

## Celdas solares de silicio obtenidas por técnicas de capa gruesa

M. Lipinski. Laboratorio de Física del Estado Sólido, Polonia  
A. Martel. Facultad de Física. Universidad de La Habana  
M. Domaiski. Laboratorio de Física del Estado Sólido, Polonia

### RESUMEN

---

La tecnología de capa gruesa (TCG) aplicada a la fabricación de celdas solares de silicio ha demostrado ser un método eficaz para disminuir el costo y facilitar la automatización de la producción industrial. Los materiales y productos utilizados en esta tecnología son usualmente de *fabricación propia* o suministrados por firmas occidentales. En este trabajo se exponen las primeras experiencias en la obtención de celdas solares de silicio monocristalino por TCG, usando esencialmente materiales de la industria nacional polaca y se describen los procesos empleados.

### ABSTRACT

---

The thick films Technology (TFT) applied to silicon solar cells manufacture has proved to be an efficient method for deminishing costs and give way to industrial productions automatization.

The chemicals employed in this technology are usually *home made* or imported from western commercial firms.

In the paper are presented the first attempts in obtaining monocrystalline silicon solar cells by TFT employing in the main polish national industry and the used processes are described.

## INTRODUCCIÓN

---

La tecnología de capa gruesa brinda distintas opciones para la realización de los procesos básicos de fabricación de celdas solares de silicio: formación de la juntura, metalización, creación de la barrera posterior y la capa antirreflectante. Esta tecnología se basa en procesos tan sencillos como son el centrifugado, pulverización y las técnicas serigráficas para depositar las emulsiones y/o pastas que luego son quemadas a altas temperaturas para obtener los elementos antes mencionados. La TCG ofrece las ventajas de un bajo costo de procesamiento, la posibilidad de utilizar una cantidad pequeña de equipos y la facilidad de automatizar fácilmente la producción de celdas [1-4].

## PARTE TEÓRICA

---

### FORMACIÓN DE LA JUNTURA p-n

En TCG usualmente puede emplearse uno de los tres métodos siguientes para la obtención de la fuente de impurezas:

- a) Uso de óxidos dopados obtenidos a partir de emulsiones de  $P_2O_5$  o  $B_2O_3$  con  $SiO_2$  utilizando sustancias orgánicas como aglutinantes y disolvente [2]. Estas emulsiones suelen depositarse sobre la oblea por métodos de centrifugado o pulverización.
- b) Uso de pastas de  $P_2O_5$  o  $B_2O_3$  en alcohol metílico u otros solventes orgánicos [2-3]. Estas pastas se aplican por métodos serigráficos.
- c) Uso de soluciones sobre la base de compuestos metaloorgánicos de fósforo y titanio que al descomponerse pirolíticamente en  $P_2O_5$  y  $TiO_2$  forman simultáneamente la fuente de impurezas y la capa antirreflectante. Estas emulsiones se aplican por métodos de centrifugado [4].

Los métodos descritos se caracterizan por no formar juntura espúrea en la cara posterior de la oblea. La difusión puede realizarse en hornos de tubo abierto o mejor aún en hornos sin-fin lo cual aumenta la productividad y facilita la automatización del proceso.

### FORMACIÓN DE CAPA ANTIRREFLECTANTE

En la TCG las capas antirreflectantes (CAR) usualmente se obtienen mediante la descomposición pirolítica de compuestos metaloorgánicos de titanio [2], [5-6]. La CAR inicialmente se deposita por centrifugado de soluciones o por serigrafía de pastas de estos compuestos. Luego de un proceso de secado a temperatura ambiente, se realiza un tratamiento térmico de descomposición a 200-900 °C. El  $TiO_2$  garantiza un buen acople óptico con el silicio (n=2) y puede producir bajas densidades de estados superficiales

en la frontera con el silicio. La utilización de las técnicas enumeradas facilita la obtención de la CAR y disminuye su costo.

