



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Departament d'Enginyeria Electrònica

***Desarrollo de tecnologías de baja temperatura
para la fabricación de células solares de
heterounión de silicio***

Tesi doctoral presentada per a l'obtenció del
títol de Doctor per la Universitat Politècnica
de Catalunya, dins el Programa de Doctorat
en Enginyeria Electrònica

Anna Belen Morales Vilches

Director: *Cristóbal Voz Sanchez*

Julio 2015

Índice

| | |
|--|------|
| Resumen | v |
| Abreviaciones | ix |
| Agradecimientos | xiii |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. La energía solar fotovoltaica | 2 |
| 1.2. Principios de funcionamiento de las células solares fotovoltaicas | 5 |
| 1.3. Células solares basadas en silicio cristalino | 8 |
| 1.3.1. Recombinación en silicio cristalino | 10 |
| 1.3.1.1. Recombinación en volumen | 10 |
| 1.3.1.2. Recombinación en superficie | 12 |
| 1.3.2. Importancia de la pasivación superficial | 13 |
| 1.4. Células solares de heterounión de silicio | 14 |
| 1.4.1. Estado del arte en heterounión | 16 |
| 1.4.2. Nuestra propuesta | 18 |
| Referencias | 19 |
| 2. Tecnología de fabricación | 25 |
| 2.1. Limpieza de sustratos | 25 |
| 2.2. Texturización del silicio cristalino | 26 |
| 2.3. Emisor de heterounión | 27 |
| 2.3.1. Depósito de silicio-carbono amorfo por PECVD | 29 |
| 2.4. El electrodo frontal | 30 |
| 2.4.1. Depósito del TCO por Sputtering | 30 |
| 2.4.2. Definición de área activa (dry-etching) | 31 |
| 2.4.3. Contacto metálico | 32 |
| 2.5. El electrodo posterior | 34 |
| 2.5.1. Estructuras de pasivación posterior | 35 |
| 2.5.2. Formación de contactos puntuales por Laser-Firing | 36 |
| Referencias | 38 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3. | Caracterización de estructuras y dispositivos..... | 41 |
| 3.1. | Medida del tiempo de vida por transitorios de foto-conductancia..... | 41 |
| 3.2. | Interpretación de medidas de tiempo de vida..... | 43 |
| 3.3. | Caracterización de estructuras de contactos puntuales..... | 45 |
| 3.3.1. | Medidas eléctricas para el cálculo de la resistencia de contacto..... | 45 |
| 3.3.2. | Velocidad de recombinación superficial en estructuras con láser -firing..... | 46 |
| 3.4. | Caracterización de dispositivos completos..... | 47 |
| 3.4.1. | Medida de las características corriente-tensión (oscuridad/AM1.5)..... | 47 |
| 3.4.2. | Técnica de Suns-VOC..... | 50 |
| 3.4.3. | Eficiencia cuántica de las células solares y longitud de difusión..... | 52 |
| | Referencias..... | 54 |
| 4. | Desarrollo del emisor de heterounión..... | 57 |
| 4.1. | Optimización de las capas de a-SiCx:H..... | 57 |
| 4.1.1. | Caracterización del material en capas de a-SiCx:H intrínseco..... | 58 |
| 4.1.2. | Optimización del dopado de la capa n..... | 60 |
| 4.1.3. | Optimización del grosor de la capa n en sustratos pulidos..... | 64 |
| 4.1.4. | Optimización de la capa n para sustratos texturizados..... | 66 |
| 4.1.5. | Degradación del emisor en función de la temperatura..... | 67 |
| 4.2. | Optimización del TCO frontal..... | 68 |
| 4.2.1. | Condiciones del proceso de sputtering..... | 69 |
| 4.2.2. | Tratamientos térmicos de recuperación tras los procesos de Sputtering..... | 71 |
| | Referencias..... | 75 |
| 5. | Desarrollo del electrodo posterior..... | 77 |
| 5.1. | Optimización de la estructura de pasivación posterior de a-SiCx:H..... | 75 |
| 5.1.1. | Análisis estructural de las capas de a-SiCx:H..... | 80 |
| 5.1.2. | Contacto puntual por láser-firing para la bicapa de a-SiCx:H..... | 82 |
| 5.2. | Optimización de la estructura de pasivación con Alúmina..... | 90 |
| 5.2.1. | Estructura bicapa con Al ₂ O ₃ /a-SiCx:H..... | 91 |
| 5.2.2. | Estrategia de laser-firing antes de metalización..... | 92 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.3. | Degradación durante el proceso láser..... | 93 |
| | Referencias..... | 97 |
| 6. | Optimización de células solares..... | 99 |
| 6.1. | Importancia de la pasivación posterior..... | 99 |
| 6.2. | Sustrato pulido y sustrato texturizado..... | 102 |
| 6.3. | Tratamiento térmico sobre el TCO..... | 104 |
| 6.4. | Variación de la distancia entre contactos puntuales..... | 106 |
| 6.5. | Al evaporado y Al foil con láser IR..... | 108 |
| 6.6. | Variación de la longitud de onda de la fuente láser en el proceso LFC..... | 113 |
| 6.7. | Comparación de las dos estructuras de pasivación posterior..... | 117 |
| | Referencias..... | 120 |
| 7. | Conclusiones..... | 123 |

