muestran a continuación [3]:

- AM0: es la radiación extraterrestre, aplicable a satélites en el espacio.
- AM1: es la incidencia vertical de los rayos del sol sobre el Ecuador a nivel del mar.
- AM1.5: es la radiación solar a través de una masa de aire 1.5 mayor al caso vertical.

2.3 Materiales semiconductores

2.3.1 Introducción

El objetivo principal de una celda solar es convertir la radiación solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico [4]. El efecto fotovoltaico consiste básicamente en la generación de una foto corriente cuando la celda solar es iluminada. Los materiales semiconductores son la base para la fabricación de una celda solar ya que poseen la capacidad de absorber luz y liberar parte de la energía, de los fotones absorbidos, a los portadores de carga (huecos y electrones) y de esta forma generar una fotocorriente [5]. Con el objetivo de entender mejor el funcionamiento de una celda, en este apartado se describe las características principales de los materiales semiconductores.

2.3.2 Características de los materiales semiconductores

Los principales materiales semiconductores, utilizados para la fabricación de dispositivos en microelectrónica, son el silicio y el germanio. Pertenecen al grupo IV de la tabla periódica y al ser dopados con otros elementos, pueden modificar sus propiedades eléctricas para determinadas aplicaciones. Si un semiconductor se dopa con elementos de la tabla III, como el boro, se obtiene un material tipo p; mientras que un material tipo n se obtiene al dopar al semiconductor con elementos de la tabla IV, como el fósforo [6].k

2.3.2.1 Propiedades ópticas de los semiconductores

El objetivo fundamental de una celda solar consiste en la foto generación de portadores de carga, pares electrón-hueco (EHPs), producidos por la absorción de la radiación solar. El coeficiente de absorción del semiconductor es una de las propiedades físicas más importantes para la selección de los materiales en la fabricación de una celda solar. Así para caracterizar la absorción de luz, sobre un material semiconductor, el coeficiente de absorción se define como la disminución relativa de la intensidad de luz $I(\lambda)$ a lo largo de su trayectoria de propagación, y se expresa como [7]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{d[I(\lambda)]}{dx}$$
 (2.4)

Como se puede observar en la Figura 2.3, el coeficiente de absorción disminuye muy rápidamente para una longitud de onda de corte λ_c [5], donde λ_c se calcula usando la ecuación 2.5 donde E_g es el ancho de la banda prohibida del semiconductor.

$$\lambda_C = \frac{1.24}{E_g} , (\mu m) \tag{2.5}$$

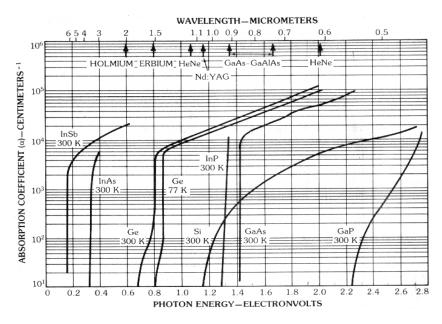


Figura 2.3 Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda [7].

2.3.2.2 Recombinación en los semiconductores.

El proceso de recombinación de portadores de carga es un factor importante en el funcionamiento de dispositivos fotovoltaicos. Cuando la luz incide sobre la celda solar, no todos los portadores de carga fotogenerados contribuyen al proceso de generación de la corriente. Algunos de ellos son perdidos por recombinación dando como resultado una degradación en el funcionamiento del dispositivo. La recombinación se presenta de diferentes formas, la primera ocurre cuando la energía absorbida es cedida a la red en forma de calor y la otra ocurre por la emisión de un fotón. La recombinación depende del tiempo de vida promedio (τ_r) y de la longitud de difusión (L_D) de los portadores de carga minoritarios. A continuación se describen los diferentes tipos de recombinación [8]:

 Recombinación banda-banda: un electrón se recombina con un hueco. El electrón "cae directamente" de la banda de conducción y ocupa un hueco de la banda de valencia. Con la energía obtenida por este proceso se emite un fotón.

- Recombinación SRH: en este tipo de recombinación interviene una impureza o centro de recombinación, es decir, un nivel de energía intermedio dentro de la banda prohibida.
- Recombinación Auger: la energía liberada por la recombinación de pares electrón- hueco es transferida a electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia. En este proceso no hay emisión de fotones por lo que la energía transferida a los EHPs es disipada a través de la emisión de fonones.

2.3.2.3 Procesos de conducción en semiconductores

El transporte de carga en un semiconductor se debe principalmente a dos fenómenos: arrastre y difusión [9]. El primero es debido a que los electrones y huecos, ante la presencia de un campo eléctrico *E,* son arrastrados en sentido contrario a éste; y el segundo resulta de la difusión de portadores, debido a un gradiente de los mismos, dentro del semiconductor.

La densidad de corriente para los electrones, debido al fenómeno de arrastre y difusión, se expresa de la siguiente manera:

$$J_e = qn\mu_e E + qD_e \frac{dn}{dx}$$
 (2.6)

Mientras que para los huecos, la densidad de corriente se expresa como:

$$J_p = qn\mu_p E + qD_h \frac{dp}{dx}$$
 (2.7)

Donde q es la carga del electrón, n y p es la concentración de electrones y huecos, μ_e y μ_p son las movilidades de electrones y huecos; y

 D_e y D_h son conocidos como coeficientes de difusión de los electrones y huecos respectivamente.

2.4 Funcionamiento de una celda solar

La unión *pn*, o diodo, es el dispositivo más utilizado para la fabricación de celdas solares, ya que posee la capacidad de separar y colectar a los portadores de carga; y puede conducir la corriente eléctrica generada en una dirección específica [5].

2.4.1 La unión *pn*

Con el objetivo de comprender mejor la física de una celda solar, es necesario estudiar la unión pn. Cuando un semiconductor tipo n se une con un semiconductor tipo p se forma una discontinuidad abrupta llamada unión metalúrgica. Como se muestra en la Figura 2.4 [9], debido al gradiente de concentración los huecos del lado p ($p=p_p$) de difunden hacia el lado n $(p = p_n)$. Al difundirse y entrar al lado n, estos se recombinan con los electrones del lado n cerca de la unión. De manera similar, el gradiente de concentración de electrones del lado n, $n = n_n$ impulsa a los electrones hacia el lado p, donde $n = n_p$ mediante la difusión. Al difundirse y entrar en el lado p, los electrones se recombinan con los huecos del lado p cerca de la unión. Los electrones que se difunden hacia el lado p dejan una concentración de iones donadores cargados positivamente (ND+) en el lado n. De forma análoga, los huecos que se difunden hacia el lado n dejan una concentración de iones aceptores cargados negativamente en el lado p (N_A^-). Este fenómeno permite la formación de una región de carga espacial SCR, también región de agotamiento, alrededor de la unión.

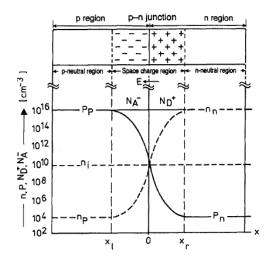


Figura 2.4 Dopado y concentración de distribución de una unión pn [9]

Un campo eléctrico es formado debido a la aparición de estos iones, con una dirección que va de los iones positivos a los iones negativos. En equilibrio térmico este campo arrastrará a los portadores de carga en dirección opuesta a su difusión, y aumentará hasta alcanzar un equilibrio, es decir, cuando la cantidad de huecos (o electrones) difundiéndose al lado n (o p) esté balanceada por la cantidad de electrones (o huecos) arrastrados hacia el lado p (o n).

Cuando la unión pn se polariza en directa, es decir, la terminal positiva de una fuente de poder o una batería se conecta a la región p y la terminal negativa a la región n, la región de carga espacial y la altura de la barrera de potencial se ven reducidas. Como consecuencia existe un exceso de inyección de portadores minoritarios. Los huecos se difunden hacia el lado p0 y los electrones hacia el lado p1. Por lo que la corriente mayor es dominada por el fenómeno de difusión y se expresa como la ecuación de Shockley [9].

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \tag{2.8}$$

Donde I_0 es la corriente de saturación, k la constante de Boltzman y T es la temperatura.

2.4.2 Principios de operación de una celda solar

Una celda solar consiste básicamente en una unión pn, con una región n, denominada emisor, la cual es más angosta y más dopada que el substrato o base. Bajo estas condiciones la región de carga espacial (SCR) se extiende más hacia el lado de la base. Dentro de SCR, la mayoría de los fotones son absorbidos y los EHPs fotogenerados son inmediatamente separados por el campo eléctrico E_0 . Los electrones son arrastrados hacia el lado n mientras que los huecos hacia el lado p produciendo la fotocorriente (I_{ph}). Sin embargo, no solo los portadores de corriente generados en la SCR contribuyen a la fotocorriente total. También lo hacen los electrones fotogenerados en el lado p, a una longitud de difusión (L_e) de la orilla de la SCR, y pueden difundirse dentro de la región de agotamiento para ser arrastrados por el campo eléctrico hacia el lado n; de la misma forma, los huecos en la región n que son fotogenerados a una longitud de difusión (L_h) de la orilla de la SCR Fig. 2.5. Mientras los EHPs fotogenerados más allá de la longitud de difusión, con respecto a la orilla de la SCR, no contribuyen a la $(I_{ph}).$

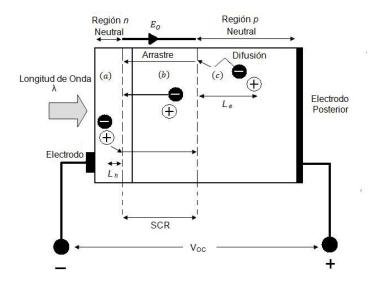


Figura 2.5 Principio de operación una celda solar [10]

2.5 Características de desempeño en las celdas solares

2.5.1 Corriente de Corto Circuito (I_{SC})

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente máxima producida por una celda solar cuando sus terminales están cortocircuitadas, y puede obtenerse por medio de la Figura 2.6

2.5.2 Voltaje de Circuito Abierto (V_{OC})

El voltaje de circuito abierto V_{oc} , es el voltaje máximo que puede alcanzar una celda solar cuando sus terminales están abiertas. Viene dado por el punto en el cual la curva característica I-V de la fotocorriente corta el eje de V, es decir cuando I_{sc} vale cero, Figura 2.6. Para estos dispositivos, los valores típicos del V_{oc} varían entre 0.4 y 0.6 V. De manera analítica el V_{OC} se calcula con la siguiente ecuación.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \tag{2.9}$$

Donde k es la constante es la constante de Boltzman, T es el valor de la temperatura ambiente, q es la carga del electrón, I_0 es la corriente de saturación del diodo e I_{ph} es la corriente fotogenerada.

2.5.3 Factor de llenado (Fill Factor)

La máxima potencia liberada (P_m) por la celda solar se obtiene cuando $I=I_m$ y $V=V_m$, Figura 2.6, es decir, la corriente y el voltaje en el punto óptimo de funcionamiento de la celda. Debido a que la corriente y voltaje máximo que se pueden obtener son I_{sc} y V_{oc} , se puede definir al Factor de Llenado (FF) como:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \tag{2.10}$$

El factor de llenado es una figura de mérito y es llamado así porque gráficamente indica la razón del área llenada en el rectángulo $V_m I_m$ y V_{oc} I_{SC} . Los valores típicos del FF están dentro del rango de 0.75 a 0.85. [3]

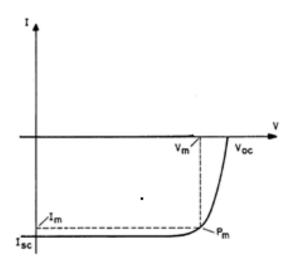


Figura 2.6 Potencia máxima en las curvas características I-V de una celda solar [4]

2.5.4 Eficiencia

La eficiencia de una celda solar se define como la razón de la potencia máxima de salida del dispositivo entre la potencia de la luz incidente P_{Light} . La eficiencia se expresa con la siguiente ecuación.

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{Light}} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{Light}}$$
 (2.11)

Es importante mencionar que la eficiencia record de celdas solares basadas en silicio monocristalino es de aproximadamente 24% [3]. Mientras que en celdas HIT, se ha alcanzado una eficiencia de 22 % [12].

2.5.5 Resistencias parásitas

En una celda solar real, Figura 2.7, las resistencias parásitas asociadas a la unión *pn* afectan, principalmente, al factor de llenado y, por consiguiente, a la eficiencia de la celda solar [13].

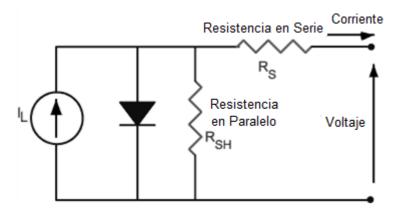


Figura 2.7 Diagrama esquemático de las resistencias serie y paralelo de una celda solar [4]

La primera de ellas es la resistencia en serie (Rs) y es la suma de las resistencias asociadas al material semiconductor y a los contactos metal-semiconductor, principalmente. Y como se observa en la Figura 2.8, se requiere tener una Rs lo más pequeña posible.

