

CAPAS ANTI-REFLECTANTES EN CELDAS SOLARES DE SILICIO.

A. Martell, S. Aguilera, J. Lourido, M. García y
P. Rodríguez

Laboratorio de Investigaciones en Electrónica del Estado
Sólido.

Facultad Físico-Matemática, Universidad de La Habana

RESUMEN

Es conocido que en las celdas solares de Si se pierde por reflexión más del 30% de la energía de la radiación incidente. En este trabajo se analizan diferentes estructuras para ser utilizadas como capas Antireflectantes sobre celdas solares de Si para condiciones terrestres; la optimización de cada sistema antireflectante se realiza mediante el cálculo computacional de la corriente de corto circuito de la celda para distintos espesores de las capas consideradas.

Algunas de las estructuras analizadas tales como

SiO_2/Si , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$, fueron obtenidas en nuestro laboratorio, ajustando los regímenes de trabajo para que ellas resultaran óptimas. Las capas de SiO_2 fueron preparadas por oxidación húmeda en flujo de gas inerte y las de Si_3N_4 por pulverización catódica reactiva.

La reflectancia espectral de cada estructura fue medida en el rango de 0,4 - 1,0 micras y comparada con la obtenida teóricamente por el programa, observándose buena concordancia entre ellas.

Las estructuras antireflectantes que ofrecen mejores resultados entre las analizadas en el trabajo son las de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

ABSTRACT

It is a known fact that Si-solar cells loose because of reflection more than 30% of the incident radiation energy.

In this paper several structures for to be used as antireflecting coatings over Si - solar cells for earthly conditions are analyzed. Each antireflecting system is

optimized calculating the shortcircuit current of the cell for different thicknesses of the considered coatings using computing. Some of the analyzed structures, such as SiO_2/Si , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ have been obtained in our Laboratory. The working regime has been adjusted so that the coatings are the best. The SiO_2 coatings have been prepared by wet oxidation in inert gas flux and the Si_3N_4 coatings by reactive sputtering.

The spectral reflectance of each structure was measured in the 0,4-1,0 microns range and was compared with the theoretical value, which was obtained by programing. A good agreement between them is observed.

The antireflecting structures that offer the best results among those analyzed in this paper, are the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures.

INTRODUCCIÓN

Una de las direcciones fundamentales en el desarrollo de las celdas solares es el aumento de su eficiencia, por eso en la actualidad existe una gran preocupación de parte de los científicos y técnicos dedicados a desarrollar y ampliar el campo de las celdas solares como elemento de conversión de la energía luminosa en eléctrica,

por estudiar la forma de lograr mayor eficiencia. En las celdas solares de Si, más del 30% de la energía de la radiación incidente se pierde por reflexión, debido al alto valor de su índice de refracción; por esta razón el estudio y análisis de materiales que puedan servir como capas antireflectantes (CAR) tiene especial importancia, tratándose del Si.

El SiO_2 y Si_3N_4 son materiales que presentan buenas características para ser usados como CAR en celdas solares de Si. Entre ellos podemos citar: ser compuestos del propio Si, lo que facilita su obtención; poseer buena propiedad como pasivantes, lo que permite que las impurezas interfaciales no influyan mayormente en el funcionamiento del dispositivo; ambos materiales tienen alta pasividad química, aspecto importante en la agresividad de nuestro medio climático; ambos son excelentes pantallas a la difusión y migración de impurezas, poseen alta resistividad y valores de índices de refracción relativamente altos.

Es objetivo del presente trabajo evaluar las capas SiO_2 y Si_3N_4 en calidad de CAR en celdas solares de Si para condiciones terrestres (AMI).

Estos materiales son obtenidos en nuestro laboratorio por diferentes métodos.

PARTE TEÓRICA

a) MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN

La optimización de cada sistema antireflectante se llevó a cabo mediante el cálculo por computación de la corriente de corto circuito de la celda para distintos espesores de las CAR. Como datos de entrada al programa se utilizaron: la respuesta espectral (RE) de las celdas solares de Si, la radiación espectral solar en condiciones AMI y los índices de refracción del Si, SiO_2 y Si_3N_4 .

Como es conocido [1] la fotocorriente por unidad de área de una celda solar se puede calcular por la expresión:

$$I = q \int_0^{\infty} F(\lambda) RE(\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda \quad (1)$$

donde:

$F(\lambda)$ densidad fotónica espectral.

$RE(\lambda)$ respuesta espectral interna del dispositivo.

$R(\lambda)$ coeficiente de reflexión

q carga del electrón

calculándose la integral para todas las longitudes de onda.

Para calcular la mejor estructura antireflectante (EA) a desarrollar en una celda solar, tomaremos como criterio que la fotocorriente sea máxima.

Sobre esta base queda claro que la optimización de una EA dependerá de $F(\lambda)$ y $RE(\lambda)$, o sea, de la masa de aire y la respuesta espectral.

Todos los cálculos teóricos se han hecho usando, como $F(\lambda)$, el espectro AM1 reportado por Thekaekara [2] y como $RE(\lambda)$, la respuesta espectral de una celda de Si convencional reportada por Hovel [1].

Estas se muestran en la figura 1.