Resumen

El desarrollo de la tecnología fotovoltaica de silicio cristalino ha llegado al punto en que la mejora de los dispositivos pasa, no tanto por un aumento de la eficiencia, como por la reducción del coste de fabricación. En este tipo de células solares fotovoltaicas el coste más importante se debe al propio sustrato de silicio cristalino. De manera que una reducción en el grosor de la oblea se reflejaría directamente en costes de producción más bajos, al disminuir la cantidad de material utilizado como sustrato. No obstante, al reducir el grosor de las obleas aparecen simultáneamente varios problemas que dificultan la fabricación de buenas células solares. La tecnología de alta temperatura utilizada para la difusión de las uniones p-n en las células solares de silicio tradicionales presenta serios inconvenientes. Los ciclos de alta temperatura pueden causar curvaturas, típicamente al realizar el contacto posterior de aluminio, que pueden acabar en roturas de los dispositivos. Otro problema muy importante son las pérdidas de eficiencia asociadas a la recombinación superficial, puesto que conforme se reduce el grosor de los sustratos esta recombinación se hace mucho más relevante. Por estos motivos la tecnología de células solares de heterounión aparece como una alternativa muy interesante para el futuro de la industria fotovoltaica basada en obleas de silicio cristalino.

Las células solares fotovoltaicas de heterounión de silicio se basan en una estructura de uniones p-n formadas por un sustrato de silicio cristalino y capas de silicio amorfo hidrogenado dopado. Entre la capa dopada y la oblea de silicio se deposita habitualmente una capa muy delgada de silicio amorfo intrínseco, que tiene la función de mejorar la interfaz para reducir la recombinación superficial. Esta estructura fue propuesta originalmente por Sanyo con el nombre de HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer). El proceso de depósito de las capas de silicio amorfo se realiza a baja temperatura, reduciéndose el estrés térmico que sufren los sustratos y permitiendo el uso de obleas más delgadas sin riesgo de curvatura o rotura.

En el grupo de investigación en Micro y Nanotecnología (MNT) del Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) se lleva casi 10 años trabajando en el desarrollo de células solares de heterounión. Previamente a esta tesis, las capas de silicio amorfo se habían depositado por la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor asistido por Filamento Caliente (HWCVD-Hot Wire Chemical Vapor Deposition). En colaboración con el Grupo de

Energía Solar de la Universidad de Barcelona, que dispone del equipo de depósito por HWCVD, se habían obtenido células solares de heterounión sobre oblea tipo p con una eficiencia del 15.4%.

En este trabajo se ha optimizado la tecnología de heterounión de silicio utilizando la técnica de Depósito Químico en Fase Vapor asistido por Plasma de Radiofrecuencia (PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este equipo, utilizado para el depósito de las capas de silicio amorfo, está instalado en las instalaciones de Sala Blanca de la UPC. De forma original en dispositivos de heterounión, se ha implementado una estructura de contactos puntuales de aluminio en la superficie posterior. Esta alternativa permite extraer la corriente eléctrica de la célula solar, manteniendo a la vez una baja velocidad de recombinación superficial. Utilizando capas de pasivación intrínsecas o dieléctricas, esta estructura de célula solar sólo necesita una capa dopada en la cara del emisor. Este factor puede ser de interés industrial puesto que, entre otras ventajas, simplifica el desarrollo de la tecnología en equipos PECVD monocámara. La difusión de los contactos puntuales de aluminio se realiza con un proceso láser (LFC-laser fired contacts), de gran potencial para su aplicación a gran escala.