#### *FORMACIÓN DE CONTACTOS*

La formación de los contactos metálicos es uno de los puntos más ventajosos de la TCG ya que en ella los costosos y difíciles procesos de evaporación y fotolitografía de la tecnología convencional son sustituidos por un sencillo proceso de serigrafía. El proceso de formación de contactos es a su vez una de las etapas más delicadas en dicha tecnología ya que el contacto además de ser óhmico, debe poseer una baja resistencia específica propia y en la interface silicio-contacto, una buena adhesión al silicio, ser fácilmente soldable y en el caso de la rejilla colectora, garantizar una baja penetración del metal en la capa difundida. Estas propiedades se alcanzan en mayor o menor grado por pastas constituidas por una mezcla de:

- Polvos finos de plata y/o aluminio que garantizan la cohesión y conductividad.
- Polvos finos de vidrio que determinan la adhesión al silicio y la cohesión de las partículas metálicas entre sí.
- Compuestos orgánicos que actúan como vehículo y disolvente [7].

También puede adicionarse polvo de titanio, paladio u otros metales para mejorar la adhesión y evitar la corrosión electroquímica [2], [8]. La rejilla metálica puede formarse directamente sobre la capa difundida, aunque los mejores resultados obtienen cuando el proceso se realiza a través de la CAR [3-4].

#### *FORMACIÓN DE LA BARRERA POSTERIOR*

La tecnología de capa gruesa también brinda un proceso sencillo para la formación de la barrera de potencial en el contacto posterior para el caso de las celdas  $n^+ - p - p^+$ . En este caso se aplica por métodos serigráficos una capa de pasta de Al que luego es sometida a un tratamiento térmico a temperaturas de 625-850 °C para producir la aleación del Al y la formación de la capa  $p^+$ . Con este proceso Numoi [3] ha logrado aumentar la corriente de corto circuito y el voltaje a circuito abierto y con ello elevar la eficiencia en un 1,7 %.

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

#### ØBLEAS

Silicio monocristalino tipo p crecido por el método de Czochralski, de orientación  $\langle 111 \rangle$ , resistividad 1 Ohm.cm, de 50 mm de diámetro y 300 mic. de espesor. Estas obleas son producidas por el Centro de Desarrollo y Producción de Materiales Electrónicos UNITRA-CEMAT). El material usado en este trabajo es del tipo considerado *de segunda* por poseer defectos de pulido y crecimiento.

#### PASTA DE PLATA

---

Pasta conductiva de plata tipo P-124 con un 74-78 % de Ag también fabricada por la UNITRA-CEMAT.

#### DOPANTES

Fósforo: Emulsión de fósforo con una relación molar 1,5/1,1 entre  $P_2O_5$  y  $SiO_2$  fabricada por el Instituto de Preparados Técnicos [INTECH]. Polvo de  $P_2O_5$  producido por la firma *Sustancias Químicas de Polonia*.

Boro: Emulsión de boro con una relación molar de 0,5/1,1 entre el  $B_2O_3$  y el  $SiO_2$ , también de la INTECH.

#### EMULSIÓN DE TITANIO

---

Para preparar la emulsión de titanio se utilizó ortotitanato de tetra-etilo  $C_8H_{20}O_4Ti$  de la firma Merck. Este fue el único producto de importación utilizado.

### DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS EMPLEADOS

#### DEPOSICIÓN DE LOS DOPANTES

Para depositar los dopantes en nuestro trabajo utilizamos el centrifugado. Primeramente se aplicó la emulsión de fósforo a la cara pulida depositando varias gotas de emulsión con la centrifuga en marcha (3000 rpm) Luego de la aplicación se realizó un secado a 150°C en atmósfera de aire. Durante el trabajo con la emulsión de fósforo se estableció que en la forma pura ésta no siempre repite las propiedades de adhesión, uniformidad del espesor y acabado de la superficie. Por esta razón se ensayaron distintas proporciones de emulsión de fósforo y una solución de  $P_2O_5$  1 molar en alcohol etílico. La mayor estabilidad y repetibilidad se logró con una relación 2:1 en volumen. Después de secada la emulsión de fósforo se depositó de manera similar una capa de emulsión de boro en la cara posterior de la oblea. Esta capa fue secada de igual forma que la de fósforo.