La expresión de $R(\lambda)$ depende naturalmente de si se trabaja con una monocapa o con una bicapa [3].

Para el caso de la monocapa

$$R(\lambda) = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\phi_1}{1 + r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\phi_1}$$

donde:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}; \quad r_2 = \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s};$$

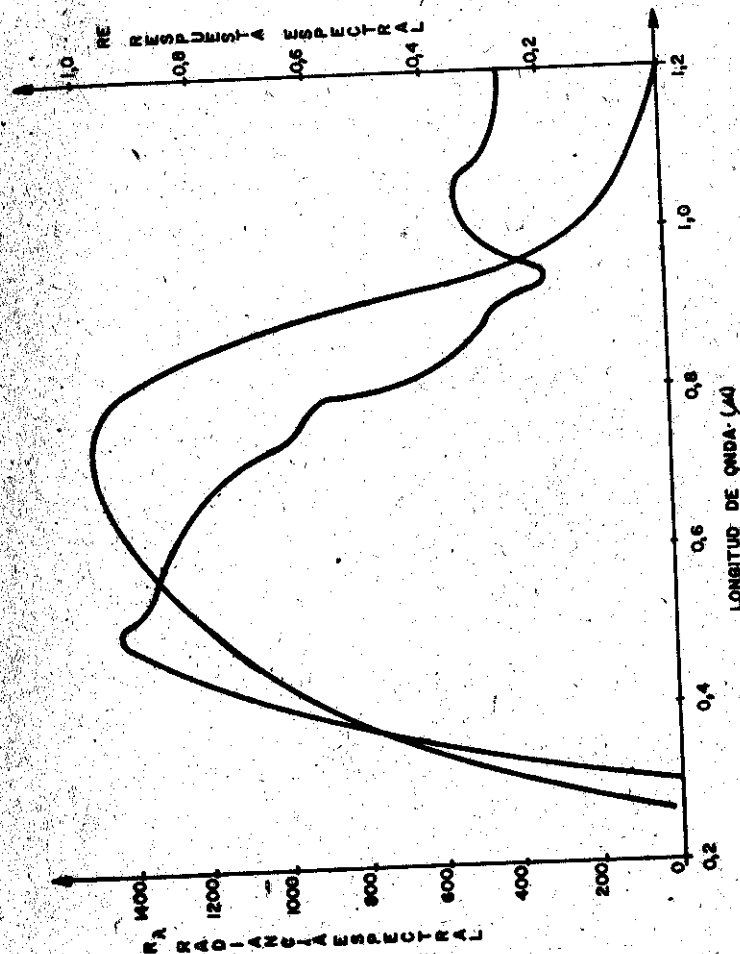


Fig. 1

$$\phi_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$$

- n_s - índice de refracción del sustrato.
 n_1 - índice de refracción de la capa.
 n_0 - índice de refracción de la sustancia desde donde viene la luz, en nuestro caso $n_0 = 1$.
 d_1 - espesor de la capa.

Para el caso de la bicapa

$$R(\lambda) = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\phi_1 + 1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\phi_1 +$$

$$\frac{+ 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\phi_2 + 2r_1 r_3 \cos 2(\phi_1 + \phi_2) + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\phi_2 + 2r_1 r_3 \cos 2(\phi_1 + \phi_2) +$$

$$\frac{+ 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\phi_1 - \phi_2) + 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\phi_1 - \phi_2)}{\quad} \quad (3)$$

donde:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} ; r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} ; r_3 = \frac{n_2 - n_s}{n_2 + n_s}$$

$$\phi_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} ; \phi_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda}$$

n_0 y n_s - tienen el mismo significado que en la monocapa.

n_1 y n_2 - son los índices de refracción de las capas externas e internas respectivamente.

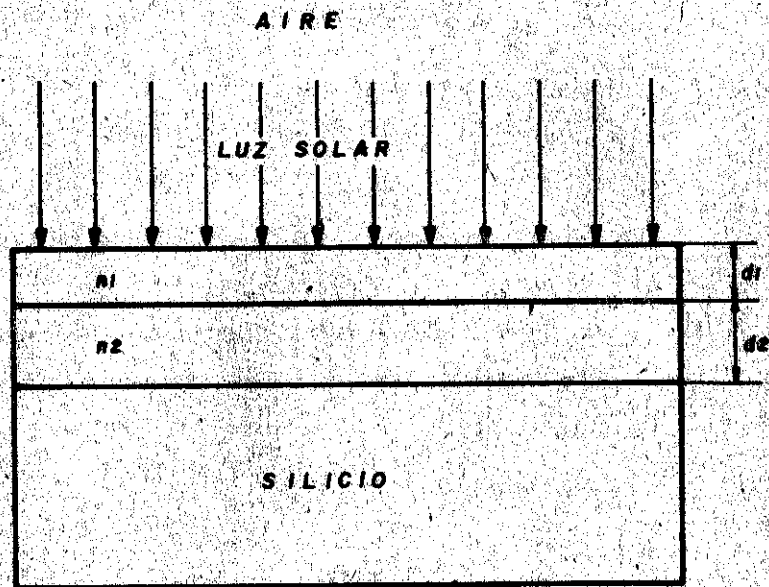
(Ver figura 2).