A lo largo del desarrollo de esta tesis se han estudiado las propiedades de los distintos materiales que se utilizan tanto en el emisor como en la cara posterior de los dispositivos. Se ha analizado con detalle el efecto de la temperatura, tanto durante el depósito como en tratamientos posteriores, en las propiedades de las capas intrínsecas y dopadas de silicio amorfo. Asimismo, también se ha optimizado el grosor de las diferentes capas para fabricar dispositivos sobre sustratos tanto pulidos como texturizados. En las capas de a-Si:H dopadas n se ha estudiado la variación en la conductividad del material y en la calidad del emisor para escoger el nivel óptimo de dopado. En las capas de a-Si_xC_{1-x}:H se ha optimizado el contenido de carbono y la temperatura de depósito para obtener una buena pasivación superficial. Además, para conseguir también una buena reflexión interna en el infrarrojo, se diseñó una estructura bicapa formada por una capa pasivante y un reflector posterior con distintos grosores y contenidos de carbono.

Todos los estudios se han realizado en obleas de silicio cristalino tipo p de alta calidad (FZ-float zone). Algunos estudios se han desarrollado de forma paralela en obleas de dos resistividades distintas, para determinar la influencia del dopado de base en el rendimiento de las células solares. Se han considerado sustratos pulidos y texturizados, tanto en el estudio de los diferentes procesos como para la fabricación de células solares completas.

Como electrodo frontal se ha usado una capa de óxido conductor transparente (TCO), que reduce la resistencia cuadro del emisor a la vez que actúa como capa antirreflejo. En nuestro caso, el TCO escogido es el óxido de indio dopado con estaño (ITO-Indium Tin Oxide), que se ha depositado mediante la técnica de Sputtering. Las condiciones de depósito de esta capa se han optimizado para obtener un material transparente de muy baja resistividad. Por otra parte, se advirtió una importante

degradación en el tiempo de vida de los precursores después del depósito de ITO. Este efecto puede atribuirse a la degradación de la pasivación superficial que causa la radiación y el bombardeo iónico del plasma durante el proceso de Sputtering. Con el fin de poder revertir esta degradación se investigaron una serie de tratamientos térmicos, identificándose el que permitía recuperar completamente la calidad inicial del emisor. Asimismo, se investigaron los cambios estructurales en las capas de ITO por efecto de estos tratamientos. En medidas de difracción de rayos X se observaron evidencias de recristalización en las capas de ITO, que podrían resultar en electrodos algo más transparentes y conductores.

En referencia a la estructura del contacto trasero, primero se optimizó la estructura bicapa pasivante y reflector posterior. Se desarrollaron dos estructuras alternativas: una de a-SiC_x:H con dos concentraciones de carbono diferentes y otra que combina alúmina y a-SiC_x:H. Se realizaron medidas de tiempo de vida efectivo en precursores con las distintas estructuras, obteniéndose una pasivación excelente en ambos casos ($\tau_{eff} \sim 1\text{ms}$, $S_{eff} \sim 10\text{ cm/s}$).

En cuanto a los contactos puntuales fabricados mediante el proceso láser se han estudiado distintas alternativas de optimización. Una primera variación es la fuente de aluminio para formar los contactos: una capa evaporada en vacío o papel de aluminio adherido mecánicamente a la superficie. También se ha investigado la influencia de la longitud de onda del láser utilizado para fabricar los contactos: infrarrojo en la UPC, visible y ultravioleta en colaboración con el Centro Láser de la UPM. Por último, se ha optimizado el proceso láser para el caso de incorporar una capa pasivante de alúmina. En esta estructura los contactos puntuales pueden realizarse antes del paso de metalización, factor que permite utilizar una potencia menor preservando así la pasivación superficial. En todas estas propuestas, el proceso láser se ha optimizado teniendo en cuenta la calidad del contacto eléctrico y también la recombinación en la superficie posterior.

A lo largo de todo el trabajo se presentan evidencias de la importancia de la pasivación superficial para conseguir buenas células solares de heterounión. La metodología utilizada permite comparar el tiempo de vida medido en precursores por QSSPC con el de los dispositivos acabados, calculado a partir de las curvas QSSV_{OC}. Esta posibilidad es de gran utilidad para analizar la degradación de la pasivación superficial durante los diferentes pasos del proceso de fabricación. Como conclusión final, la tecnología de baja temperatura (<300 °C) desarrollada en esta tesis nos ha permitido fabricar células solares de heterounión con eficiencias superiores al 18%. Es especialmente remarcable la tensión en circuito abierto, que alcanzando los 690 mV es de los valores más altos referenciados para este tipo de estructuras sobre oblea tipo p.