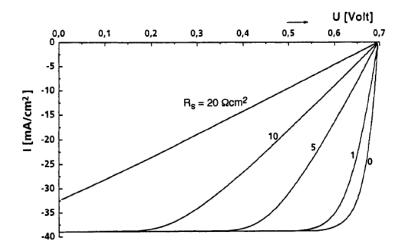


Figura 2.8 Influencia de la resistencia en serie en los parámetros de la celda solar [4].

Como se puede observar en la figura previa, esta resistencia afecta principalmente a la corriente de corto circuito, pues al aumentarse el valor, la corriente I_{SC} disminuye. El voltaje de circuito abierto no se ve afectada por la resistencia en serie

Por otra parte, la resistencia en paralelo (R_p), también conocida como resistencia *shunt* (R_{SH}), tiene su origen en la corriente de fuga de la unión *pn*. Ésta es causada por la recombinación de portadores dentro de la SCR [3]. Lo ideal es que esta resistencia sea lo más grande posible Figura 2.9.

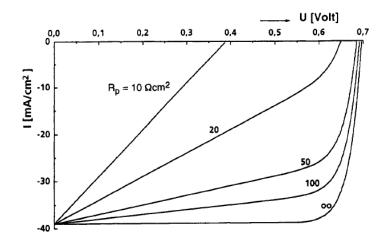


Figura 2.9 Influencia de R_p en los parámetros de la celda solar [4].

Esta resistencia afecta directamente al $V_{oc.}$ Entre más pequeño es el valor de la resistencia en paralelo, menor es el voltaje de circuito abierto obtenido. No obstante, la corriente de corto circuito no se ve afectada por el valor de esta resistencia.

2.6 Celdas solares basadas en silicio amorfo hidrogenado

Las primeras publicaciones sobre celdas solares basadas en a-Si:H aparecieron en 1976 [14]. Posteriormente, en 1980 aparece la primera celda comercial cuya eficiencia era de aproximadamente 5%. En los años 90 este tipo de celdas alcanzan una eficiencia del 10 % [15], relativamente alta para esas fechas. Hoy en día la amplia gama de investigaciones sobre celdas basadas en a-Si:H así como de nuevos equipos para su depósito han hecho que se puedan alcanzar eficiencias de hasta un 22% utilizando esta tecnología.[12]. Para entender mejor el proceso de fabricación de una celda solar basada en a-Si:H y c-Si es necesario hacer un estudio sobre las propiedades del a-Si:H.

2.6.1 Silicio Amorfo Hidrogenado (a-Si:H)

El silicio amorfo es una película delgada cuyos átomos y moléculas no están claramente ordenados en un arreglo geométrico determinado, Figura 2.10. No obstante, el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y sus diferentes aleaciones (a-SiC:H, a-SiGe:H, etc.) muestran un considerable orden local a nivel atómico, conocido como orden de rango corto (SRO).

El silicio amorfo (a-Si) se caracteriza por tener una alta densidad de estados localizados que actúan como centros de recombinación, lo cual reduce el tiempo de vida y la longitud de difusión de los portadores. Sin embargo, esta situación cambia si se incorpora hidrógeno (10%) a la estructura atómica del silicio amorfo [16]. Los átomos de hidrógeno se enlazan con la mayoría de los enlaces incompletos del silicio, logrando reducir la densidad de defectos; y dando origen al material denominado silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

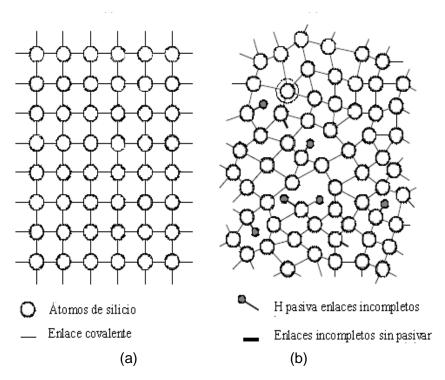


Figura 2.10 Estructura atómica del (a) silicio cristalino y (b) del silicio amorfo hidrogenado

2.6.2 Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD)

Una de las ventajas que presenta el a-Si:H sobre el c-Si es que se pueden depositar películas delgadas a bajas temperaturas (≤300 °C). El depósito se realiza a través de la técnica de PECVD [17]. Siendo el silano (SiH₄) el gas base para cualquier depósito [18].

Con la técnica del PECVD se pueden obtener películas de a-Si:H de alta calidad. En la Figura 2.11 se muestra un esquema del RF- PECVD, que consiste de:

- Un sistema de entrada de gas.
- Una cámara de depósito que contiene los electrodos, calentador de sustratos y una fuente de poder de Radio Frecuencia (RF).

- Un sistema de vacío formado por una bomba turbomolecular y una bomba mecánica.
- Un sistema para el control de los flujos y presión de los gases.

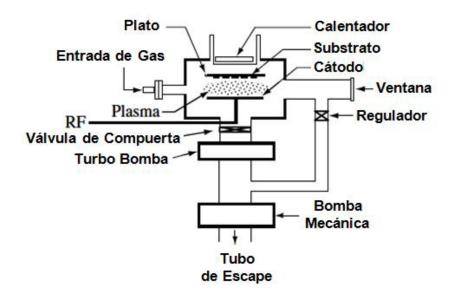


Figura 2.11 Esquema de un sistema de RF – PECVD [5]

La presión del depósito debe estar en un rango de 0.05 - 1 Torr. Se utilizan presiones bajas para un depósito uniforme, mientras que la temperatura del sustrato es seleccionada entre 150 - 300 °C [5].

2.6.3 Dopado del a-Si:H

El dopado en películas delgadas de a-Si:H, en 1975 por Spear y Le Comber [19], fue un avance importante en el estudio de los semiconductores amorfos. Se observó que la conductividad del a-Si:H podía ser modificada, varios órdenes de magnitud, mezclando gases como fosfina (PH₃) o diborano (B₂H₆) con silano (SiH₄). La Figura 2.12 muestra la conductividad a temperatura ambiente σ_{RT} del a-Si:H en función de los gases dopantes en una mezcla de silano [20].

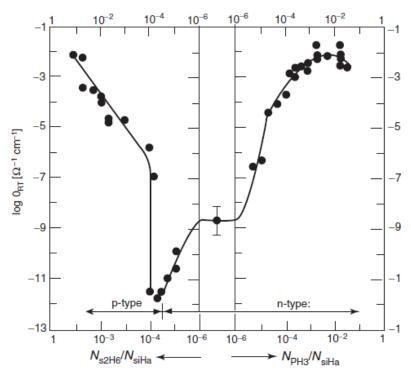


Figura 2.12 Conductividad a temperatura ambiente, σRT, de a-Si:H tipo p y tipo n, como una función de la fracción de los gases dopados en una mezcla con silano [20].

2.6.4 Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas del a-Si:H son comúnmente obtenidas a través de la medición de su conductividad en oscuridad, la cual nos proporciona información acerca de la calidad del a-Si:H.

2.6.4.1 Conductividad en Oscuridad

Para determinar la conductividad en oscuridad (σ_d) así como la energía de activación del a-Si:H, es necesario realizar mediciones de la corriente en función del voltaje a diferentes temperaturas. Dichas mediciones se realizan sobre muestras a las cuales se les ha depositado una película de a-Si:H. Para evitar que la humedad afecte las mediciones, es necesario hacer un

recocido de las muestras a 150°C por media hora. De esta manera se garantiza que la humedad presente en la superficie de las muestras se evapore por completo y no influya en las mediciones. Las mediciones son comúnmente realizadas dentro de un ambiente inerte, con el objetivo de que ninguna impureza modifique la caracterización electrónica. La conductividad viene dada por [21]:

$$\sigma_d = \frac{IW}{ldV} \tag{2.12}$$

Donde V es el voltaje aplicado, I es la corriente, W es la separación entre las dos líneas metálicas en los que se ubica el electrodo, l es la longitud de las líneas metálicas y d es el espesor de las películas amorfas.

2.6.4.2 Energía de Activación de la Conductividad en Oscuridad

La medición de la dependencia de la temperatura con la conductividad en oscuridad es comúnmente utilizada para calcular la energía de activación E_A, la cual nos proporciona una buena aproximación de la posición del nivel de Fermi dentro del a-Si:H. La dependencia de la conductividad en oscuridad con la temperatura se describe como [21]:

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \tag{2.13}$$

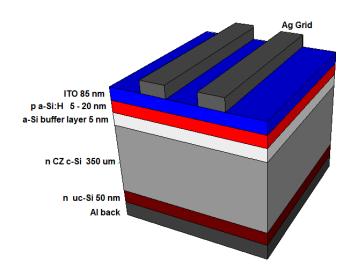
Donde σ_0 es un prefactor de la conductividad, T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzman. A partir de la pendiente de la gráfica de Arrhenius, se puede calcular la energía de activación de la siguiente manera:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_A \frac{1}{kT} \tag{2.14}$$

La ecuación anterior representa una línea de la forma y = mx + b. Se puede obtener el valor de E_A graficando el $\ln \sigma_0$ a diferentes valores de temperatura y calculando la pendiente de la recta graficada El valor típico de la energía de activación del a-Si:H intrínseco está entre 0.7 y 0.8 eV y decrece hasta 0.15 eV cuando se dopa con Fósforo, y a 0.3 eV cuando se dopa con Boro [22].

2.6.5 Estructura de la celda de heterounión HIT.

La celda solar HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) fue desarrollada por Sanyo [23], está formada por una oblea de silicio cristalino sobre el cual se depositan películas de silicio amorfo ultra delgado. La estructura de la celda HIT permite una mejora en las características de salida, debido a que se logra una excelente pasivación, en la interfase silicio cristalino-silicio amorfo, mediante el depósito de una película de silicio amorfo intrínseco (abuffer layer) [24], reduciendo principalmente las pérdidas por recombinación. En la Figura 2.13 se muestra un diagrama esquemático de una celda HIT [25]. La celda se conforma por una oblea de silicio tipo n, la cual se localiza entre películas de a-Si:H, i/p en la parte superior; y una película de µc-Si n+ seguida de otra película de aluminio en la parte inferior para formar el campo posterior BSF (Back Surface Field). A continuación, una capa de óxido transparente TCO (Transparent Conductive Oxide), que actúa como capa anti reflejante, se deposita en la parte superior de las películas dopadas y, finalmente, rejillas de plata son depositadas. El TCO, comúnmente utilizado en este tipo de celdas, es el óxido de indio dopado con estaño, ITO (Indium Thin Oxide), que es depositado mediante la técnica de sputtering con una temperatura alrededor de los 250°C [26].



4Figura 2.13 Estructura de una celda solar de heterounión HIT [25]

2.7 Referencias

- [1] C. S. Solanki, "Solar Photovoltaic: Fundamentals, Technologies and Applications" PHI Learning Pvt. Ltd., 2009.
- [2] M. Green, "Solar Cells: Operating Principles, Technology and System application", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [3] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", John Wiley & Sons, England 1998.
- [4] H. J. Möler, "Semiconductors for Solar Cells", Artech House Inc, USA, 1993.
- [5] A. Luque & S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", John Wiley & Sons Ltd, England, 2002.
- [6] B. G. Streetman "Solid State Electronic Devices", Prentice Hall, 1995.
- [7] E. E. Bert Basch "Optical Fiber Transmission", Howard W. Sams Co. Indiana, USA, 1987.
- [8] L. G. Miguel "El Transistor Bipolar de Heterounión, Física Electrónica y Microondas" UPC, Barcelona, 2002.
- [9] S. M. Sze, K. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices" Wiley &Sons Inc., Canada 2007.
- [10] S. O. Kasap, "Principles of Electronic, Materials and Devices", McGraw-Hill, 2002.
- [11] A. Goetzberger V.U. Hoffmann, "Photovoltaic Solar Energy Generation", Springer, Germany, 2005.