## DIFUSIÓN

La difusión se llevó a cabo en un horno de tubo abierto a una temperatura de 900 °C. Durante la difusión se barrió el horno con un flujo de nitrógeno de 100 l/hora y uno de oxígeno de 10 l/hora. Las obleas se mantuvieron 5 minutos en la zona de 800 °C con el fin de calentarlas y volatilizar los restos orgánicos de las emulsiones de dopante. Después de transcurrido el tiempo de difusión se sacaron de nuevo a la zona mencionada donde permanecieron 10 minutos, luego fueron lentamente extraídas del horno. Posteriormente se eliminó el VFS y se procedió a medir la resistencia laminar en el centro de la oblea.

## FORMACIÓN DE CONTACTOS

Para la rejilla metálica se utilizó pasta P-124. La geometría empleada fue del tipo de árbol [7]. Después de la delineación serigráfica la rejilla se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos. En este proceso desaparecen las marcas de la malla y se evapora parcialmente el solvente de la pasta. Luego se realizó un secado en estufa a 200 °C durante 10 minutos en atmósfera de aire. Para la cara posterior se usaron dos capas sucesivas; la primera de pasta P-124 modificada añadiendo un 10 % (en peso con respecto a la plata) de polvo de aluminio. Ambas capas fueron secadas de manera similar a la rejilla. El quemado final de los contactos fue realizado en un horno tipo sin-fin con una temperatura de 600 °C en la zona central. La velocidad de desplazamiento se escogió de modo tal que cada oblea permaneció 15 minutos a esta temperatura. En nuestro trabajo al igual que [7] encontramos que el tratamiento del contacto de la rejilla en HF diluido mejora la característica I-V de la celda. Por esta razón se ensayaron distintos tiempos de ataque en HF:H<sub>2</sub>O (1:10) estableciéndose que después de 15 segundos de ataque la resistencia de salida no mejora sustancialmente mientras la adhesión del contacto empeora.

El método de centrifugado produce solapamiento de las zonas n y p en el borde de la oblea. Para eliminar esta zona después de terminados los contactos se realizó un ataque mesa del borde de la oblea. Para ello se empleó una solución de 100 ml de HNO<sub>3</sub> + 6 ml de HF + 40 ml de H<sub>2</sub>O y se protegió convenientemente la oblea. En algunos casos se utilizó la desbastación con papel abrasivo en lugar del ataque mesa.

## FORMACIÓN DE LA CAPA ANTIRREFLECTANTE

La formación de la CAR constituyó el último paso tecnológico de fabricación de las celdas. Para ello se utilizó una solución 1:7 en volumen de ortotitanato de tetraetilo y alcohol etílico. La velocidad de la centrífuga se ajustó de modo que luego de un secado a 200 °C durante 10 minutos la CAR presenta color azul intenso (royal blue). Durante el proceso de depo-

sición se estableció que debido a la presencia de los contactos, la uniformidad de la CAR empeora si la emulsión se aplica con la centrífuga en marcha. Por ello se procedió a mojar primero la superficie depositando gotas de solución y luego poner en marcha la centrífuga. De esta forma mejora la uniformidad de la capa.

#### *MEDICIONES REALIZADAS*

A todas las celdas fabricadas se les midió la característica I-V iluminada bajo condiciones de AM 1,5 en un imitador solar. Eventualmente esta medición se realizó antes y después de la formación de la CAR. También se midió la respuesta espectral (RE) utilizando un monocromador de prisma y una celda calibrada. Las mediciones de I-V iluminada se procesaron mediante un programa analizador [9] que calcula los parámetros eléctricos y de explotación de la celda. Las mediciones de RE se procesaron por un programa (no publicado) que calcula la longitud de difusión de los portadores minoritarios en la base a partir de la dependencia espectral del rendimiento cuántico interno en la zona del infrarrojo cercano [10].

### RESULTADOS OBTENIDOS

---

#### *PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS*

En la figura 1 se muestran las características I-V iluminadas de cuatro celdas antes y después de la formación de la CAR. En la Figura 2 aparecen la respuesta espectral de la mejor celda (027) y la de la peor (012). En la tabla I se resumen las condiciones de obtención y principales características de 20 de las celdas confeccionadas.