Abreviaciones

| | |
|-------------------------|---|
| Al_2O_3 | Alúmina |
| Al-BSF | Difusión de aluminio trasera (Aluminum Back Surface Field) |
| ALD | Atomic Layer Deposition |
| a-Si | Silicio amorfo |
| a-Si:H | Silicio amorfo hidrogenado |
| a-SiC _x :H | Carburo de silicio amorfo hidrogenado |
| AZO | Óxido de zinc dopado con aluminio |
| BRC | Back Reflecting Coating |
| CH ₄ | Metano |
| c-Si | Silicio cristalino |
| E_g | Energía de la banda prohibida (gap) |
| EQE | Eficiencia cuántica externa |
| f_c | Fracción de área contactada |
| FF | factor de forma (fill factor) |
| FTIR | Espectroscopia de transformada de fourier en infrarrojo (Fourier transform infrared spectroscopy) |
| FV | Fotovoltaico |
| η | eficiencia de conversión fotovoltaica |
| HF | Ácido fluorídrico |
| HIT | Heterounión con capa intrínseca (heterojunction with intrinsic thin layer) |
| Impl- V_{oc} | Tensión en circuito abierto calculada implícitamente |

| | |
|--------------------|--|
| IQE | Eficiencia cuántica interna |
| IR | infrarrojo |
| ITO | Indio dopado con estaño (Indium Tin Oxide) |
| J_{sc} | Corriente en corto circuito |
| L_{eff} | Longitud efectiva de difusión |
| LFC | Tecnología de contacto láser (laser firing contact) |
| MNT | Grupo de micro y nano tecnología |
| PAS | Capa pasivante |
| PCD | Decaimiento de fotoconductancia (Photoconductance Decay) |
| PDS | Photothermal Deflection Spectrometry |
| PECVD | Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition |
| PH ₃ | Fosfina |
| PVD | Physical Vapor Deposition |
| QSSPC | Fotoconductancia cuasi estática (Quasi-Steady State Photoconductance) |
| QSSV _{oc} | Medida de Voc mediante un transitorio cuasi estático (Quasi Steady State Voc measurements) |
| RCA | Radio Corporation of America |
| RF | Radio frecuencia |
| S_{eff} | Velocidad de recombinación efectiva de portadores minoritarios |
| SEM | Microscopio de escaneo de electrones (scanning electron microscopy) |
| SHJ | Heterounión de silicio |
| SiH ₄ | Silano |
| SRH | Recombinación Shockley-Read-Hall |
| TCO | Óxido conductor transparente |
| τ_{eff} | Tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios |
| TEM | Microscopio de transmisión de electrones (transmission electron microscopy) |

| | |
|----------|---|
| UV | ultra violeta |
| VIS | visible |
| V_{oc} | Tensión en circuito abierto |
| XDS | Difracción de rayos X |
| XPS | Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray Photoconductance Spectroscopy) |

Agradecimientos

Quisiera dedicar la finalización de esta Tesis Doctoral a todas aquellas personas que me han apoyado a lo largo de este camino y sin las cuales no la hubiese podido finalizar.

En primer lugar me gustaría agradecer a Ramón Alcubilla la posibilidad que me ha brindado, al haber sacado financiación de debajo de las piedras para poder realizar gran parte de esta tesis.

También me gustaría agradecer el apoyo de Cristóbal Voz en la dirección y supervisión de este trabajo.

Tampoco me puedo olvidar de los profesores del grupo, Isidro, Pablo, Kim, Sandra, Albert y Moisés que me han ayudado siempre que lo he necesitado.

A Mónica y Gema, muchas gracias por ser mi apoyo moral en los malos momentos en los que no salían las cosas, o en los momentos de estrés en los que se tenía que hacer demasiado en demasiado poco tiempo. Por los cafés compartidos y por supuesto las cervezas.

A los técnicos de la sala, Miguel y Xavi, porque sin vuestro trabajo diario en la sala no se podría trabajar y mucho menos sacar resultados.

Y como no a los doctorandos de dentro y fuera de la sala blanca, Guillermo, Eric, Sergi, Teresa, Arnau y Gerard, todos habéis estado por ahí aportando vuestro granito de arena.