- [12] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, M. Tanaka, "*Twenty-two percent efficiency HIT solar cell*", Solar Ener. Mat. & Solar Cells, 93, 670-673 (2009).
- [13] J. Nelson, "The Physics of the Solar Cell", Imperial College Press, London 2003.
- [14] C. R. Wronski, J. M. Pearce, R. J. Koval, A. S. Ferlauto, and R. W. Collins, "PROGRESS IN AMORPHOUS SILICON BASED SOLAR CELL TECHNOLOGY", Center for Thin Film Devices and Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802 USA.
- [15] E. Maruyama, S. Okamoto, A. Terakawa, W. Shinohara, M. Tanaka and S. Kiyama, "Toward stabilized 10% efficiency of large-area (5000 cm2) a-Si/a-SiGe tandem solar cells using high-rate deposition", Sol. En. Mat. Sol. Cells, 74, 339–349 (2002).
- [16] W. M. M. Kessels, "Remote Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon: Plasma Processes, Film Growth, and Material Properties". Organization for Scientific Research (NWO), Holanda, 2000.
- [17] P. Roca, I. Cabarrocas, J. Chévrier, J. Huc, A. Lloret, J. Parey, and J. Schmitt, "A Fully Automated Hot-Wall Multiplasma Monochamber Reactor for Thin Film Deposition", J. Vac. Sci. Technol. A 9, 2331 _1991.
- [18] W. M. M. Kessels, "Remote Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon: Plasma Processes, Film Growth, and Material Properties", Organization for Scientific Research (NWO), Holanda, 2000.
- [19] W. E. Spear and P. G. Le Comber "Solid State Communication" 17, 1193 (1975).

- [20] W. Spear and P. LeComber, "Electronic properties of substitionally doped Si and Ge, Philos", Mag., **33**(6), 935(1976).
- [21] J. Poortmans & V. Arkhipov, "Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization, and Applications", John Wiley & Sons, England, 2006.
- [22] M. M. Moreno, "Study of IR un-cooled micro-bolometer arrays based on thin films deposited by plasma", Tesis de doctorado INAOE 2008.
- [23] M. Taguchi, et al., "Improvement of the conversion efficiency of polycrystalline silicon thin film solar cell, in: Proceedings of the Fifth Photovoltaic and Solar Energy Conference", PVSEC, 1990, pp. 689–692.
- [24] E. Centurioni, "Amorphous silicon / crystalline silicon heterojunction solar cell", Workshop on "Physics for Renewable Energy, ICTP, Trieste, Italy, 2005.
- [25] M. Tanaka et al, "in Proc. 3rd World Conf. on Photov. Energy Conversion", Osaka, 2003.
- [26] J.C. Plá et al. "Optimization of ITO for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells", Thin Solid Films", **425** 1(2), pág. 185 (2002).

Capítulo 3 Celdas Solares HIT utilizando ITO

3.1 Experimento 1: Fabricación de celdas solares nip y pin

En este capítulo se describe la metodología utilizada para el estudio, fabricación y caracterización de celdas solares de heterounión tipo *pin* y tipo *nip*. También se describen los diferentes procesos que se realizaron con el objetivo de mejorar las características del desempeño de los dispositivos fabricados. Así mismo, se explica la manera en que los dispositivos fueron medidos y se muestran los resultados obtenidos de cada proceso.

En el trabajo realizado por A. C. Sarmiento [1], se muestra un estudio sobre el depósito de películas a-Si:H dopadas con fósforo y con boro, para aplicaciones en celdas solares de heterounión. Los resultados sirvieron como base para realizar los primeros procesos de fabricación de las celdas solares en este trabajo. De donde se tomaron, la velocidad de depósito y la dilución de hidrógeno (H₂), como punto de partida para la fabricación del emisor en las celdas solares. De tal forma que se estudió el desempeño de los dispositivos fabricados en función del flujo de los gases dopantes utilizados en los depósitos.

Las películas de a-Si:H dopado con boro fueron obtenidas mediante la mezcla de gases como silano (SiH₄), hidrógeno (H₂) y diborano (B₂H₆); mientras que las películas de a-Si:H dopadas con fósforo se obtuvieron mezclando gases como SiH₄, H₂ y PH₃ (fosfina). Las condiciones de depósito para amabas películas se muestran en la Tabla 3.1 y Tabla3.2 respectivamente.

Tabla 3.1 Condiciones de depósito para a-Si:H dopado con boro.

Número de proceso		882	884	881	885	883
Presión	mTorr	600	600	600	600	400
Potencia	W	300	300	300	300	300
Densidad de potencia	mW/cm ²	90	90	90	90	90
H ₂	sccm	1000	1000	1000	1000	200
SiH₄	sccm	50	50	50	50	50
B ₂ H ₆	sccm	4	6	8	10	4
Temperatura	°C	200	200	200	200	200
Tiempo	min	6	6	6	6	6
Ea	eV	0.44	0.33	0.30	0.35	0.36
Conductividad	$\Omega^{\text{-1}}\text{cm}^{\text{-1}}$	9.60 E-8	1.21E-7	2.53E-7	3.94E-7	8.42 E-7
Razón de depósito	Å/s	0.48	0.55	0.57	0.60	0.33
Eg	aV	1.74	1.70	1.69	1.67	1.83

Tabla 3.2 Condiciones de depósito para a-Si:H dopado con fósforo

Número de proceso		877	876	879	880	878
Presión	mTorr	600	600	600	600	400
Potencia	W	300	300	300	300	300
Densidad de potencia	mW/cm ²	90	90	90	90	90
H ₂	sccm	1000	1000	1000	1000	200
SiH₄	sccm	50	50	50	50	50
PH ₃	sccm	4	6	8	10	4
Temperatura	°C	200	200	200	200	200
Tiempo	min	6	6	6	6	6
Ea	eV	0.57	0.54	0.52	0.51	0.51
Conductividad	Ω ⁻¹ cm ⁻¹	2.24 E-8	1.73E-7	8.59E-7	9.94E-7	6.92E-12
Razón de depósito	Å/s	0.53	0.55	0.50	0.53	0.59
Eg	aV	1.71	1.82	1.79	1.78	1.71

3.1.1 Proceso de fabricación de celdas solares de hetero-unión *pin*: contacto metálico inferior (Al) / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / ITO / contactos metálicos.

En esta sección se describe los procesos de fabricación, marcados con los números 881, 882, 883, 884 y 885 respectivamente, de una serie de celdas solares tipo *pin*. Para estos procesos se utilizaron obleas tipo *n*, de orientación <100>, pulidas de un solo lado, con un espesor de 550 μ m y una resistividad de 10 Ω cm. Previo al depósitos de las películas del a-Si:H, se realizó una limpieza a las obleas en base a tricloroetileno, acetona y las limpiezas estándar RCA1 y RCA2, (la descripción del proceso de limpieza se muestra en el apéndice A).

El depósito de las películas de a-Si:H intrínseco y a-Si:H dopado tipo p (que forma el emisor), se hizo por medio del sistema de Depósito Químico en Fase Vapor Asistido por Plasma (PECVD), a una temperatura de 200°C. El depósito de a-Si:H intrínseco se realizó por medio de la mezcla de gases de SiH₄ y H₂, bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.3; mientras que en la Tabla 3.1 se muestran los parámetros de depósito del a-Si:H tipo p. Los grosores esperados de las películas, intrínseca y dopada, fueron de 5nm y 20 nm respectivamente [2].

Tabla 3.3 Condiciones de depósito del a-Si:H intrínseco.

Parámetros	Unidades	a-Si:H
de depósito		intrínseco
Presión	mTorr	1000
Potencia	W	300
H ₂	Sccm	4000
SiH₄	sccm	200
Temperatura	°C	200
Tiempo	Sec.	30

La formación de los contactos en la parte inferior de las muestras se realizó por medio de evaporación deµfin de aluminio. En lo relativo al depósito de la película de Óxido de Estaño e Indio (ITO), las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Interfaces y Películas Delgadas (LPICM), Ecole Polytechnique, Francia, donde se depositaron 80 nm de ITO por medio de la técnica de *sputtering*. Finalmente para la formación de los contactos superiores se utilizó la técnica de Lift–off, y se depositaron 300 nm de aluminio por medio de la evaporadora, utilizando las mascarillas de rejillas diseñadas y fabricadas previamente [3].

En la Figura 3.1 se muestra un esquema detallado de los pasos realizados para la fabricación de las celdas de heterounión *pin*. Cabe mencionar que para la fabricación de las diferentes celdas solares se utilizaron los mismos pasos y solo se varió el flujo de los gases con el fin de ver el efecto de dopado en el emisor. En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros de las condiciones de depósito de las películas de a-Si:H dopadas con boro, correspondientes de los procesos 881, 882, 883, 884 y 885.

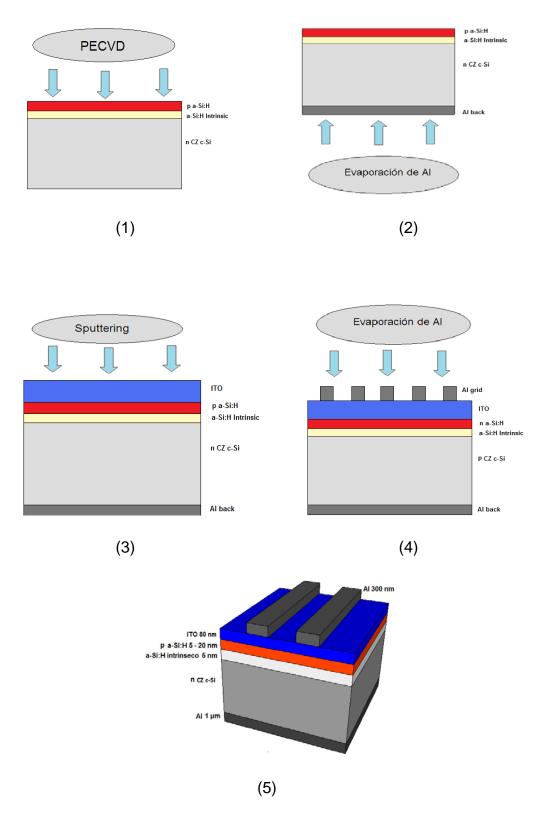


Figura 3.1 Descripción de la fabricación una celda solar de heterounión tipo pin.

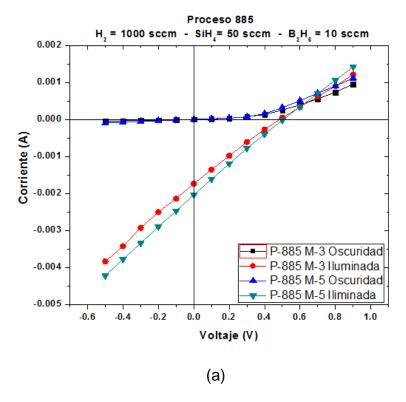
3.1.1.1 Resultados

La caracterización de las celdas solares se realizó mediante la obtención de curvas I-V bajo iluminación y en oscuridad. La descripción de cómo se llevó a cabo la caracterización se explica en el apéndice B. Así mismo, se obtuvieron los parámetros de desempeño de dichas celdas. La densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}) y el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se calcularon de manera gráfica. Mientras que el factor de llenado (FF) se calculó en base a la ecuación (2.9), y la eficiencia con la ecuación (2.10).

Cabe mencionar que para mejorar las características del funcionamiento de los dispositivos, se realizó un tratamiento térmico a 110°C, cuyas condiciones son mostradas en la Tabla 3.4 [4]. En la Figura 3.2 se muestra el efecto del tratamiento térmico sobre dos celdas solares pertenecientes al proceso 885.

Tabla 3.4 Condiciones del tratamiento térmico

Temperatura	110°C		
Flujo de nitrógeno	30 sccm		
Tiempo	30 min		



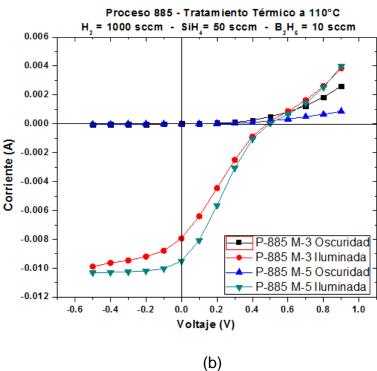


Figura 3.2 Curvas I-V del proceso 885: (a) sin tratamiento térmico, (b) después del tratamiento térmico.

En las Figura 3.3 y Figura 3.4 se muestran las curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación de las celdas solares obtenidas de cada proceso para esta serie.

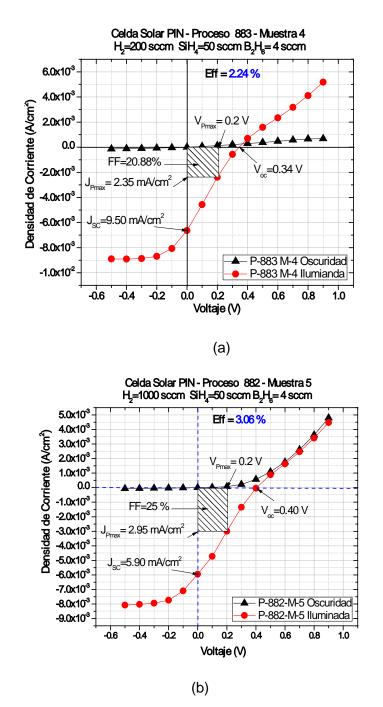
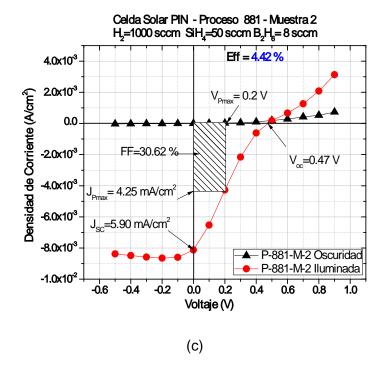


Figura 3.3 Curvas I-V de las celdas solares de heterounión pin correspondientes a los procesos (a) 883 y (b) 882.