Como n_s se ha tomado la expresión

$$n_s = 97.77 e^{-\frac{\lambda}{0.7091}} + 3.5 \quad (4)$$

la cual nos da n_s en el rango de $0.3 - 3 \mu$ si se toma a λ en micras [4]

Para maximizar la fotocorriente se hizo uso de la computación, en el caso de la monocapa se maximizó una función de una variable, o sea I como función de d_1 y en la bicapa una función de 2 variables I como función de d_1 y d_2 . Llamamos I_0 a la fotocorriente que se obtiene



CELDA DE SI CON C.A.R.

Fig. 2

para las EA optimizadas ya sean mono o bicapas y I_{00} a la fotocorriente que se obtendría si $R(\lambda)$ fuese cero para cualquier λ .

En estas condiciones definimos el parámetro:

$$\alpha = \frac{I_0}{I_{00}} \quad (5)$$

el cual nos dará una medida de cuán buena es nuestra EA en comparación con la ideal, o sea, la de reflectancia nula en todo el espectro.

Llamemos d_1^0 y d_2^0 a los espesores de las capas para los cuales la fotocorriente es máxima.

En tales condiciones se computaron seis EA, a saber:

- 1) monocapa de SiO_2 (SiO_2/Si)
- 2) monocapa de Si_3N_4 (Si_3N_4/Si)
- 3) bicapa : capa externa de Si_3N_4 , capa interna de SiO_2 ($Si_3N_4/SiO_2/Si$)
- 4) bicapa : capa externa de SiO_2 , capa interna de Si_3N_4 ($SiO_2/Si_3N_4/Si$)
- 5) bicapa : capa externa de SiO_2 , capa interna de CeO_2 ($SiO_2/CeO_2/Si$).

6) bicapa : capa externa de MgF_2 , capa interna de SZn ($MgF_2/SZn/Si$).

Las estructuras 5 y 6 fueron incluidas con fines de comparación, ya que ellas son reportadas por Koltun [5] como las estructuras óptimas para celdas de Si en condiciones AMO.

Los índices de refracción utilizados para los materiales se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

MATERIAL.	SiO_2	Si_3N_4	MgF_2	SZn	CeO_2
Índice de refracción	1,45	2	1,38	2,3	2,2

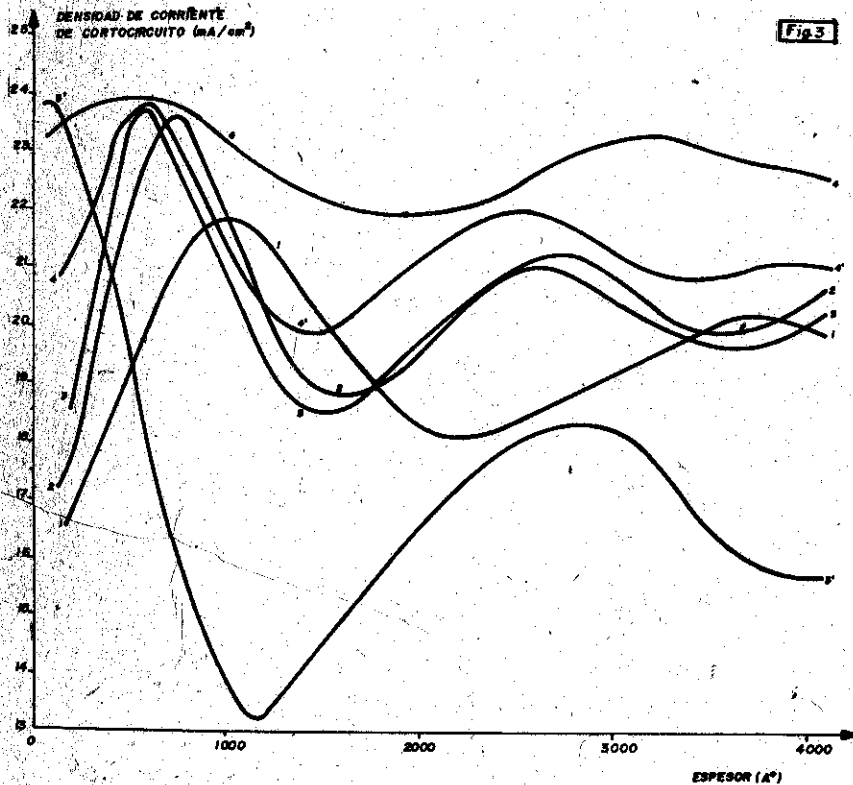
Además, mediante el mismo programa, utilizando las ecuaciones 2 y 3, se calculó la reflectancia espectral de cada estructura con el objetivo de utilizarla para el control experimental de las estructuras preparadas.

b) RESULTADOS TEÓRICOS

Como dijimos anteriormente el programa de computación nos da la dependencia de la corriente cortocircuitada I_{cc} en función de los espesores en las distintas EA y la reflectancia espectral $R(\lambda)$ de las mismas.