Este trabajo se ha desarrollado gracias a la financiación parcial de fondos de los siguientes proyectos "Nanophotonics for Energy Efficiency (N4E)" Ref: FP7-248855, INNDISOL Ref: IPT-420000-2010-6 y AMIC Ref: ENE2010-21384-C04-04.

Por supuesto, fuera del ambiente estrictamente relacionado con el trabajo de tesis hay un montón de gente a la que me gustaría dar las gracias por compartir conmigo estos años.

A les nenes de Sabadell, mooooltes gràcies per estar sempre allà per qualsevol cosa i per compartir-ho tot. A Manu, Jordi, Pepe, Carme, Miquel, Lucaz... porque sois lo mejor para desconectar del trabajo. A tots i cada un dels frikifísics, perquè ja fa mitja vida que anem junts i sense vosaltres res seria el mateix.

Y sobre todo y sobre todas las cosas a mi familia, porque sin el apoyo incondicional de mis padres y mi hermano no hubiese podido llegar hasta aquí. Y al resto de la Vilche' House también les debo un montón, en especial a mi abuela, que aunque no entiende muy bien lo que hago siempre se interesa por ello.

Por último y más importante tengo que darle las gracias a Alberto porque sin tus ánimos, comprensión y soporte, sobretudo en la espera final, no hubiese llegado hasta aquí.

1. Introducción

Energéticamente la población mundial tiene una gran dependencia de los combustibles fósiles, un recurso muy contaminante, limitado y cada vez más caro. Los problemas medioambientales, junto a una demanda energética mundial cada vez mayor, son los principales motivos para el desarrollo de tecnologías alternativas. Entre ellas, la energía solar destaca por ser un recurso muy abundante, limpio e inagotable. La energía del sol que en un año cae sobre tierra firme es aproximadamente 1.5×10^{17} kWh, una cantidad mucho mayor que el actual consumo energético mundial.

Desde que por los años 40 se fabricó en los laboratorios Bell de New Jersey la primera célula solar con un 1% de eficiencia [1], se ha ido desarrollando una tecnología cada vez más potente y capaz de competir en el mercado eléctrico. Esta competitividad se ha ganado mediante una reducción en los costes de producción y un aumento en la escala de manufacturación, a la vez que se mejoraba la eficiencia de los dispositivos.

En la última década, la tecnología fotovoltaica ha demostrado tener el potencial para ser una fuente energética con gran potencia de generación, manteniendo un crecimiento fuerte y continuado, incluso en tiempos de crisis económica como el actual. Se espera que este crecimiento continúe muchos años debido a las ventajas competitivas de la industria fotovoltaica. A finales de 2009 la capacidad instalada acumulada estaba cerca de 23 GW, en 2010 esta capacidad había aumentado a 40 GW, y en 2011 se llegó a más de 69 GW de capacidad instalada, produciendo 85 TWh de electricidad anual [2]. La industria fotovoltaica ha estado creciendo explosivamente durante la última década, con un porcentaje de crecimiento del 30% [3]. Debido a esta trayectoria y a las posibles mejoras en la tecnología fotovoltaica, aún se puede esperar un crecimiento importante en la capacidad instalada en los próximos años.

En éste capítulo se verá una breve descripción general de la tecnología fotovoltaica, comentando sus principios básicos de funcionamiento, los tipos de dispositivos fotovoltaicos existentes y su evolución tecnológica desde que se descubrió el efecto fotovoltaico hasta la actualidad. Posteriormente se profundizará en la descripción de la tecnología de las células solares fotovoltaicas de heterounión de silicio (SHJ), y los motivos por los que éstas son objeto de trabajo en ésta tesis.

1.1. La energía solar fotovoltaica

El uso de la tecnología para aprovechar la energía solar se puede dividir en dos grandes grupos, la tecnología solar térmica y la solar fotovoltaica. En la térmica la fuente de energía que se aprovecha es el calor, que se transforma en energía eléctrica mediante turbinas de vapor. En esta transformación grandes cantidades de energía se pierden durante la conversión y no toda la energía calorífica es aprovechable. Esto ocurre incluso en sistemas mixtos, dónde el calor que no se puede transformar se usa directamente en calderas para calentar agua corriente sanitaria.