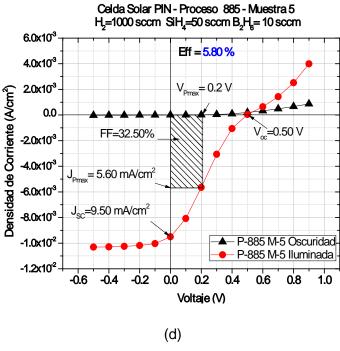


Figura 3.4

Figura 3.4 Curvas I-V de las celdas solares de heterounión pin correspondientes a los procesos: (c) 881 y (d) 885.

Como se puede observar en las figuras previas, las eficiencias de las celdas van incrementándose conforme se aumenta el flujo del gas dopante. La menor eficiencia obtenida fue para un flujo de diborano de 4 sccm; mientras que la mayor eficiencia se presentó en la celda que tuvo un flujo de diborano de 10 sccm y cuya eficiencia fue del 5.8 %. Podemos notar que la tendencia de aumentar el flujo del gas dopante causa que la eficiencia de las celdas aumente. Esto es debido a la mayor conductividad que tienen las películas dopadas, que forman el emisor de la celda solar. Resultando en un aumento de la eficiencia del dispositivo.

En la Tabla 3.5 se muestra una comparación de las características de desempeño de las celdas. Cabe mencionar que el proceso 884, se dañó durante la fabricación, motivo por el cual no fue posible caracterizarlo. Las eficiencias obtenidas para cada proceso fueron relativamente bajas debido a que, a pesar del tratamiento térmico, presentaban una resistencia en serie elevada. Motivo por el cual se optó por fabricar nuevas celdas utilizando técnicas para disminuir dicha resistencia.

Tabla 3.5 Comparación de las eficiencias de las celdas solares de heterounión nip

Proceso	Número	883	882	881	885
H_2	sccm	200	1000	1000	1000
SH ₄	sccm	50	50	50	50
B_2H_6	sccm	4	4	8	10
J _{SC}	mA/cm ²	6.63	5.90	5.90	9.5
V _{oc}	V	0.34	0.40	0.47	0.5
J_{Pmax}	mA/cm ²	2.35	2.95	4.25	5.6
V_{Pmax}	V	0.2	0.2	0.2	0.2
Fill Factor	%	20.88	25	30.62	32.5
Eficiencia	%	2.44	3.06	4.42	5.8

3.1.2 Proceso de fabricación de celdas solares de hetero-unión nip: contacto metálico inferior (Al) / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO / rejilla de contacto metálico superior (Al).

En esta sección se describe los procesos de fabricación de una serie de celdas solares tipo *nip*, los cuales fueron marcadas con los números 876, 877, 878, 879 y 880. Se utilizaron obleas de sustrato cristalino tipo *p* de crecimiento CZ, orientación <100>, pulida por un solo lado, con un espesor de 630 μm y de resistividad de 14.Ωcm. Con el objetivo de eliminar cualquier tipo de contaminante, las obleas fueron desengrasadas en tricloroetileno y acetona así como por medio de las limpiezas estándar RCA 1 y RCA 2 (la descripción del proceso de limpieza se muestra en el apéndice A).

Las películas que conformaron el emisor y la capa intrínseca fueron depositadas por medio del sistema PECVD a 200°C. El depósito de la película de a-Si:H intrínseco se realizó utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 3.3; mientras que el dopado del a-Si:H, para formar el emisor, se realizó bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.2.

La formación de los contactos en la parte inferior de las muestras se realizó por medio de evaporación de aluminio. En lo que respecta al depósito de la película de Óxido de Estaño e Indio (ITO), al igual que en el proceso anterior, las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Interfaces y Películas Delgadas (LPICM), donde se depositaron 80 nm por medio de la técnica de *sputtering*. Finalmente la formación de los contactos superiores se realizó por medio de evaporación de aluminio utilizando las mascarillas de rejillas diseñadas y fabricadas previamente [2]. En la Figura 3.4 se presenta un esquema del proceso de fabricación de este proceso y los grosores esperados [2].

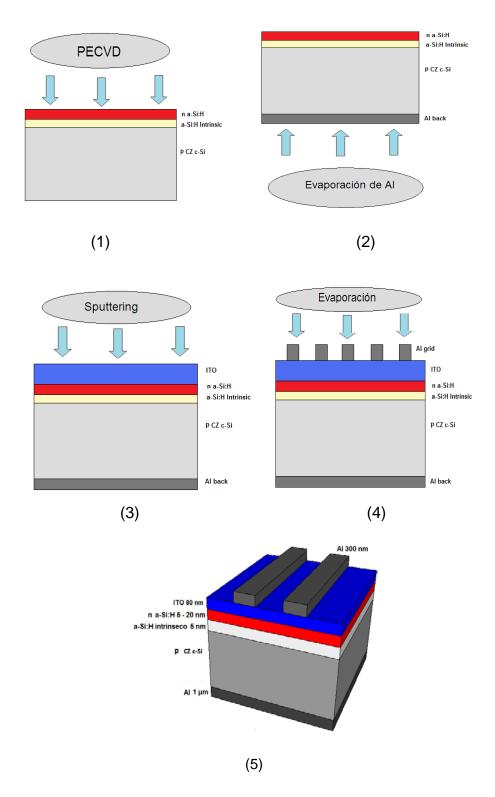


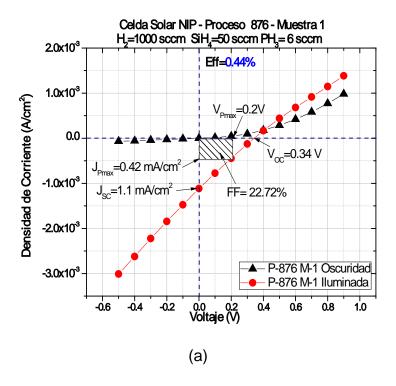
Figura 3.5 Descripción de la fabricación una celda solar de heterounión tipo nip.

3.1.2.1 *Resultados*

En este apartado se describen los resultados obtenidos de las curvas corriente-voltaje de los diferentes procesos de fabricación. En el apéndice B, se muestra la forma en que se llevaron a cabo las caracterizaciones de los dispositivos. Los cálculos de la corriente en corto circuito (J_{sc}) , del voltaje en circuito abierto (V_{oc}) , factor de llenado (FF) y de la eficiencia (Eff) se obtuvieron de la misma manera que en el proceso previo.

Las mediciones fueron realizadas bajo iluminación y en oscuridad respectivamente. De la misma forma que en proceso anterior, se realizó un tratamiento térmico a 110°C con el objetivo de mejorar las características del dispositivo. Los procesos caracterizados en esta sección fueron el 876, 878 y 880, ya que los procesos 877 y 879 no se lograron concluir.

En la Figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos de los procesos realizados. De estas gráficas se puede observar que las celdas presentan una resistencia en serie sumamente elevada, a pesar de recibir un tratamiento térmico. En la Tabla 3.6 se muestra una comparación de las características de desempeño obtenidas para las celdas solares pertenecientes a cada proceso. Se observa que las eficiencias fueron muy bajas, ya que no se alcanzó más de 1%. No obstante la celda realizada con las condiciones del proceso 880, mostró una eficiencia relativamente mayor a las resto de las demás. Motivo por el cual se tomaron estas condiciones como base para las fabricaciones posteriores de celdas solares nip. Así para las fabricaciones subsecuentes, de este tipo de celdas solares, se optó por usar flujos de fosfina mayores a 10 sccm.



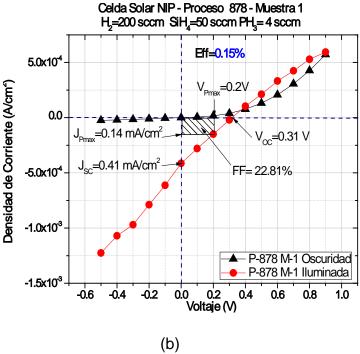


Figura 3.6 Curvas I-V de diferentes celdas solares de heterounión nip correspondientes a los procesos a) 876, b) 878.

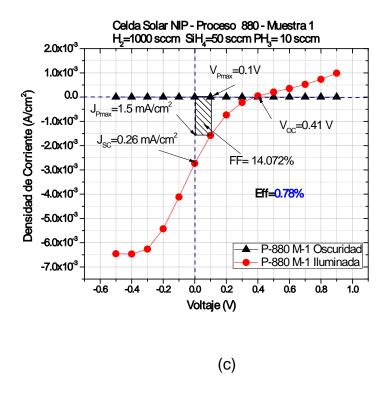


Figura 3.7 Curvas I-V correspondiente al proceso 880.

Tabla 3.6 Comparación de las eficiencias de las celdas solares de heterounión pin

Proceso	Número	876	878	880
H_2	sccm	1000	200	1000
SH ₄	sccm	50	50	50
PH ₃	sccm	6	4	10
J_{SC}	mA/cm ²	1.1	0.41	0.26
V _{oc}	V	0.34	0.31	0.41
J_{Pmax}	mA/cm ²	0.42	0.14	1.5
V_{Pmax}	V	0.2	0.2	0.1
Fill Factor	%	22.72	28.81	14.72
Eficiencia	%	0.44	0.15	0.78

3.2 Discusión de resultados

De los resultados obtenidos de este experimento, podemos observar que las curvas características de los dispositivos presentan una mejoría después del tratamiento térmico. Esto se debe, posiblemente, a que después del post recocido el hidrogeno se difundió hacia la interface c-Si / a-Si:H donde sirvió para pasivar los enlaces rotos o defectos. Logrando reducir de esta forma las fugas de corriente que pudieran existir en la interface [4]. Al mismo tiempo, el tratamiento térmico también sirvió para mejorar la interface metal (Al) semiconductor, en la parte inferior de la celda, reduciendo de esta manera las pérdidas por recombinación y en consecuencia reduciendo la resistencia en serie. No obstante, las eficiencias obtenidas de este experimento fueron bajas. Motivo por el cual se decidió planear otro experimento en el cual se buscó reducir la resistencia en serie y, de esta manera, aumentar la eficiencia en las celdas. Para esto se tomaron como base los procesos 880 y 885.

3.3 Experimento 2: Implementación de técnicas de reducción de resistencia en los proceso de fabricación de celdas solares.

Como se pudo observar en los resultados del primer experimento, las celdas presentaron una resistencia en serie muy elevada. Con el objetivo de mejorar las características de desempeño de las cedas solares, se buscaron técnicas alternativas comúnmente utilizadas para reducir la resistencia en serie de una celda solar. Éstas fueron:

- a) Crear una región altamente dopada en la parte posterior de la oblea de silicio. Esta región altamente dopada no sólo reduce la resistencia en serie y forma un contacto óhmico, también produce un campo posterior en la celda, conocido como Back Surface Field (BSF), el cual reduce la recombinación de portadores de en la base. Esto es posible al difundir aluminio dentro de la oblea tipo p, para crear la región altamente dopada, por medio de un tratamiento térmico a 550 °C [5].
- b) El depósito de una película de a-Si:H altamente dopada tipo p (o tipo n), con un grosor de 50 nm[2], entre el sustrato de silicio tipo p (o tipo n) y la película de aluminio, la cual hace la función de contacto posterior.

En las secciones subsecuentes se describirán los procesos de fabricación con las técnicas previamente descritas. Se analizará la caracterización de las curvas I-V de las celdas solares y se compararán las técnicas utilizadas en términos de eficiencia.

3.3.1 Proceso de fabricación de dos celdas de hetero-unión *nip:* contacto metálico inferior (AI) / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO / rejilla de contacto metálico superior (AI), con la formación de un campo posterior (BSF).

Para el proceso de fabricación de las celdas solares *nip* con campo posterior (BSF) se utilizó una oblea tipo *p*, de crecimiento CZ, pulida por los dos lados, con orientación <100>, de resistividad entre 5~15 Ωcm y con un grosor de 300 μm. Previo al proceso de fabricación, se realizó la limpieza correspondiente a la oblea, descrita en el apéndice A. Posteriormente, en la parte posterior de la oblea, se hizo la difusión aluminio en el horno de difusión atómica a una temperatura de 550°C por 30 minutos. Después se realizó el depósito de las películas de a-Si:H intrínseco y dopado por medio del sistema del PECVD. Las condiciones del depósito están descritas en el proceso 885, ya que dicho proceso presentó la mayor eficiencia en este tipo de celdas. El depósito de la película de ITO así como la formación de los contactos, se realizó de la misma forma que en el experimento 1. En la Figura 3.8 se muestra la estructura fabricada.