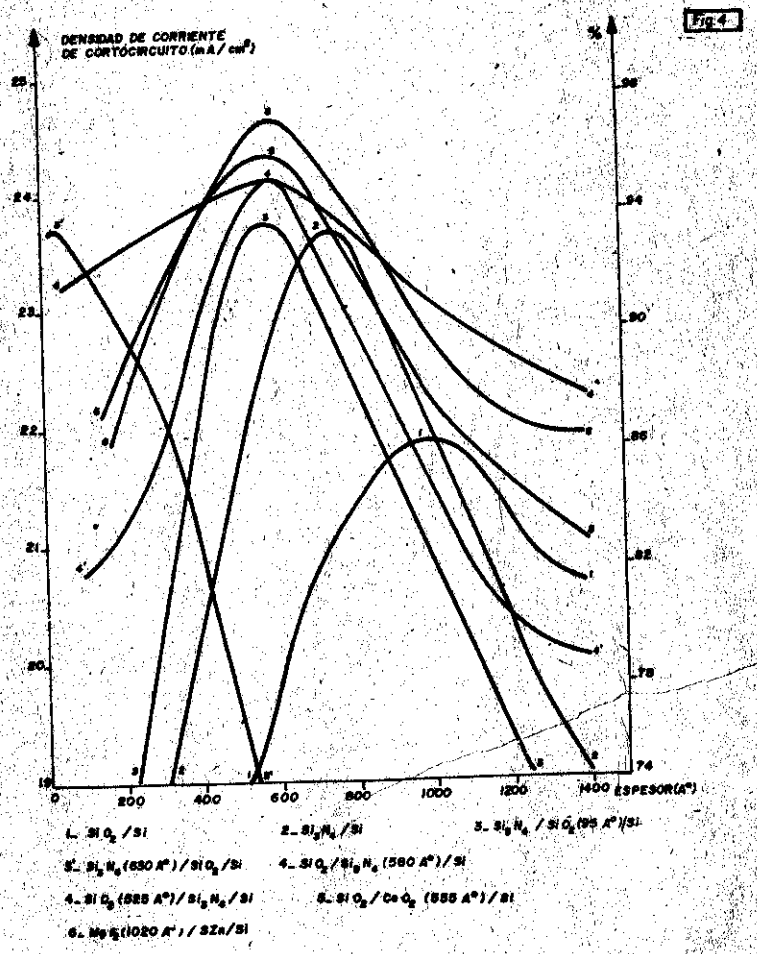
En la figura 3 se muestra la dependencia de I_{cc} en función de los espesores para las seis EA, antes mencionadas. Estas curvas permiten escoger los espesores óptimos en cada EA, y al mismo tiempo elegir la estructura idónea a nuestras condiciones.

Podemos apreciar que todas las curvas presentan dos máximos. En la práctica no es aconsejable utilizar CAR de espesores superiores a 1000 \AA , debido a que esto alarga innecesariamente los tiempos de obtención y di-