La conversión fotovoltaica de la energía solar es una de las formas más evolucionadas para aprovechar este recurso energético. Se trata de la conversión directa de la energía de la luz solar en energía eléctrica mediante unos dispositivos semiconductores llamados células solares, sin pasos intermedios de transformación donde pueda haber pérdidas energéticas. Así se aprovecha de forma eficiente el efecto fotovoltaico (FV), que consiste en la aparición de una diferencia de potencial en el dispositivo cuando éste está iluminado, y que es la base para la conversión de la energía de la luz en electricidad. Todas las estructuras de célula solar fotovoltaica necesitan un material semiconductor. Los fotones absorbidos de mayor energía que la banda prohibida o gap del semiconductor (E_{Gap}) pueden emplearse en la generación de pares electrón-hueco de portadores libres. Los pares fotogenerados que sean eficientemente separados y colectados en los terminales de la célula solar darán lugar a una corriente eléctrica circulando a través del circuito externo. Los principios de operación de las células solares fotovoltaicas se describen en detalle en la literatura [4],[5]. En la siguiente figura se muestra la dependencia de la eficiencia de conversión fotovoltaica en función de la E_{Gap} del semiconductor, calculada para el límite del cuerpo negro y con los espectros de radiación solar AM1.5 y AM0 [6].

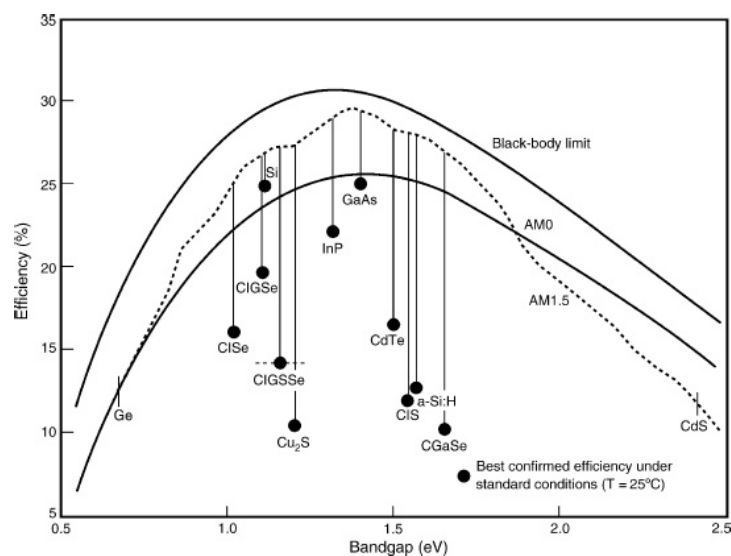


Figura 1-1: Eficiencia de las células solares FV en función de la E_{Gap} del semiconductor [6].

El indudable interés práctico de esta tecnología quedó demostrado desde el primer momento, al convertirse en un método casi insustituible para la provisión energética de los satélites y otros usos espaciales dónde la energía eléctrica es tan imprescindible cómo difícil de obtener por algún otro medio. El primer uso práctico de células solares (de silicio) fue en 1958, para la alimentación del instrumental en el satélite Vanguard I [7]. Pero no fue hasta los años 70 cuando la tecnología fotovoltaica se empezó a usar a gran escala para fines terrestres. El rápido incremento del precio de los combustibles fósiles, junto con las crecientes preocupaciones sobre su efecto medioambiental, fueron las causas principales por las cuales la evolución de la tecnología solar fotovoltaica recibió un gran impulso [8]–[10].

La eficiencia de conversión fotovoltaica para células solares de una sola unión tiene un límite teórico del 31% aproximadamente, para sistemas sin concentración de luz solar, debido al límite termodinámico de Shockley-Queisser [11]. Esto quiere decir que una célula solar ideal, funcionando bajo luz solar directa, convertiría aproximadamente el 30% de la energía de la radiación solar incidente en energía eléctrica. No obstante, en los dispositivos reales siempre existen diferentes mecanismos que reducen la eficiencia de conversión: pérdidas de carácter óptico, debido a las resistencias parásitas o a causa de la recombinación de los portadores de carga antes de ser colectados. Estas últimas pérdidas debidas a la recombinación pueden darse tanto en el volumen, como en las superficies o interfaces, así como en defectos y contornos de grano en el caso de materiales policristalinos.

En la figura 1-2 se muestra un esquema muy resumido con las principales tecnologías fotovoltaicas existentes, clasificadas atendiendo al material semiconductor utilizado para fabricar los dispositivos.