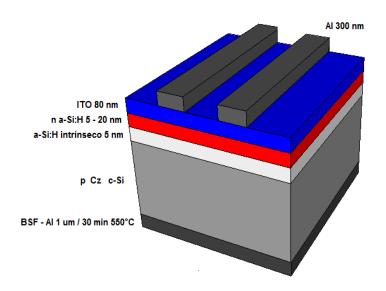


Figura 3.8 Estructura de una celda solar de heterounión nip con BSF.

3.3.1.1 *Resultados*

En la Figura 3.9 se muestran las mediciones I-V medidas bajo iluminación y en oscuridad. Como se puede observar las celdas solares no están funcionando. Esto se infiere debido a que la curva I-V bajo iluminación no está pasando por el cuarto cuadrante como se esperaría. Por lo que los cálculos de las figuras de mérito no se pueden realizar.

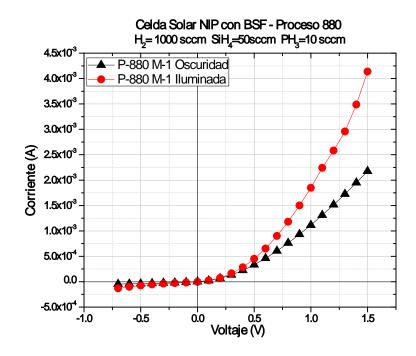


Figura 3.9 Gráficas de las curvas I-V de una celda nip con BSF

3.3.2 Proceso de fabricación de celdas de hetero-unión nip: contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H tipo p + / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / ITO / rejilla de contacto metálico superior (Al).

La fabricación de este tipo de celdas se realzó sobre una oblea de silicio cristalino tipo p, de crecimiento CZ, con orientación <100>, resistividad de $5\sim15~\Omega$ cm, pulida por los dos lados y con un grosor de 300 μ m. La limpieza de la oblea se describe en el apéndice A. Una película de a-Si:H altamente dopada tipo p+ se depositó en la parte posterior de la oblea por medio del sistema PECVD. Posteriormente, por medio de evaporación de aluminio, se depositó el contacto metálico sobre la película de a-Si:H altamente dopada.

El depósito de las películas de a-Si:H intrínseco y dopado tipo n, se realizaron por medio del sistema PECVD bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.3 y Tabla 3.2 del proceso 880, respectivamente. El depósito del ITO se realizó con la técnica de sputtering y, finalmente, los contactos superiores se obtuvieron por medio de evaporación de aluminio, utilizando la técnica de Lift-Off. En la Figura 3.10 se muestra la estructura final de la muestra.

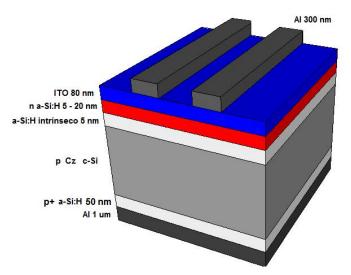


Figura 3.10 Estructura final de una celda solar tipo nip con película p+ intermedia entre metal inferior y la oblea de silicio tipo p.

3.3.2.1 *Resultados*

En lo que respecta a las mediciones correspondientes de las curvas I-V bajo iluminación y en oscuridad, no se lograron realizar debido a que las muestras sufrieron daños irreparables durante el proceso de fabricación, quedando inservibles.

3.3.3 Proceso de fabricación de celdas de hetero-unión pin: contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H tipo n^+ / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / ITO / rejilla de contacto metálico superior (Al).

El depósito de la película de a-Si:H altamente dopada tipo n+ se realizó por medio del sistema PECVD, en la parte posterior de una oblea de silicio tipo n (crecimiento CZ, <100>, 8-12 Ω cm, pulida por ambos lados) previamente tratada con el proceso de limpieza, descrito en el apéndice A. La formación del contacto inferior de la celda se logró mediante la evaporación de aluminio sobre la película de a-Si:H altamente dopada.

El depósito de la película de a-Si:H intrínseco se realizó bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.3, mientras que las condiciones para el depósito del emisor, se muestran en la Tabla 3.1 del proceso 885; ambos depósitos se realizaron en el sistema del PECVD. El depósito del ITO se realizó con la técnica de sputtering mientras que la formación de los contactos superiores se logró por medio de la evaporación de aluminio. En la Figura 3.11 se muestra la estructura obtenida, mientras que la Figura 3.12 muestra los resultados obtenidos del proceso.

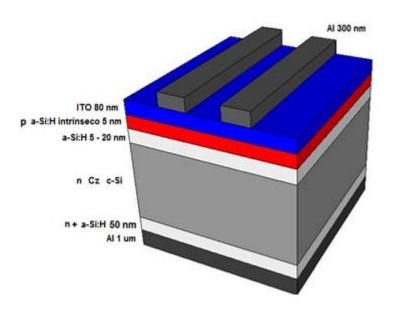


Figura 3.11 Estructura de una celda solar tipo pin con película n+ intermedia entre metal inferior y la oblea de silicio tipo n.

3.3.3.1 Resultados

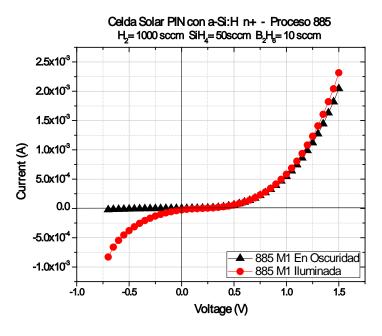


Figura 3.12 Gráficas de las curvas I-V de una celda pin con película altamente dopada de a-Si:H tipo n+ entre el sustrato de silicio tipo n y aluminio.

Como se puede observar en la Figura 3.12 la curva I-V bajo iluminación no pasa por el cuarto cuadrante, por lo que se puede concluir que la celda solar no está detectando luz y no está funcionando. Debido a estas condiciones presentadas, las figuras de mérito no pudieron ser obtenidas.

3.4 Discusión de resultados del experimento 2

Como podemos observar, los resultados del experimento 2 no fueron satisfactorios. Las celdas solares no funcionaron, ya que las mediciones bajo iluminación y en oscuridad son exactamente iguales. Podemos atribuir estos resultados a las siguientes razones:

- 1. No hubo certeza de que la película de ITO tuviera las características óptimas (espesor, transmitancia y conductividad), ya que el sistema sputtering en donde se realizaron los depósitos (LPICM, École Polytechnique, Francia) falló y hubo indicios de que el espesor de ITO fue mucho mayor de 80 nm, reduciendo así la transmitancia de luz.
- 2. El sistema PECVD tuvo contaminación en la línea de silano. Ya que al finalizar estos depósitos se encontró que la línea estaba dañada. Por lo que, para la realización de los experimentos posteriores, se tuvieron que cambiar todas las líneas del sistema PECVD y de los conectores tipo Swaylock a VCR.

3.5 Referencias

- [1] A. C. Sarmiento "Depósito y caracterización de películas delgadas de silicio amorfo dopado tipo p y tipo n para aplicaciones en celdas solares de heterounión", Tesis de Licenciatura, INAOE 2010.
- [2]] E. Centurioni, "Amorphous silicon / crystalline silicon heterojunction solar cell", Workshop on "Physics for Renewable Energy, ICTP, Trieste, Italy, 2005.
- [3] G. García, Reporte Técnico de Residencia, "Diseño y Fabricación de Rejillas de Metales", INAOE 2010.
- [4] U. Rau, V. X. Nguyen, J. Mattheis, M. Rakhlin, & J. H. Werner, "Recombination at a-Si:H/c-Si heterointerfaces and in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells", Institute of Physical Electronics of Stuttgart, Germany.
- [5] Damon Lacoste J. "Vers une Ingénierie de bandes des cellules solaires a hétérojonctions a-Si :H / c-Si. Rôle prépondérant de l' hydrogène " Tesis de Doctorado, LPICM Ecole Polytechnique, 2007.

Capítulo 4 Celdas Solares HIT utilizando Titanio.

Debido a que los depósitos de ITO, realizados en el Laboratorio de Interfaces y películas Delgadas (LPICM), Francia; demoraban varias semanas, e incluso meses, se optó por sustituir al ITO por una película delgada de Titanio (Ti). Ya que se ha demostrado que películas de Ti de espesores de 25 nm tienen una transmitancia de alrededor 75% en el rango de longitud de onda de 300 -800 nm [1]. De esta manera se eligió depositar 8nm de Ti, y como los mejores resultados que presentaron las celdas con ITO pertenecían a las realizadas con un flujo de $B_2H_6=10\,$ sccm, se repitió el proceso de fabricación 885.

4.1 Proceso de fabricación de una celda de hetero-unión *pin*: contacto metálico inferior (Al) / c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / Titanio / rejilla de contacto metálico superior.

Para formar la parte del emisor de las celdas *pin* se depositó una película de a-Si:H intrínseco y una película de a-Si:H dopada con boro, con las condiciones previamente descritas. Las películas fueron depositadas sobre una oblea tipo *n*, de crecimiento CZ, resistividad de Ωcm, orientación <100>, pulida por un solo lado y con espesor de 550 μm; por medio del sistema del PECVD a una temperatura de 200°C. Para formar el contacto posterior se depositó aluminio por medio de evaporación. Posteriormente se depositaron 8 nm de titanio. Finalmente los contactos superiores se obtuvieron por la evaporación de aluminio, utilizando la técnica de Lift Off. En la Figura 4.1 se muestra la estructura final de la celda.

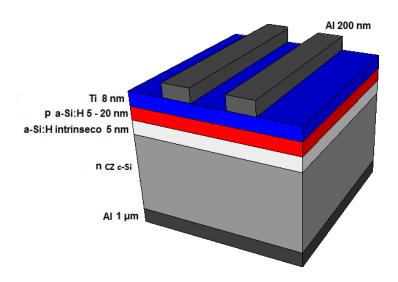
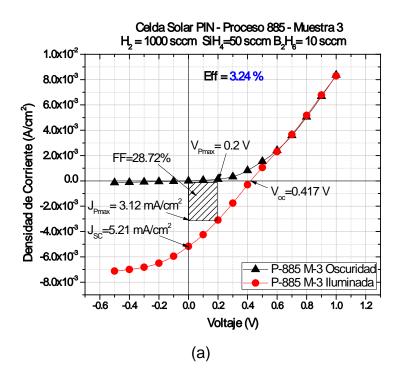


Figura 4.1 Estructura final de la celda pin con Titanio.

4.1.1 Resultados

En la Figura 4.1 se muestran las curvas I-V de dos celdas fabricadas usando el proceso 885. Se observa que ambas celdas presentan un comportamiento muy similar y tienen un voltaje a circuito abierto de 0.4 V y densidades de corriente de corto circuito de 5.2 mA/cm² y de 4.4 mA/cm², respectivamente. Este comportamiento es producto de una elevada resistencia en serie. Motivo por el cual, las eficiencias obtenidas están alrededor del 3 % y están por debajo de las obtenidas en el proceso 885 de la sección 4.2.



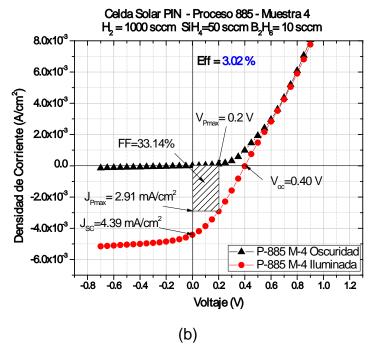


Figura 4.2 Curvas I-V de diferentes celdas solares de heterounión pin con película de Titanio en lugar de ITO correspondientes al proceso 885 a) muestra 3 y b) muestra 4

4.2 Caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas con Boro y Fósforo.

Debido a que las celdas seguían presentando una alta resistencia en serie, se optó por realizar nuevamente el depósito y caracterización de las películas de a-Si:H dopadas, con la finalidad de obtener películas con mayor conductividad. Para lograrlo, el flujo de los gases dopantes, PH₃ y B₂H₆, se incrementó durante el depósito de las películas. Esto con el objetivo de obtener películas con energías de activación lo más cercanas a 0.3 eV, para a-Si:H dopado con Boro, y de 0.15 eV; para a-Si:H dopado con Fósforo. Ya que con estos valores de energías de activación se asegura que el dopado en a-Si:H producirá la menor cantidad de defectos en la película.

Para este proceso, se utilizaron sustratos de vidrio, o corning glass, donde por medio de evaporación de aluminio, se depositaron líneas de metal de dos centímetros de longitud. Antes de ser introducidas en el PECVD, parte de los sustratos fueron cubiertos, para de esta manera dejar libre parte de las líneas metálicas que hacen la función de electrodos. Posteriormente se depositaron sobre ellas las películas de a-Si:H dopado con boro y con fósforo, con los flujos ya mencionados. En la Figura 4.3 se muestra un esquema final de las muestras realizadas.