#### *DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS*

Si observamos los valores de fotocorriente de la Tabla I, notaremos que ninguno de ellos difiere sustancialmente del valor medio que es  $24.5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Esto indica que todas las juntas son aproximadamente iguales y que la cantidad de fósforo en las soluciones de proporciones 1:1 y 1:2 es suficiente para garantizar las condiciones de fuente infinita y por tanto es indiferente cual de ellas tomar. Esto se corrobora por los valores, también aproximadamente iguales, de la resistencia laminar de la capa difundida.

Los valores extremos de la fotocorriente se pueden justificar por las diferentes longitudes de difusión en la base: 38 mic. para la peor celda (012) y 87 mic. para la mejor (027). Esta diferencia se manifiesta en la región de ondas largas y se puede apreciar en la Figura 2. Por otro lado los mejores valores de fotocorriente de nuestras celdas (016) y (027) prácticamente coinciden con los mejores valores ( $27.3 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) obtenidos por otros autores [11] con tecnologías similares en sustratos de 1 Ohm.cm;



mientras que el valor promedio de fotocorriente ( $24.5 \text{ mA/cm}^{-2}$ ) de nuestras celdas prácticamente coincide con el valor promedio obtenido en [12] donde también fue usada la TCG y materiales similares.

Si tomamos la columna de voltaje a circuito abierto y la comparamos con los valores obtenidos en [11] ( $V_{ca} > 600 \text{ mV}$ ) veremos que en casi todos los casos el valor para nuestras celdas es ligeramente inferior. Esto puede deberse, al bajo valor de  $R_p$  en nuestras celdas (producto, tal vez, de un deficiente ataque de-borde).

Si prestamos atención a las corrientes de recombinación veremos por un lado, que ellas no ejercen una influencia notable en el voltaje de circuito abierto. Esto indica que los valores máximos de esta corriente ( $J_r \sim 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ ) está por debajo de la zona de influencia de dicha corriente sobre el voltaje de circuito abierto [13]. Por otro lado los valores máximos de la corriente de recombinación están en concordancia con los obtenidos en [14] en condiciones similares a las nuestras y para temperaturas moderadas de quemado de las pastas de contacto. Según estos autores el aumento de  $J_r$  se explica por la difusión de las impurezas metálicas en la región superficial y/o por las impurezas contenidas en las pastas.

Si observamos la columna de resistencia serie veremos que los valores de la misma varían notablemente de una celda a otra. Se encuentran tanto valores bajos (40-60 mOhm) como valores muy altos (140-180 mOhm). En la generalidad de los casos son precisamente los altos valores de  $R_s$  los que disminuyen la eficiencia real de las celdas. Para convencernos de esto basta comparar los valores reales e ideales del factor de llenado y eficiencia en los casos de alta resistencia serie, veremos que ellos difieren sustancialmente. Los valores pequeños de  $R_s$  de nuestras celdas son similares a los obtenidos en [11]. Las fluctuaciones y la presencia de valores altos de  $R_s$  indican que el proceso de obtención de contactos aún no está optimizado. Ahora bien la presencia de valores bajos de  $R_s$  indica que existe potencialidad de obtención de buenos contactos utilizando los materiales y métodos descritos pero que aún es necesario realizar investigaciones al respecto.

Utilizando las características I-V de la Figura 1 podemos calcular el mejoramiento medio que la CAR aporta a la corriente de corto circuito:

$$100 \times \left( \frac{I_{cc}(\text{con CAR}) - I_{cc}(\text{sin CAR})}{I_{cc}(\text{sin CAR})} \right) >$$

Este resulta ser del 32,3 %. Este valor es inferior al valor obtenido en [15] (49 %) para una CAR de nitruro de silicio optimizada y obtenida por el método de pulverización catódica reactiva.