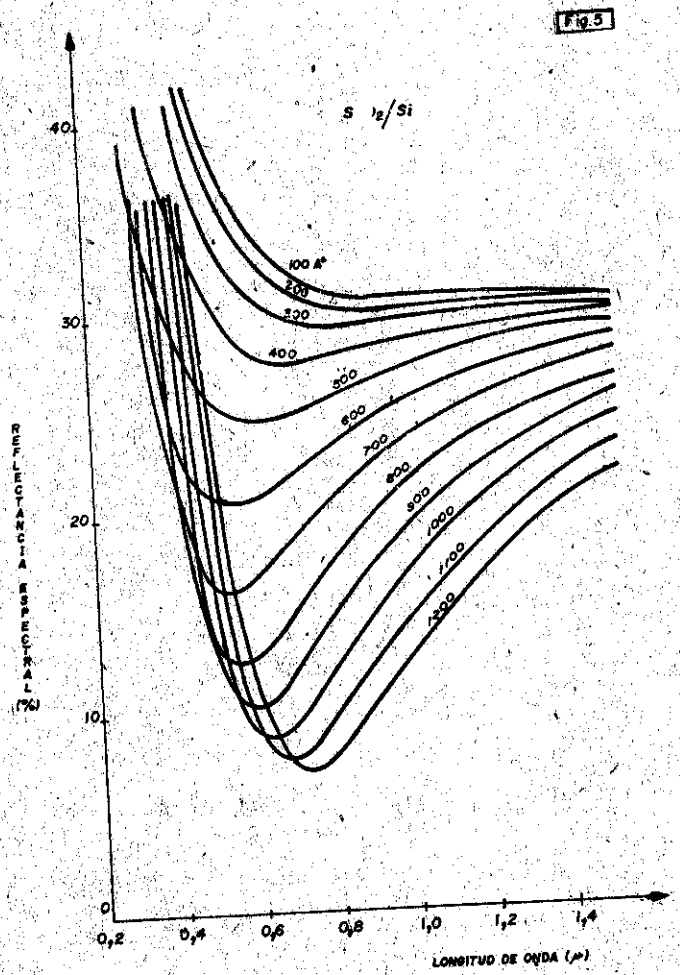


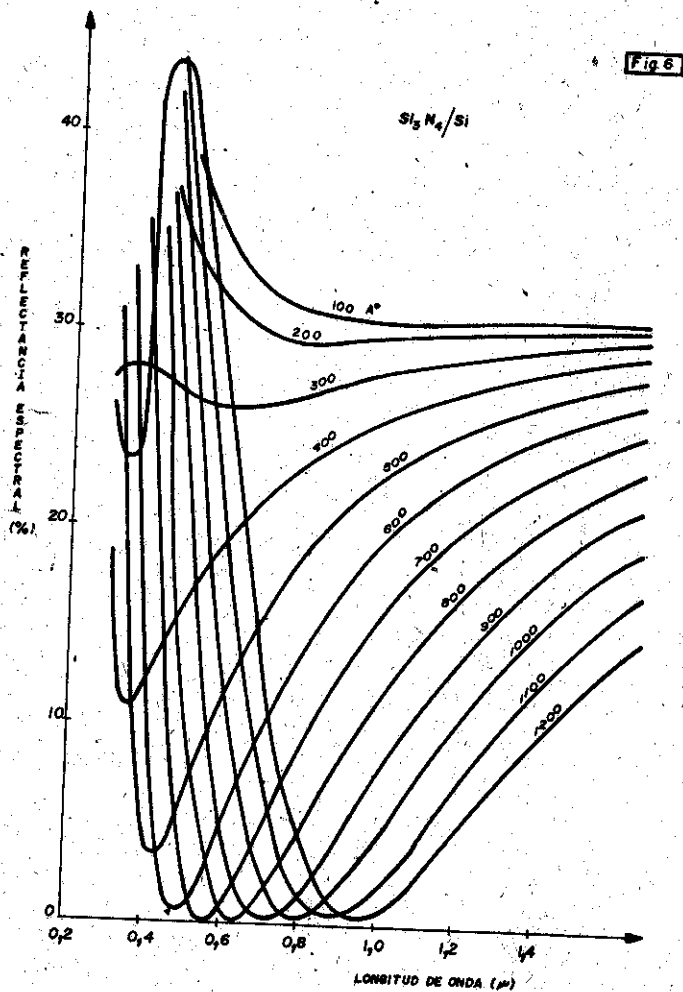
ficulta los ataques químicos selectivos necesarios para la fabricación de contactos de las celdas. Por tal motivo nos interesaremos sólo por espesores del orden de 1 000 Å .

La figura 4 presenta las mismas curvas ampliadas en la región de estudio anteriormente señalada.



En las figuras 5 y 6 se muestran la familia de curvas de R (λ) para las monocapas de SiO₂/Si y Si₃N₄/Si respectivamente, con espesores en el intervalo de 100-1 200 Å .





ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL PROGRAMA

De las curvas representadas en la figura 4 y de los resultados del programa, se obtuvieron los espesores y las corrientes de corto circuito para cada

EA óptima, que se resumen en las tablas 2 y 3 respectivamente.

TABLA 2
ESPESORES ÓPTIMOS

EA	d_1 (Å)	d_2 (Å)
SiO_2/Si	1 000	-
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	750	-
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$	631	94
$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	525	581
$\text{SiO}_2/\text{CeO}_2/\text{Si}$	800	556
$\text{MgF}_2/\text{SZn}/\text{Si}$	1 019	594

TABLA 3
CORRIENTES DE CORTO CIRCUITO

EA óptima	I_{cc} (mA)	α (%)
SiO_2/Si	21,9	86,6
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	23,7	93,5
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$	23,8	93,7
$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$	23,9	94,4
$\text{SiO}_2/\text{CeO}_2/\text{Si}$	24,3	96,0
$\text{MgF}_2/\text{SZn}/\text{Si}$	24,7	97,4

El parámetro ∞ , calculado a partir del valor $I_{00} = 25,3$ mA obtenido del programa, será utilizado como criterio evaluativo en el análisis de las EA, ya que nos dice cuan cercana está la EA considerada de la ideal, es decir, de aquella de reflectancia nula.

Es conocido [6] que la menor reflectancia de una monocapa se obtiene cuando se cumple que:

$$n_{\text{capa}} = \sqrt{n_{\text{sustrato}}} \quad (6)$$

De aquí entonces que podamos explicar el hecho que la EA SiO_2/Si resultara ser la menos eficiente entregando un valor de ∞ de sólo el 86,6% puesto que el SiO_2 tiene un bajo índice de refracción en relación al Si. Mientras que, como era de esperar, la EA $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ que cumple la condición (6) con bastante aproximación, dio altos valores de ∞ de 93,5%.