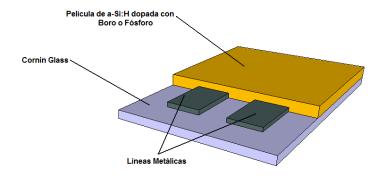


Figura 4.3 Estructura final de las muestras utilizadas para el cálculo de la E_A.

Las condiciones de los depósitos de las películas de a-Si:H dopadas con Boro y con Fósforo se muestran en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 respectivamente.

Tabla 4.1 Condiciones de depósito del a-Si:H tipo p.

		Densidad					
,		_ de				_	
Presión	Potencia	Potencia	H_2	SiH₄	B₂H ₆	Temperatura	Tiempo
mTorr	W	mW/cm2	sccm	sccm	sccm	°C	min
600	300	90	550	500	10	200	20
600	300	90	550	500	15	200	20
600	300	90	550	500	20	200	20
600	300	90	550	500	25	200	20
600	300	90	550	500	30	200	20
600	300	90	550	500	40	200	20
600	300	90	550	500	50	200	20

Tabla 4.2 Condiciones de depósito del a-Si:H tipo n.

		Densidad					
		de					
Presión	Potencia	Potencia	H ₂	SiH₄	PH₃	Temperatura	Tiempo
mTorr	W	mW/cm2	sccm	sccm	sccm	°C	min
600	300	90	550	500	10	200	20
600	300	90	550	500	15	200	20
600	300	90	550	500	20	200	20
600	300	90	550	500	25	200	20
600	300	90	550	500	30	200	20
600	300	90	550	500	40	200	20
600	300	90	550	500	50	200	20

4.2.1 Caracterización de las películas dopadas.

Para la caracterización eléctrica se utilizó un sistema de micropuntas Modelo LTMP-2, "MMR Technology Inc", el cual consiste de una cámara de vacío, y micropuntas. Las muestras fueron colocadas sobre un porta muestras, llamado "Finger", el cual está conectado a un controlador de temperatura (MMR el K20), con el objetivo de variar la temperatura de las muestras. Las micropuntas se conectaron directamente al electrómetro (Modelo 6517-A, "Keithley"), el cual sirve para polarizar las muestras y medir las corrientes. En la Figura 4.4 se muestra un esquema del equipo a utilizar para la caracterización de las muestras. Tanto el electrómetro como el controlador de temperatura están conectados a una computadora donde se controlan los parámetros de ambos equipos.

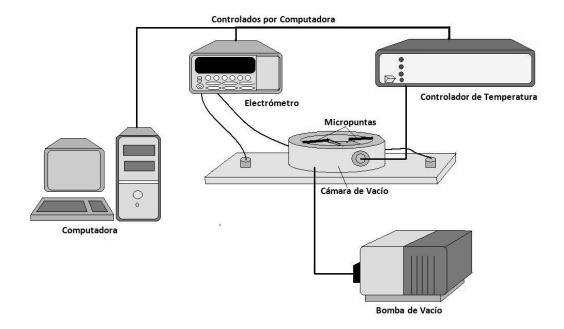


Figura 4.4 Sistema utilizado para la caracterización de los vidrios.

La caracterización se llevó a cabo por medio de mediciones de corriente – voltaje de las películas medidas a diferentes temperaturas. El rango temperatura fue de T=300 a 400 °K en pasos de de 10°K por cada medición. Las mediciones se realizaron sobre los electrodos o dos líneas de metal. La conductividad en oscuridad se obtuvo de acuerdo a la expresión (2.12) mientras que el cálculo de la dependencia con la temperatura para la conductividad en oscuridad se realizó por medio de la ecuación (2.13). La energía de activación está expresada por la ecuación (2.14) y representa una línea de la forma y=mx+b. El valor de E_A se obtuvo de la pendiente (m).

4.2.1.1 Resultados de la caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas con Fósforo.

En la Figura 4.5 se muestra la conductividad de las películas dopadas con fosforo en relación a 1/kT para flujos de fosfina de 10 a 50 sccm. Podemos observar que conforme el flujo de fosfina aumenta la conductividad también aumenta. Así mismo se observa que la pendiente de cada curva cambia en función del flujo de fosfina, lo que es una clara indicación de que la energía de activación, E_A, también está cambiando, tal como se muestra en la Figura 4.6, en ella vemos que E_A disminuye conforme el flujo fosfina aumenta. Los valores de los grosores, las energías de activación, de las conductividades a 300 K y las razones de depósito para las diferentes películas dopadas con fosforo se muestran en la tabla 4.3.

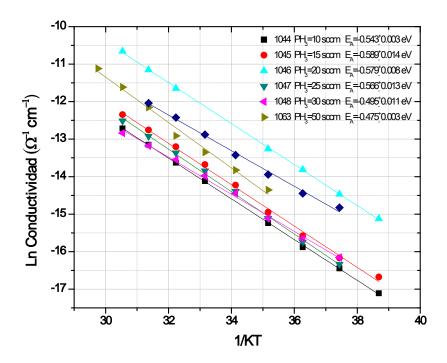


Figura 4.5 Logaritmo natural de la conductividad en función de 1/KT de películas de a-Si:H dopadas con PH₃ a diferentes flujos.

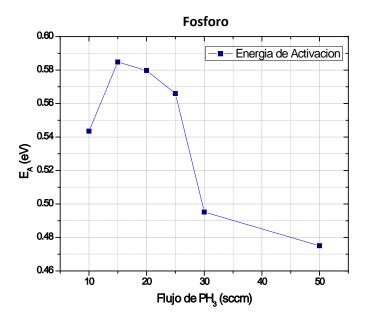


Figura 4.6 Energía de activación de películas de a-Si:H dopadas en función del flujo de PH₃.

En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento de la conductividad de películas de a-Si:H tipo n a temperatura ambiente en función del flujo de PH₃.

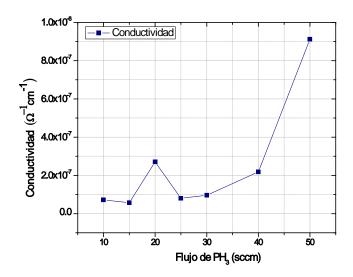


Figura 4.7 Conductividad en función del flujo de PH₃.

En la tabla 4.3 se resumen las nuevas condiciones de depósitos obtenidos durante este proceso

Tabla 4.3 Condiciones de depósito para el a-Si:H dopado con PH₃.

Proceso		1044	1045	1046	1047	1048	1063
Flujo de H ₂	sccm	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Flujo de SiH₄	sccm	50	50	50	50	50	50
Flujo de PH ₃	sccm	10	15	20	25	30	50
Espesor	Å	553	576	620	594	542	450
Energía de activación	eV	0.54	0.59	0.58	0.56	0.49	0.47
Conductividad	Ω ⁻¹ cm ⁻¹	7.20E-8	5.71E-8	2.70E-7	8.04E-8	9.60E-8	9.12E-7
Razón de Depósito	Å/s	0.46	0.48	0.52	0.50	0.45	0.38

4.2.1.2 Resultados de la caracterización de películas dopadas de a-Si:H dopadas con Boro.

La dependencia de la conductividad con la temperatura y de la energía de activación en relación al flujo de diborano, de las películas de a-Si:H dopadas con boro, se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9. Una vez más, se observa una fuerte dependencia de la conductividad y de la energía de activación en función del flujo de diborano. Ambas figuras muestran que la conductividad y de la energía de activación, de estas películas dopadas con boro, tienen el mismo comportamiento que las películas dopadas con fosforo.

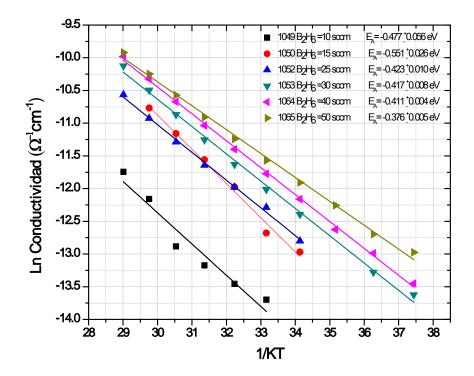


Figura 4.8 Logaritmo natural de la conductividad en función de 1/KT de las películas de a-Si:H dopadas con boro a diferentes flujos.

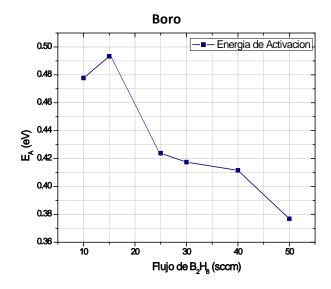


Figura 4.9 Energía de activación de películas de a-Si:H tipo p en función del flujo de $B_2H_{6.}$

En la Figura 4.10 se muestra el comportamiento de la conductividad a temperatura ambiente de las películas de a-Si:H tipo p en relación a los diferentes flujos de B_2H_6 .

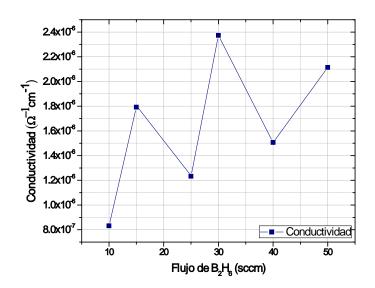


Figura 4.10 Conductividad a temperatura ambiente de películas de a-Si:H tipo p en función del flujo de B₂H₆.

Es importante notar que la mayor conductividad a 300 K se presenta a cuando el flujo de diborano es 30 sccm, caso contrario a lo que ocurre cuando las películas se dopan con fosfina a 50 sccm. Un punto importante es que los valores de las energías de activación y las conductividades, que tienen nuestras películas dopadas, no son cercanos a los valores "óptimos" comúnmente reportados en la literatura [2]. No obstante, debido al tiempo finito que se tiene para realizar esta tesis, se decidió proseguir con la fabricación de las celdas solares.

En la tabla 4.4 se muestran los valores de los grosores, las energías de activación, de las conductividades a 300 K y las razones de depósito para las diferentes películas dopadas con boro.

Tabla 4.4 Condiciones de depósito para el a-Si:H dopado con B2H6

Proceso		1049	1050	1052	1053	1064	1065
Flujo de H ₂	sccm	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Flujo de SiH ₄	sccm	50	50	50	50	50	50
Flujo de B ₂ H ₆ .	sccm	10	15	25	30	40	50
Espesor	Å	667	701	700	861	618	722
Energía de activación	eV	0.47	0.55	0.42	0.42	0.41	0.37
Conductividad	Ω ⁻¹ cm ⁻¹	8.31E-7	1.79E-6	1.23E-6	2.37E-6	1.50E-6	2.11E-6
Razón de Depósito	Å/s	0.55	0.58	0.61	0.58	0.71	0.51

4.3 Segundo experimento con Ti

Una vez caracterizadas las películas de a-Si:H dopadas (tipo p y tipo n), se realizó el segundo experimento, seleccionado de cada proceso las películas con mayor conductividad a temperatura ambiente.

4.3.1 Celdas solares de hetero-unión nip: contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H tipo p⁺ / c-Si tipo p / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo n / Ti / rejilla de contacto metálico superior (Al).

Para este proceso de fabricación se utilizó una oblea tipo p, de crecimiento CZ, orientación <100>, con resistividad de $2\sim10~\Omega$ cm, pulida por los dos lados y grosor de 300 μ m. La limpieza de la oblea se detalla en el punto 2 del apéndice A. El depósito de la película de a-Si:H tipo p+, en la parte posterior de la muestra, se realizó por medio del sistema del PECVD a una temperatura de 200 °C. Posteriormente se depositó aluminio sobre la película altamente dopada, para formar los contactos inferiores de la celda. El depósito de las películas de a-SI:H intrínseco así como del a-Si:H tipo n, que forma la parte del emisor, se depositaron por el sistema PECVD bajo las condiciones mostradas las tablas 3.3 y 4.5 respectivamente. El depósito de titanio se realizó por medio de evaporación y, finalmente, evaporando aluminio y usando la técnica de Lift Off se obtuvieron los contactos superiores. En la Figura 4.11 se muestra la estructura fabricada.

Tabla 4.5 Condiciones de depósito para la película de a-Si:H dopada con Fósforo.

Parámetros	Unidades	
Presión	mTorr	600
Potencia	W	300
H ₂	sccm	550
SiH₄	sccm	500
PH ₃	sccm	50
Temperatura	°C	200
Tiempo	Segundos	3:30

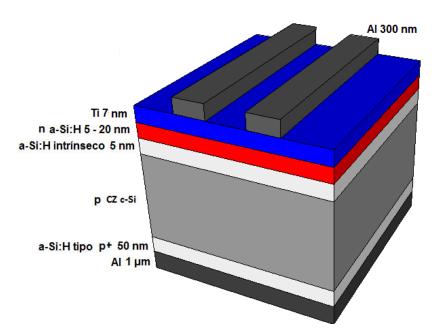


Figura 4.11 Estructura final de una celda solar tipo nip con película p+.