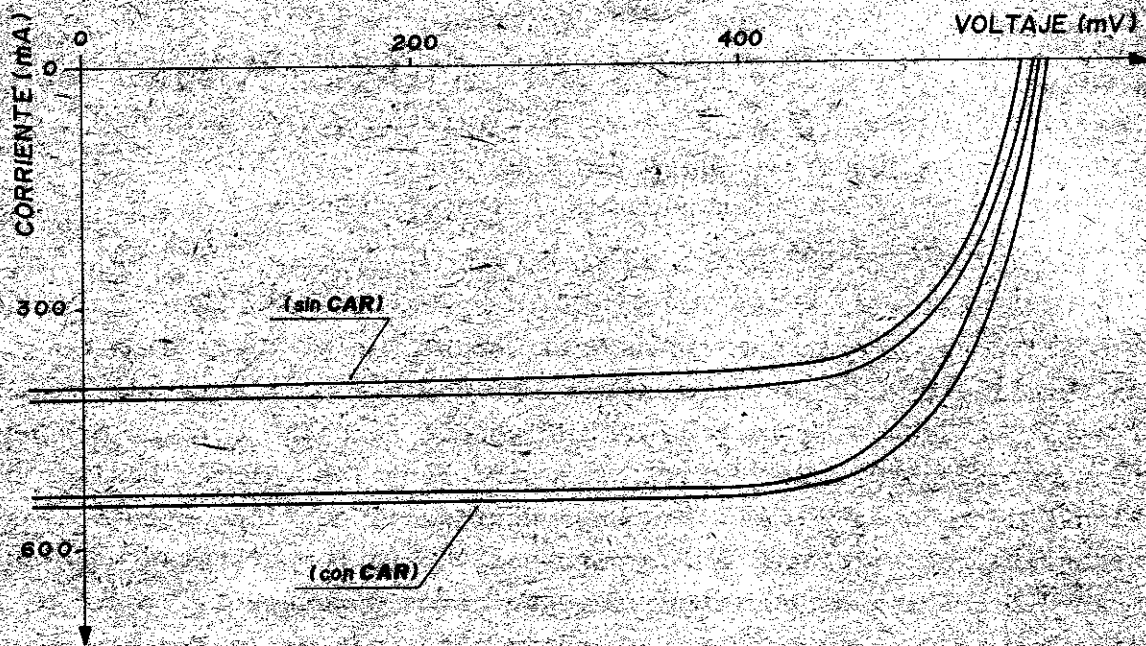


Figura 1. Características I-V iluminadas de celdas con y sin capa antirreflectante