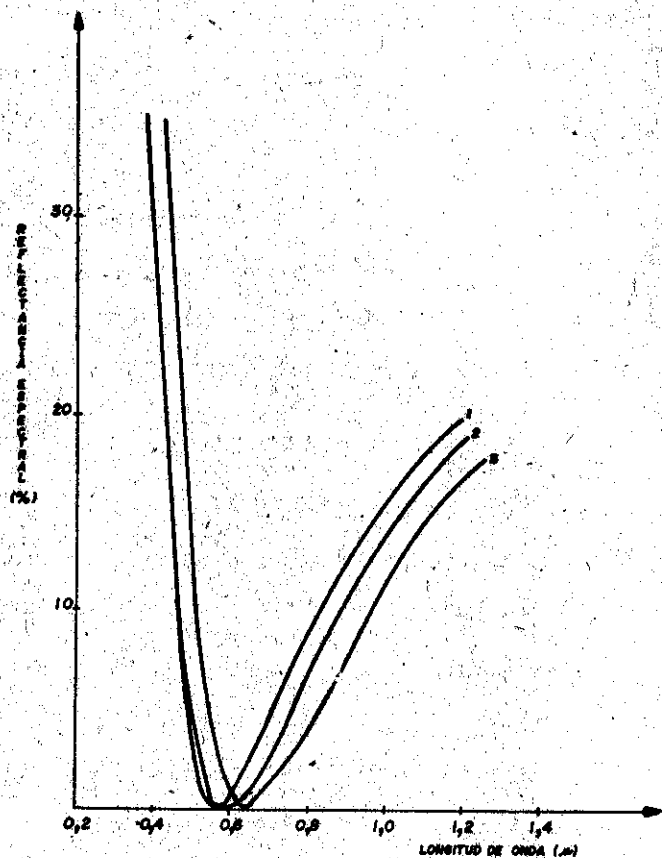
La estructura escalonada $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ también debería dar un alto valor de ∞ por las razones expuestas en el párrafo anterior, sin embargo, el valor de ∞ obtenido de 94,4% no es sustancialmente superior al 93,5% obtenido para la monocapa de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Por esto, consideramos que este sistema no ofrece ventajas prácticas, ya que él implicaría la deposición de la capa

de SiO_2 sobre una capa de Si_3N_4 ya fabricada, que por sí sola podría dar casi el mismo resultado.

El sistema escalonado invertido $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$, por su propia estructura no debe dar altos valores de ∞ . Esta EA fue considerada para determinar cuan gruesa puede ser la capa de SiO_2 sin que las propiedades ópticas del sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ se degraden apreciablemente. Nuestro programa arrojó que este sistema resulta óptimo si el espesor del SiO_2 es de unos 100 Å (ver tabla 2) y el de Si_3N_4 es de 630 Å. La curva teórica de reflectancia espectral de esta EA se muestra en la figura 7, donde se representan las curvas teóricas de las EA de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ de 700 Å y 800 Å y la de dicho sistema. Si comparamos esta curva con las curvas de $R(\lambda)$ de la EA $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, se ve que ella es óptimamente equivalente a una monocapa de 750 Å de espesor, que es la óptima en este sistema.

El sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ es ventajoso porque él debe proporcionar buenas cualidades en la interfase con el Si. No obstante, experimentalmente no resulta fácil controlar un espesor tan fino de SiO_2 que garantice repetibilidad en las estructuras obtenidas en cada proceso.

Según Grove [7] en el proceso de oxidación seca, siempre se obtiene una capa inicial de SiO_2 de un espesor



- 1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (700 Å)
- 2. Si_3N_4 (630 Å) / SiO_2 (195 Å) / Si
- 3. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (800 Å)

Fig. 1

del orden de los 200 Å a una temperatura de 700°C, lo que permitiría obtener el espesor requerido para la EA considerada, en el mismo paso de la oxidación de "drive in", en el proceso tecnológico de una celda solar.

Por otra parte, el valor de α obtenido para esta EA es de 93,7%, similar al encontrado para la EA $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ óptima.

Si comparamos los valores de α , 93,5% y 93,7%, de las EA optimizadas $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ con los valores 96,0% y 97,4% de las EA $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2/\text{Si}$ y $\text{MgF}_2/\text{SZn}/\text{Si}$, vemos que no son significativamente inferiores a los de estas últimas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con el objetivo de llevar a la práctica los resultados teóricos obtenidos por computación, fueron fabricadas EA ajustando los regímenes de trabajo para que ellas resultaran óptimas.

Las capas de SiO_2 fueron preparadas por oxidación húmeda en flujo de gas inerte.

Las capas de Si_3N_4 fueron preparadas por sputtering reactivo partiendo de un cátodo de Si y un plasma de nitruro a un voltaje de RF de 3KV y una presión de nitruro del orden de $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ torr.

La tabla 4 muestra las estructuras obtenidas por los métodos señalados.

T A B L A 4 .

MATERIAL	SiO ₂	Si ₃ N ₄			
		1,1	1,2	2,1	2,2
Denominación	1,1	1,2	2,1	2,2	2,3
Tiempo (min)	33	22	4	5,5	6,25
Temperatura (°C)	700	900	-	-	-

Utilizando las estructuras 1.1 y 2.1 se preparó una bicapa Si₃N₄/SiO₂/Si que denominaremos 3.1.

La reflectancia espectral de cada estructura fue medida en el rango de 0,4-1,0 micras en un reflectómetro absoluto de detector móvil.

Las curvas experimentales de reflectancia espectral conjuntamente con las correspondientes curvas teóricas óptimas se presentan en las figuras 8, 9, 10.