4.3.1.1 *Resultados*

En la Figura 4.12 se muestran las curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación. Como se puede observar las curvas I-V no mostraron mejoría alguna, debido al efecto de una elevada resistencia. Por tal motivo, el cálculo de las figuras de mérito no se realizó.

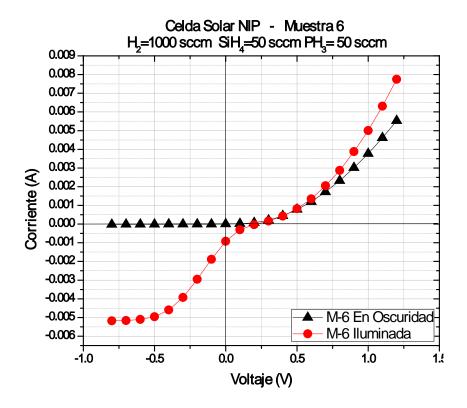


Figura 4.12 Curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar nip

4.3.2 Celdas solares de hetero-unión *pin:* contacto metálico inferior (Al) / a-Si:H tipo n^+ /c-Si tipo n / a-Si:H intrínseco / a-Si:H dopado tipo p / Ti / rejilla de contacto metálico superior (Al).

El proceso de fabricación de este tipo de celdas solares se llevó a cabo por medio del depósito de una película de a-Si:H tipo n+ en la parte posterior de una oblea tipo n (de crecimiento CZ, orientación <100>, resistividad de $8\sim12$ Ω cm, pulida por los dos lados y espesor de 304 μ m), a la cual se le realizó una limpieza previa (sección 2 del apéndice A). Posteriormente se depositó una película de aluminio por medio de evaporación, para formar los contactos posteriores de la celda. El a-Si:H intrínseco en la parte superior se depositó con las condiciones mostradas en la tabla 3.3; mientras que el a-Si:H tipo n, bajo las condiciones de la tabla 4.7. El depósito de titanio y de los contactos superiores se realizó de la misma forma que la sección 4.3.1. La estructura final de la celda se muestra en la Figura 4.13.

Tabla 4.6 Condiciones de depósito para la película de a-Si:H dopada con boro.

Parámetros	Unidades	
Presión	mTorr	600
Potencia	W	300
H ₂	sccm	550
SiH₄	sccm	500
B ₂ H ₆	sccm	30
Temperatura	°C	200
Tiempo	Segundos	2:30

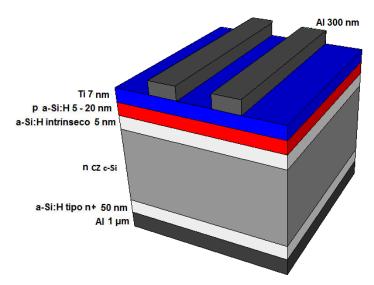


Figura 4.13 Estructura final de una celda solar tipo pin con película n+ en la parte inferior.

4.3.2.1 *Resultados*

En Figura 4.14 se muestran las curvas I-V, en oscuridad y bajo iluminación, de la caracterización de celdas HIT tipo *pin*. Nuevamente la línea negra representa la medición en oscuridad y la línea roja la medición bajo iluminación. De esta figura podemos calcular un Voc y V_{pmax} de 0.4 y 0.2 V, respectivamente y J_{sc} y J_{pmax} de 3.92 y 1.91 mA/cm². Valores con los que se obtiene una eficiencia de 1.99%, valor comparable al obtenido en las celdas fabricadas anteriormente.

Se infiere que existe una resistencia en serie muy grande que está degradando el funcionamiento de nuestras celdas solares. Esta gran resistencia en serie puede ser atribuida a la base de la celda solar y a los contactos Al/a-Si:H tipo n⁺ y a-Si:H tipo p⁺ / Al entre otras componentes.

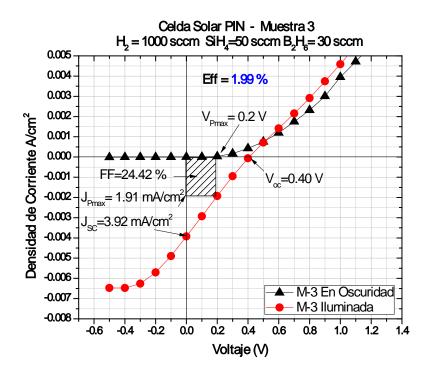


Figura 4.14 Curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar pin.

4.4 Discusión de resultados del segundo experimento con Ti

Otro posible efecto que disminuye la eficiencia y pueda contribuir a la resistencia en serie puede ser atribuida a la película intrínseca entre el sustrato y la película amorfa dopada (que hace la función de emisor). Ya que si la película intrínseca es demasiado gruesa, puede ocasionar que se forma una barrera que impida que los portadores de carga fluyan libremente y contribuyan a la generación de una foto corriente, dando como resultado que las curvas I - V bajo iluminación tengan una forma de "S", tal y como se muestra en la Figura 4.15 [4] y en algunas de las figuras de esta tesis.

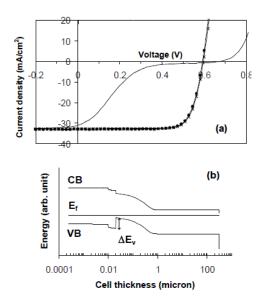


Figura 4.15 Características una celda solar a) con película intrínseca y sin película intrínseca, b) diagrama de bandas en equilibrio con una película intrínseca [3]

Tal como se observa en la Figura 4.15 a podemos ver las curvas I-V de celdas solares con película intrínseca intermedia gruesa y sin película intrínseca. En la Figura 4.15 b se muestra el efecto que existe en el diagrama de bandas de dichas estructuras. En las estructuras de las celdas con película intrínseca se nota claramente la formación de una barrera no deseada que impide el flujo de carga. Ya que ΔE_V aumenta con la inserción de la película intrínseca entre la película de a-Si:H tipo n y en sustrato cristalino. Tal aumento ΔE_V en la heterounión impone una barrera a los portadores de carga por lo que el transporte de carga se obstaculiza. Por tal motivo la curva en forma de "S" aparece en la curva I-V del dispositivo y se traduce en una disminución considerable en la eficiencia.

4.5 Simulación de la resistencia en serie.

Con el objetivo de mostrar el efecto que tiene la resistencia en serie sobre el funcionamiento de una celda solar, se realizaron diversas simulaciones utilizando el programa PC1D [poner referencia]. Se optó por simular una celda solar de unión pn, pues a pesar de que no es una hetero-estructura, el efecto de la resistencia en serie es el mismo para ambos casos. Se partió de una resistencia igual a cero, lo que viene siendo el caso ideal y posteriormente se incrementó el valor a 1 Ω cm², 10 Ω cm² y 20 Ω cm².

En la Figura 4.16 se observan los resultados obtenidos de la simulación de una celda solar con diferentes valores de la resistencia en serie (a) 0 Ω cm², b) 1 Ω cm², c) 10 Ω cm² y d) 20 Ω cm²). La línea roja representa la curva característica I-V obtenida bajo iluminación mientras que la línea verde, la densidad de potencia. Iniciamos en el caso ideal, Figura 4.16 a, es decir cuando la resistencia es cero. En este caso el dispositivo no presenta pérdidas lo que se traduce en un factor de llenado muy alto (mayor al 80 %).

En las Figuras 4.16 b), c) y d), se muestra la influencia de la resistencia sobre el funcionamiento de la celda. Conforme la resistencia aumenta, la forma esperada de la curva I-V bajo iluminación va cambiando. En la Figura 4.16 d se muestra el caso crítico, es decir, cuando la resistencia es muy grande. Podemos observar que ya no se presenta la forma de una curva característica I-V, lo que existe ahora es una línea recta, misma que representa una resistencia.

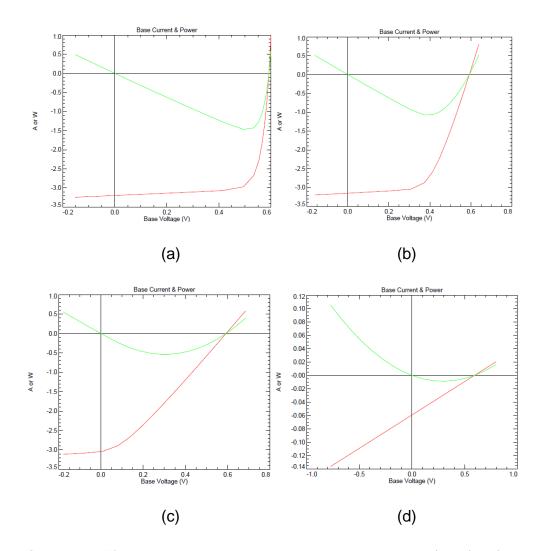


Figura 4.16 Efecto de la resistencia en serie al ir aumentando a) 0, b)1, c) 10 y d) 20 Ω

4.6 Referencias

- [1] S. Mahmoud, et al, "Structure and optical properties of thin titanium films deposited on different substrates", Physics Department, National Research Centre, Cairo, ARE. Journal of Materials Science 22 (1987) 3693-3697.
- [2]J. Poortmans & V. Arkhipov, "Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization, and Applications", John Wiley & Sons, England, 2006.
- [3] Ujjwal Das, Stuart Bowden, Michael Burrows, Steven Hegedus, and Robert Birkmire. "EFFECT OF PROCESS PARAMETER VARIATION IN DEPOSITED EMITTER AND BUFFER LAYERS ON THE PERFORMANCE OF SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS" Institute of Energy Conversion, University of Delaware, Newark, DE 19716

Conclusiones

El objetivo principal del presente trabajo de tesis fue la fabricación de celdas solares de heterounión con película delgada (HIT) tipo *nip* y *pin*, basadas en el depósito de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado dopadas con fósforo y boro sobre sustratos de silicio cristalino tipo p y n, respectivamente.

Se llevó a cabo un estudio sobre el efecto que tiene el dopado de las películas de a-Si:H que hacen la función de emisor, sobre las características de desempeño de las celdas solares tipo *pin* y *nip*. Esto con el objetivo de establecer las mejores condiciones de depósito de películas de a-Si:H dopadas, para fabricar celdas solares con buenas características de desempeño, en términos del factor de llenado, de la corriente de corto circuito (J_{sc}) y de eficiencia.

La eficiencia más alta que mostró una de las celdas fabricadas en este trabajo, fue de alrededor del 5.8%. De la forma de la curva I-V bajo iluminación de dicha celda (y en general de todas las celdas fabricadas), se puede inferir que su desempeño fue claramente afectado por una alta resistencia en serie.

Se utilizaron distintas técnicas para reducir la resistencia en serie en las celdas y de esta manera lograr un mayor factor de llenado y una mayor eficiencia. Sin embargo esto no se logró probablemente a que éstos experimentos se llevaron a cabo cuando el sistema de depósito PECVD tuvo contaminación en sus líneas. Cabe aclarar que en ese momento no se tenía conocimiento de la existencia de una fuga en el sistema. A partir del suceso anterior, se prosiguió a cambiar líneas de todos los gases del sistema, el tipo de conectores de líneas y se instaló un mezclador de gases (que anteriormente no se tenía instalado). Así pues se realizó un nuevo proceso

de depósito y caracterización de películas de a-Si:H dopadas, tipo p y tipo n y se prosiguió a realizar un nuevo proceso de fabricación de celdas solares.

Así mismo, como se mencionó en el capítulo 4 de la tesis, debido a que los depósitos de las películas de ITO, realizados en el Laboratorio de Interfaces y películas Delgadas (LPICM), Francia; demoraba varias semanas, e incluso meses, se optó por sustituir al ITO por una película delgada de Titanio (Ti) de espesor del orden de 7 nm, ya que estas películas delgadas tienen una alta transmisión de luz (75 % en el rango de longitud de onda de 300 -800 nm para espesores de Ti de 25 nm) y debido a que es un metal, tienen una alta conductividad.

Se pudo observar que la película delgada de Titanio funcionó, ya que las celdas solares fabricadas con esta película presentaron eficiencias del 3 % aproximadamente. Sin embargo es necesario un estudio más profundo para conocer el efecto del uso de películas de Ti como material conductor transparente en celdas solares y ver ventajas o desventajas en comparación con ITO.

En lo que respecta a la caracterización de las películas de a-Si:H dopadas con boro y fósforo podemos concluir que entre mayor cantidad de gas dopante la energía de activación de estas películas dopadas disminuye. Se encontró que para un flujo de 50 sccm de PH3 la energía de activación de las películas de a-Si:H tipo n descendió hasta 0.47 eV, mientras que para el caso de un flujo de 50 sccm de B2H6 la energía de activación de las películas de a-Si:H tipo p disminuyó a 0.37 eV. Debido al límite de tiempo que se tuvo para el desarrollo del trabajo, no se pudieron realizar más experimentos para poder llegar a las energías de activación límites de las películas de a-Si:H dopadas con fósforo y boro, las cuales son de 0.15 eV y 0.3 eV respectivamente.