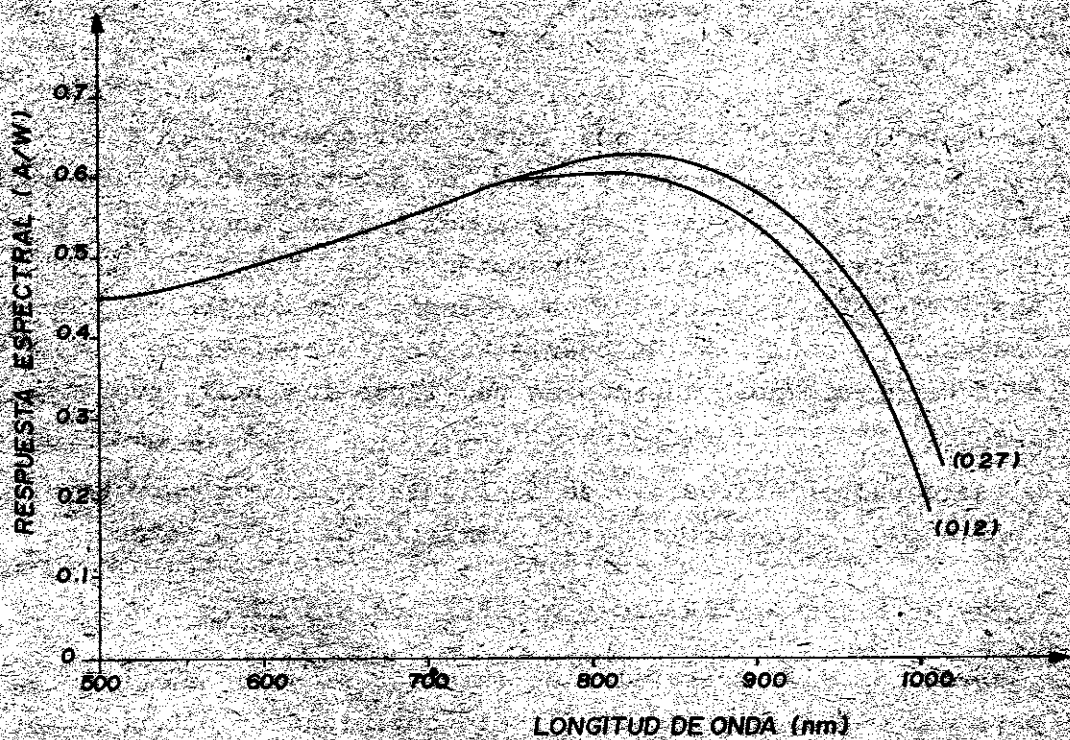


Figura 2. Respuesta espectral de la mejor y peor celda



TABLA I

No	t	C	Rl	Vca	Jl	Jr
-	min	-	Ohm/	mv	mA/cm <sup>2</sup>	A/cm <sup>2</sup>
002	25	1:1	19.1	584	25.7	3.5.10 <sup>-8</sup>
004	25	1:1	23.0	580	24.6	4.4.10 <sup>-8</sup>
005	25	1:1	23.0	580	24.1	9.4.10 <sup>-10</sup>
006	25	1:1	28.0	575	22.8	9.4.10 <sup>-8</sup>
007	25	1:1	24.0	568	22.4	1.4.10 <sup>-7</sup>
008	25	1:1	25.2	580	25.2	1.6.10 <sup>-10</sup>
009	25	1:1	22.3	570	22.3	5.0.10 <sup>-8</sup>
010	25	1:1	26.1	575	23.3	1.1.10 <sup>-7</sup>
012	25	1:1	27.6	570	21.9	2.5.10 <sup>-8</sup>
013	25	1:1	28.7	588	25.7	8.1.10 <sup>-8</sup>
014	25	1:1	21.8	600	22.5	1.5.10 <sup>-7</sup>
016	25	1:1	26.7	580	27.5	2.0.10 <sup>-7</sup>
017	25	1:1	26.7	580	23.6	3.7.10 <sup>-8</sup>
025	25	2:1	-	578	25.5	1.8.10 <sup>-7</sup>
026	25	2:1	-	588	25.6	1.0.10 <sup>-7</sup>
027	25	2:1	-	585	27.3	1.0.10 <sup>-7</sup>
042	15	1:1	-	585	26.3	1.6.10 <sup>-7</sup>
044	15	1:1	25.2	580	24.5	8.3.10 <sup>-8</sup>
045	15	2:1	27.2	585	25.8	1.2.10 <sup>-7</sup>
049	15	5:1	22.5	575	22.6	5.2.10 <sup>-8</sup>

t - tiempo de difusión  
 C - composición (emulsión:R<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)  
 Rl - resistencia laminar  
 Vca - voltaje a circuito abierto  
 Jl - densidad de fotocorriente  
 Jr - densidad de corriente de recombinación

TABLA I. (continuación)

No	Rs	Rp	Ffr	Ffi	$\eta_r$	$\eta_i$	Lp
-	mOhm	Ohm	-	-	%	%	mic
002	113	22	0.696	0.808	10.4	12.2	70
004	143	79	0.694	0.804	9.9	11.5	-
005	91	17	0.723	0.822	10.1	11.5	-
006	157	82	0.676	0.785	8.9	10.3	-
007	68	55	0.722	0.773	9.1	9.9	59
008	96	23	0.717	0.822	10.5	12.1	-
009	93	26	0.739	0.801	9.4	10.2	-
010	179	24	0.640	0.799	8.5	10.1	-
012	183	55	0.683	0.809	8.5	10.2	38
013	187	35	0.643	0.788	9.7	12.0	-
014	110	31	0.735	0.826	9.8	11.1	-
016	183	17	0.582	0.757	9.2	12.1	-
017	58	34	0.746	0.808	10.2	11.1	83
025	50	12	0.657	0.758	9.6	11.2	81
026	47	46	0.749	0.781	11.3	11.8	73
027	40	19	0.750	0.783	12.0	12.6	87
042	174	92	0.573	0.760	8.7	11.8	95
044	94	202	0.720	0.789	10.2	11.2	85
045	63	249	0.729	0.775	11.0	11.7	88
049	131	41	0.695	0.800	9.0	10.4	51