En la figura 8 se representan las curvas para el sistema SiO₂/Si. La EA 1.1 fue preparada para ser utilizada en calidad de capa fina en la EA Si₃N₄/SiO₂/Si anteriormente discutida. Como se aprecia del gráfico, sus puntos experimentales concuerdan con la curva teórica de

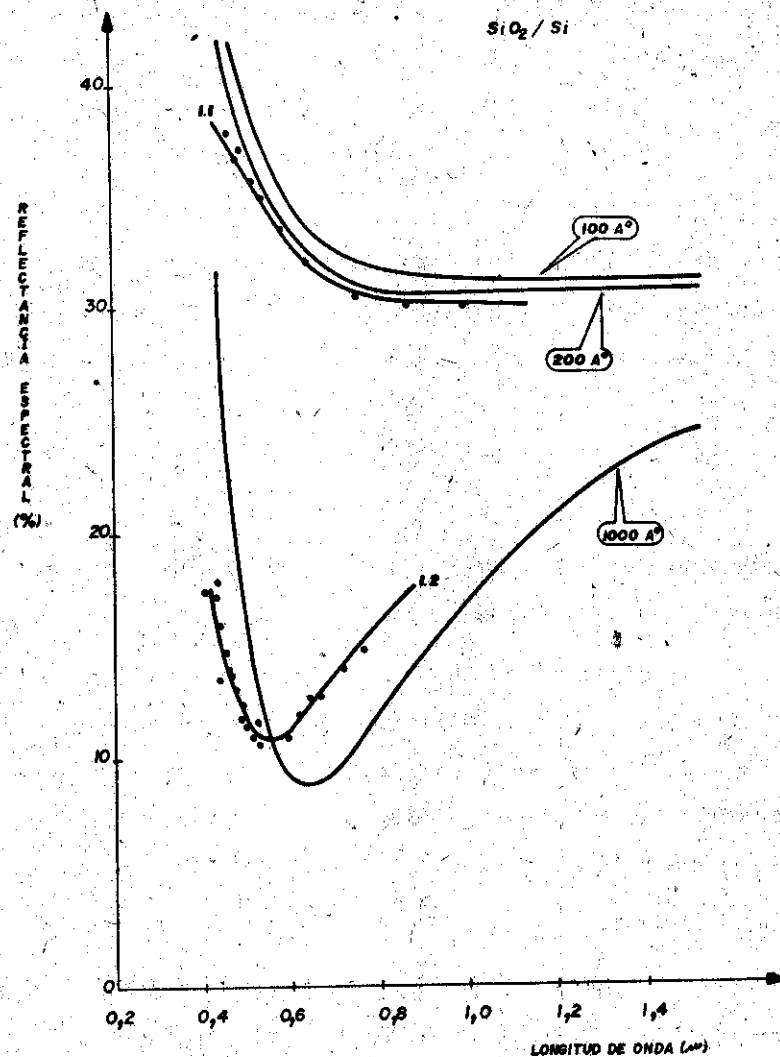


Fig. 8

200 Å. La EA 1,2 fue preparada en calidad de sistema antireflectante óptimo de SiO_2/Si . Esta curva aún difiere de la óptima, pero por no presentar especial interés este sistema, el régimen de crecimiento no fue ajustado más finamente.

En la figura 9 se representan las curvas para el sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Las EA 2.1, 2.2 y 2.3 se prepararon con distintos tiempos de deposición para ajustar la EA óptima. En esta figura se observa que las capas 2,2 y 2,3 están muy próximas a la óptima.

Como el tiempo de deposición en sputtering es un parámetro que se controla con gran precisión, esta estructura puede ser ajustada más finamente si se desea.

Las curvas de reflectancia de las EA 2.1, 2.2 y 2.3 tienen una buena concordancia con las curvas teóricas de 500 Å, 600 Å y 800 Å respectivamente; por otra parte, sus espesores calculados por el método propuesto por Franz y Langheinrich [8] fueron de 500 Å, 680 Å y 750 Å, respectivamente.

En la figura 10 aparecen las curvas de reflectancia espectral teórica de la EA Si_3N_4 (800 Å)/Si y las experimentales de las EA 2.2 y 3.1. La EA 3.1 fue preparada depositando Si_3N_4 durante 4 minutos sobre la estructura