De los resultados de la caracterización de la conductividad de las películas dopadas, pudimos notar que la mayor conductividad en las películas de a-Si:H tipo n se obtuvo con un flujo de PH₃ a 50 sccm. Sin embargo no ocurrió lo mismo para el caso de las películas de a-Si:H tipo p, donde la mayor conductividad se obtuvo con flujo de B₂H₆ a 30 sccm.

Se utilizaron las películas dopadas de a-Si:H tipo n y tipo p que mostraron mayores valores de conductividad para fabricar una celda tipo *nip* y *pin*, respectivamente. Sin embargo, no hubo mejoría en el funcionamiento de las celdas, puesto que se obtuvieron eficiencias muy bajas.

Igualmente, se realizó un estudio de simulación de celdas solares usando el software PC1D, en donde se varió el valor de la resistencia del contacto inferior metal-semiconductor. Se encontró que efectivamente una resistencia del orden de 10 - $20~\Omega cm^2$ resulta en un factor de llenado muy pequeño y en consecuencia en una eficiencia muy baja en las celdas solares.

Finalmente, a pesar de las dificultades que se tuvo en el presente trabajo de tesis con respecto al sistema de depósito PECVD y al depósito de películas de ITO, se puede concluir que el proceso desarrollado en esta tesis, tiene potencial para fabricar celdas de mejores características y mayores eficiencias. La principal limitante en el desempeño de las celdas fabricadas fue la reducción la resistencia en serie.

Así pues, como trabajo futuro queda el desarrollo de un proceso eficiente para mejorar el contacto metal-semiconductor en la parte inferior de las celdas, así como utilizar herramientas de simulación para realizar la optimización de cada uno de los procesos que envuelven la fabricación de celdas solares de heterounión.

Apéndice A

1. Limpieza de obleas de silicio cristalino para el primer experimento.

- 1) 10 minutos en Tricloroetileno, en sistema ultrasónico.
- 2) 10 minutos en Acetona, en sistema ultrasónico.
- 3) Enjuague con agua deionizada.
- 4) 17 minutos en limpieza RCA I.
 - Agua de-ionizada DI, (70%).
 - Hidróxido de amonio, NH₄OH (11.5%).
 - Peróxido de Hidrógeno, H₂O₂ (11.5%).
 - Enjuague con agua de-ionizada (DI).
- 5) 17 minutos en limpieza RCA II.
 - Agua deionizada, DI (75%).
 - Peróxido de hidrógeno, H₂O₂ (12.5%).
 - Ácido clorhídrico, HCl (12.5%).
 - Enjuague con agua deionizada (DI).
- 6) Grabado oxido nativo de las obleas de Silicio
 - Solución 7:1(Agua deionizada H₂O, ácido Fluorhídrico HF).
 - Enjuague con agua de-ionizada.
- 7) Limpieza en sistema súper Q

- Las muestras fueron introducidas en este sistema hasta que el agua alcanzara una resistividad entre 16 a 18 MΩ.
- Secado en centrifugado.

2. Limpieza de las muestras para los experimentos con Ti

- 10 minutos en Tricloroetileno, en sistema ultrasónico.
- 10 minutos en Acetona, en sistema ultrasónico.
- Enjuague con agua deionizada y secado.
- Grabado de oxido nativo de las obleas de Silicio con Solución 7:1.
 (Agua Deionizada H₂O, Acido Fluorhídrico HF).
- Enjuague con agua deionizada y secado.

Apéndice B

Caracterización de las celadas solares

Una vez obtenidas las estructuras finales de las celdas solares de heterounión, se realizaron las mediciones de las curvas características I-V de los dispositivos. En la Figura B.1 se muestra un esquema del equipo utilizado para la caracterización de las celdas. El equipo de medición consistió de un sistema de micropuntas (modelo LTMP-2, de "MR Technolgies Inc."), donde se midieron directamente las celdas solares. Este sistema fue conectado a un electrómetro (Modelo 6517-A, "Keithley") controlado por una computadora. A través del electrómetro se polarizan las muestras y se obtienen las curvas características I-V.

Las mediciones de las muestras se hicieron tanto en oscuridad como con luz. Para las mediciones en oscuridad, las muestras fueron metidas dentro de la una caja metálica negra, quedando aisladas por completo de cualquier fuente de luz que modificara los resultados finales. En lo que respecta a las mediciones con luz, estas no se pudieron realizar con un simulador solar. Cabe mencionar que las celdas fueron enviadas a una institución externa que cuenta con un simulador solar, sin embargo no se midieron. Por lo que se tuvo la necesidad de utilizar una lámpara de luz blanca de 26 W.

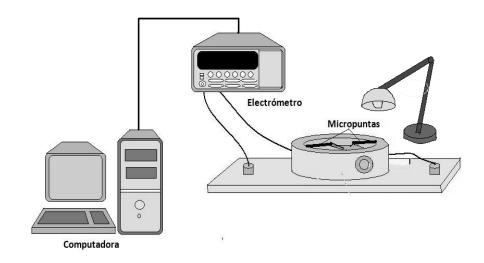


Figura B. 1 Esquema del equipo para caracterizar las celdas.

El cálculo de la irradiancia de la lámpara en W/cm^2 , se realizó por medio de un "thermopile" (Thermo "Oriel", modelo no.71938), el cual posee una ventana de detección del 95 % en el rango de radiación electromagnética de 0.13 a 11 μ m. La ecuación 1 muestra como se calculo la irradiancia, P_{in} .

$$P_{in} = \frac{I_{th}}{R_{th} * A_{th}} \tag{B.1}$$

En donde I $_{th}$ es la corriente medida por el thermopile a 5 cm (que es la distancia que se uso para caracterizar las celdas). En este caso particular la I_{th} es de 14 nA. R_{th} es la responsividad del thermopile, la cual es de 2.6×10^{-4} A/W y A_{th} es el área del thermopile, la cual es de 2.8×10^{-3} cm⁻², estos 2 últimos valores son obtenidos de la hoja de especificaciones del fabricante. Así pues el valor de la irradiancia de la lámpara fue de 19.2 mW/cm^2 .

Índice de tablas

Tabla 3.1 Condiciones de depósito para a-Si:H dopado con boro33
Tabla 3.2 Condiciones de depósito para a-Si:H dopado con fósforo34
Tabla 3.3 Condiciones de depósito del a-Si:H intrínseco35
Tabla 3.4 Condiciones del tratamiento térmico38
Tabla 3.5 Comparación de las eficiencias de las celdas solares de heterounión nip42
Tabla 3.6 Comparación de las eficiencias de las celdas solares de heterounión pin47
Tabla 4.1 Condiciones de depósito del a-Si:H tipo p61
Tabla 4.2 Condiciones de depósito del a-Si:H tipo n61
Tabla 4.3 Condiciones de depósito para el a-Si:H dopado con PH365
Tabla 4.4 Condiciones de depósito para el a-Si:H dopado con B2H668
Tabla 4.5 Condiciones de depósito para la película de a-Si:H dopada con Fósforo. 70
Tabla 4.7 Condiciones de depósito para la película de a-Si:H dopada con boro 72

Índice de figuras

Figura 1.1 Diferentes tecnologías para el desarrollo de celdas solares [4] 3
Figura 2.1 Espectro de la radiación solar extraterrestre9
Figura 2.2 Distribución espectral de la intensidad de radiación10
Figura 2.3 Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda [7]13
Figura 2.4 Dopado y concentración de distribución de una unión pn [9]16
Figura 2.5 Principio de operación una celda solar [10]17
Figura 2.6 Potencia máxima en las curvas características I-V de una celda solar [4]
Figura 2.7 Diagrama esquemático de las resistencias serie y paralelo de una celda
solar [4]
Figura 2.8 Influencia de la resistencia en serie en los parámetros de la celda solar
[4]20
Figura 2.9 Influencia de R_{p} en los parámetros de la celda solar [4]21
Figura 2.10 Estructura atómica del (a) silicio cristalino y (b) del silicio amorfo
hidrogenado23
Figura 2.11 Esquema de un sistema de RF – PECVD [5]24
Figura 2.12 Conductividad a temperatura ambiente, σRT , de a-Si:H tipo p y tipo n,
como una función de la fracción de los gases dopados en una mezcla con silano
[20]25
4Figura 2.13 Estructura de una celda solar de heterounión HIT [25]28
Figura 3.1 Descripción de la fabricación una celda solar de heterounión tipo pin 37
Figura 3.2 Curvas I-V del proceso 885: (a) sin tratamiento térmico, (b) después del
tratamiento térmico
Figura 3.3 Curvas I-V de las celdas solares de heterounión pin correspondientes a
los procesos (a) 883 y (b) 882 40
Figura 3.4 Curvas I-V de las celdas solares de heterounión pin correspondientes a
los procesos: (c) 881 y (d) 88541
Figura 3.5 Descripción de la fabricación una celda solar de heterounión tipo nip 44
Figura 3.5 Descripción de la fabricación una celda solar de heterounión tipo nip 44 Figura 3.6 Curvas I-V de diferentes celdas solares de heterounión nip

Figura 3.7 Curvas I-V correspondiente al proceso 88047
Figura 3.8 Estructura de una celda solar de heterounión nip con BSF50
Figura 3.9 Gráficas de las curvas I-V de una celda nip con BSF51
Figura 3.10 Estructura final de una celda solar tipo nip con película p+ intermedia
entre metal inferior y la oblea de silicio tipo p52
Figura 3.11 Estructura de una celda solar tipo pin con película n+ intermedia entre
metal inferior y la oblea de silicio tipo n
Figura 3.12 Gráficas de las curvas I-V de una celda pin con película altamente
dopada de a-Si:H tipo n+ entre el sustrato de silicio tipo n y aluminio54
Figura 4.1 Estructura final de la celda pin con Titanio58
Figura 4.2 Curvas I-V de diferentes celdas solares de heterounión pin con película
de Titanio en lugar de ITO correspondientes al proceso 885 a) muestra 3 y b)
muestra 459
Figura 4.3 Estructura final de las muestras utilizadas para el cálculo de la E_A 60
Figura 4.4 Sistema utilizado para la caracterización de los vidrios62
Figura 4.5 Logaritmo natural de la conductividad en función de 1/KT de películas de
a-Si:H dopadas con PH ₃ a diferentes flujos
Figura 4.6 Energía de activación de películas de a-Si:H dopadas en función del flujo
de PH ₃ 64
Figura 4.7 Conductividad en función del flujo de PH ₃ 65
Figura 4.8 Logaritmo natural de la conductividad en función de 1/KT de las películas
de a-Si:H dopadas con boro a diferentes flujos66
Figura 4.9 Energía de activación de películas de a-Si:H tipo p en función del flujo de
B ₂ H _{6.} 67
Figura 4.10 Conductividad a temperatura ambiente de películas de a-Si:H tipo p en
función del flujo de B ₂ H ₆ 67
Figura 4.11 Estructura final de una celda solar tipo nip con película p+70
Figura 4.12 Curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar nip71
Figura 4.13 Estructura final de una celda solar tipo pin con película n+ en la parte
inferior
Figura 4.14 Curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación de una celda solar pin74

Figura 4.15 Características una celda solar a) con película intrínseca y sin película
intrínseca, b) diagrama de bandas en equilibrio con una película intrínseca [3] 75
Figura 4.16 Efecto de la resistencia en serie al ir aumentando a) 0, b)1, c) 10 y d) 20
Ω

Índice de ecuaciones

$P_{\lambda}(d\lambda) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\overline{\lambda}kT} - 1} \tag{2.1}$
$Air\ Mass = \frac{1}{\cos\theta} \qquad (2.2)10$
$Air\ Mass = \sqrt{1 + (S/H)^2}$ (2.3)
$\alpha(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{d[I(\lambda)]}{dx} (2.4) \dots 12$
$\lambda_C = \frac{1.24}{E_g}$ (2.5)
$J_e = qn\mu_e E + qD_e \frac{dn}{dx} \qquad (2.6)14$
$J_p = qn\mu_p E + qD_h \frac{dp}{dx} \qquad (2.7) \dots 14$
$I = I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \tag{2.8}$
$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \qquad (2.9) \dots 18$
$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} (2.10) \dots 18$
$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{Light}} = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{P_{Light}} \qquad (2.11) \dots 19$
$\sigma_d = \frac{IW}{ldV} \qquad (2.12) \dots 26$
$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) (2.13)$
$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_A \frac{1}{kT}$ (2.14)26

Desarrollo de celdas solares de heterounión c-Si / a-Si:H