Rs - resistencia serie  
Rp - resistencia paralelo  
Ff - factor de llenado real  
Ffi - factor de llenado ideal  
 $\eta_r$  - eficiencia real  
 $\eta_i$  - eficiencia ideal  
Lp - Longitud de difusión

## CONCLUSIONES

---

- Usando los productos nacionales polacos descritos en este trabajo se pueden confeccionar celdas solares de silicio monocristalino por tecnología de capa gruesa que son similares a las obtenidas por otros autores con esta tecnología.
- Los materiales utilizados para la difusión y los procesos empleados permiten obtener junturas p-n para celdas solares que pueden dar hasta un 12 % de eficiencia.
- Los regímenes utilizados para obtener las capas antirreflectante de  $TiO_2$  pueden producir CAR de propiedades satisfactorias.
- La pasta de plata P-124 y los procesos empleados tienen potencialidad para formar contactos de baja resistencia.
- Aún es necesario investigar el proceso de obtención de los contactos.

## AGRADECIMIENTOS

---

Los autores agradecen a la técnico A. Burian por la realización de las limpiezas químicas y los ataques de borde, a la Lic. M. García por la revisión del manuscrito, así como a todos aquellos que de una u otra manera ayudaron a la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

---

- [1] Taylor, W. E. and N. Mardèsich  
Trans. ASME J. Sol. Energy Eng. USA, 102 p. 55 (1980)
- [2] Dubey, G.  
Solar Cells, 15 pp 1-25 (1985).
- [3] Check, G. C., R. P. Mertens, R. Van Overstraeten and L. Frison  
Transaction on Electron Devices, vol. ED-31 No. 5 pp  
602-609 (1984).
- [4] Nunoi, T., N. Nishimura, T. Nammori, H. Sawai and A. Suzuki  
J. J. Appl. Phys. Vol. 10, Suppl. 19-2, pp 67-70 (1980).
- [5] Shroeder, H., G. Hass and R. E. Thun (Eds.)  
*Physics of Thin Films*. Academic Press New York, 5, (1968), 87.
- [6] Gribov, B. G., B. I. Kozyrkin en *Deposición de Capas y Recubrimientos Mediante la Descomposición de Compuestos Metalorgánicos*, Edit. Ciencias, Moscú (1981), pp 275-279.
- [7] Lin, H. C., D.P. Spitenhouse and Y. W. Hsuch  
Proc. 13 th. Conf. Photovoltaic Specialists, IEE, New York, pp  
593-596 (1978).

- [8] Mattox, D. M.  
Thin Solid Films, Vol, 18 p 109 (1980).
- [9] Martel, A.  
Poster presentado en el X Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido. La Habana, Dic. 1987.
- [10] Ashok, B.  
Solar Cells, Vol. 14, pp 61-68 (1985).
- [11] Frisson, L., Ph. Lauwers, R. Mertens, R. Van Overstraten and R. Govarest  
Electrocomponent Science and Thechnology Vol. 7, pp 107-117 (1980).
- [12] Michel, J., H. Baudry, D. Diguët and G. David  
3 rd E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 27-31 October 1980 pp 679-683.
- [13] Martel, A. A., S. M. Aguilera, N. N. Safronova and M. L. García  
Cryst. Res. Thechnol. Vol. 20 (9), pp 1261-1269 (1985).
- [14] Famery, K., P. Withey, P. E. Russel, G. Check, R. Mertens and R. Van Overstraten  
16 th Photovoltaic Specialists Conference, Sep/Oct. 1982, San Diego, Ca. USA.
- [15] García, M., A. Martel, P. Rodríguez y S. Aguilera  
Física y Tecnología de Semiconductores No. 3, México (1984).

NOTA: Trabajo presentado en el X SLAFES (Diciembre de 1987)

Recibido: 17 de mayo de 1988.