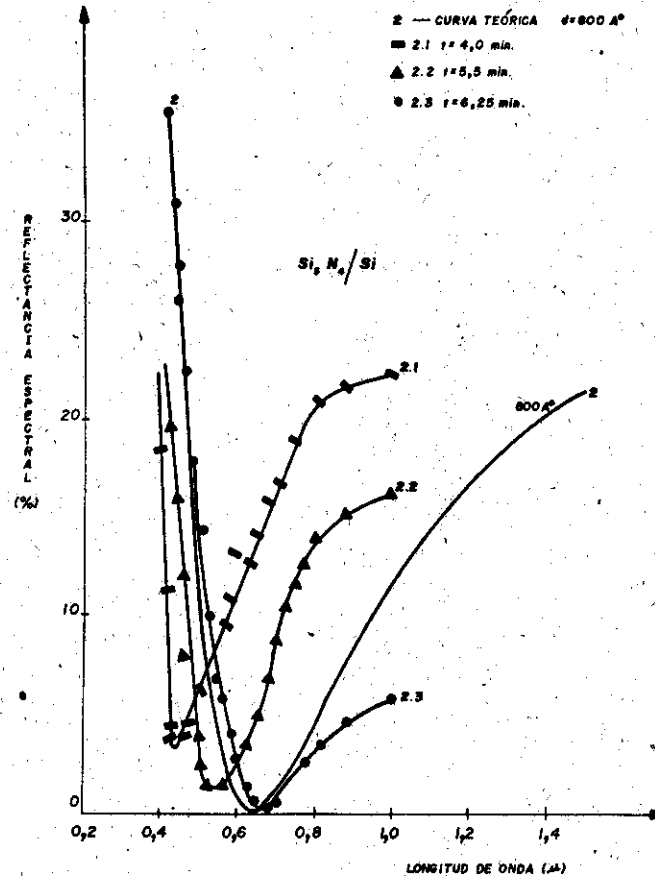
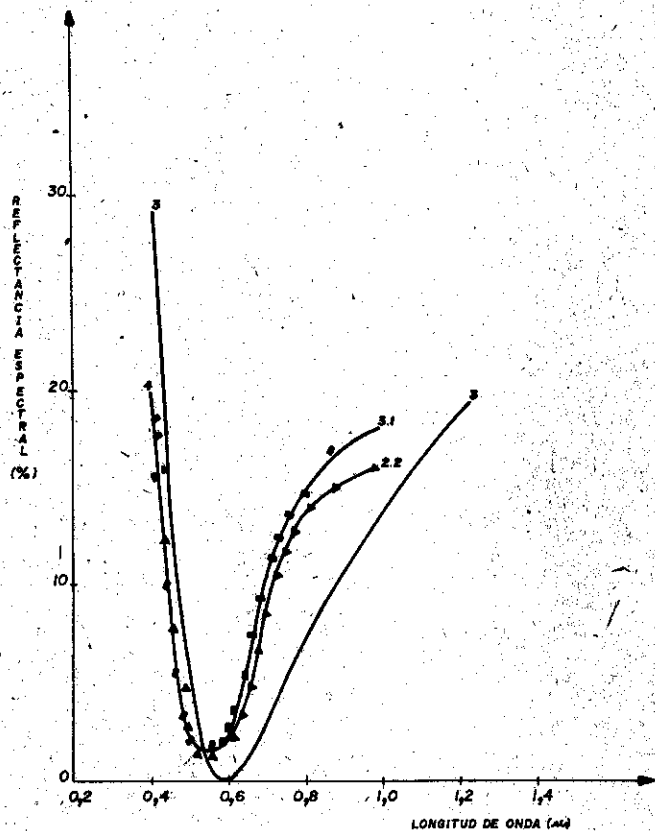


Fig. 9



— 3. Si_3N_4 (630 Å) / SiO_2 (95 Å) / Si (teórica)

▲ 2.2. Si_3N_4 (5,5 min) / Si

■ 3.1. Si_3N_4 (4,0 min) / SiO_2 (730°C, 33 min) / Si

Fig. 10

1.1 conjuntamente con la deposición de 2.1 en el mismo proceso, con el propósito de obtener la estructura anti reflectante óptima del sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

En la figura se observa que la EA 3.1 es ópticamente equivalente a la EA 2.2 como se predijo teóricamente y concuerda satisfactoriamente con su curva teórica, si se tiene en cuenta que la capa de SiO_2 en lugar de 100 Å tiene aproximadamente 200 Å, como se deduce de su curva de reflectancia espectral anteriormente discutida.

De aquí y de los resultados de la medición de espesores de las capas de Si_3N_4 anteriormente discutidos, deducimos que podemos usar las curvas de reflectancia espectral teóricas obtenidas por el programa para medir los espesores de capas con 300-1 200 Å con un error de unos 50 Å y estimar el espesor de capas más finas.

CONCLUSIONES

- 1.- El $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ puede ser exitosamente utilizado como CAR en celdas solares de Silicio.
- 2.- El sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ puede ser también utilizado en calidad de CAR en celdas de Silicio siempre que el espesor de SiO_2 no sea superior a 200 Å. Con este sistema podrían mejorarse las propiedades de interfase.

3.- Las familias de curvas de reflectancia espectral de las EA SiO_2/Si y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ permiten estimar el espesor de estas capas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al técnico en dispositivos Serleides de Roux por la preparación de las muestras, al compañero Guillermo Moreno por su laboriosa confección de los dibujos y a Sara Díaz por la mecanografía del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hovel Harold J.
Semiconductors and Semimetals. Volume 11. Solar celds.
(1975)
- [2] Thekaekara N.
Solar Cells. (1976)
- [3] Hass G. and Thun R.E.
Physics of thin Films. Tom 2. (1964)
- [4] Backus Ch. E.
Solar Cells. (1976).
- [5] Koltun M M.
Selektivnue opticheskie poverjnosti preobrazovateley
solnechnoy energy. Nauka. (1979).

6. Hass G. and Thun R.E.:
1964. Physics of thin Films, Tom 3.
7. Grove A.S.:
1967. Physics and Technology of Semiconductors Devices.
8. Franz I. and Langkeinreich W.:
1967. AEG-Telefunken, Forschungsinstitut Ulm, Germany.

Recibido 1-10-82