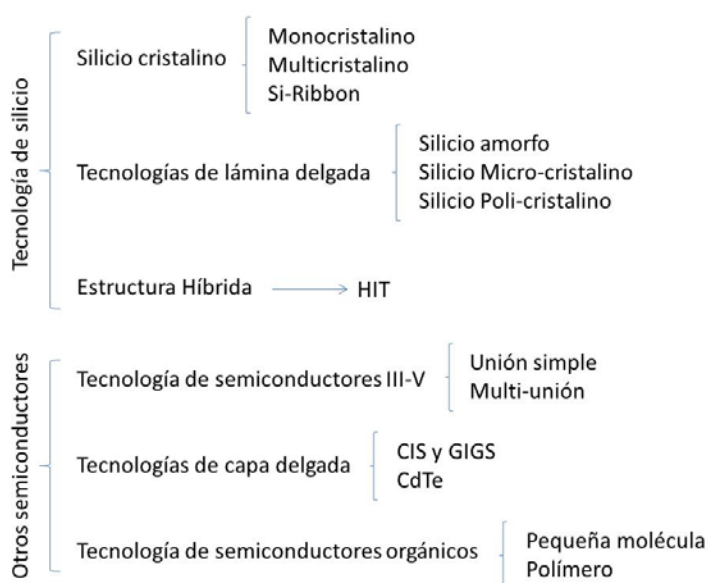


Figura 1-2: Esquema de las tecnologías fotovoltaicas existentes.

La primera generación de células solares es la tecnología basada en oblea de silicio monocristalino y poli-cristalino de grano grande, donde varios centenares de micras de silicio son necesarios para absorber la mayor parte de la luz incidente. Las células solares de una sola unión en obleas de silicio cristalino tienen un máximo teórico del 28% en la eficiencia de conversión fotovoltaica [12]. En el apartado 1.3 se explicará con más detalle este tipo de tecnología.

La segunda generación en la tecnología fotovoltaica es la basada en dispositivos de capa delgada. Con este tipo de células solares se intenta reducir los costes de fabricación al usar mucho menos material, ya que en este caso no se usan obleas para absorber la luz. Los semiconductores usados en este tipo de dispositivos son variados, desde el silicio en forma amorfa, micro o nanocristalina, hasta materiales compuestos relativamente complejos como el Teluro de Cadmio (CdTe) y las CIGS/CIS (cobre, indio, galio y selenio). En todas las tecnologías de capa delgada los dispositivos se fabrican sobre sustratos externos al dispositivo. Otro aspecto común es la utilización de capas de óxido conductor transparente (TCO) tanto para el electrodo frontal como formando parte del reflector posterior.

En referencia a la tecnología de silicio amorfo, uno de sus principales inconvenientes es la degradación de las células solares durante su exposición a la luz. Aunque inicialmente la eficiencia en laboratorio de estos dispositivos pueda alcanzar el 12%, en los módulos comerciales expuestos a la radiación solar durante unos meses la eficiencia se degrada hasta el 5%-6%. Esta inestabilidad es conocida con el nombre de efecto Staebler-Wronsky [13]. Las otras tecnologías incluidas en la segunda generación también presentan sus inconvenientes, como la toxicidad del cadmio y el galio, o la escasez del telurio y el indio.

La tecnología fotovoltaica también puede ser más competitiva si se logra aumentar la eficiencia de conversión energética más allá del límite de Shockley-Queisser, manteniendo los costes de producción a un nivel razonable. Este concepto es la base de la tecnología solar fotovoltaica de tercera generación. Apilando múltiples células solares ordenadas de acuerdo al E_{Gap} de sus capas activas, con la célula de mayor E_{Gap} encima, la eficiencia de conversión fotovoltaica puede incrementarse debido a un mejor aprovechamiento del espectro solar. El límite teórico en este tipo de células apiladas, en el caso de tener un número ilimitado de uniones, está sobre el 67% en el caso de sistemas sin concentración solar y el 86% en caso de sistemas con concentración solar máxima [14]. Considerando límites prácticos de cara a la tecnología, el número de subcélulas está entre tres y cinco. Actualmente el dispositivo con mayor eficiencia reportado es de unión triple, utilizando semiconductores compuestos de la familia III-V por su especial conveniencia para realizar ajustes en el valor del E_{gap} [15].

Otros materiales usados mucho más recientemente para hacer células solares fotovoltaicas son los semiconductores orgánicos, en forma de polímero o pequeña molécula. Este tipo de materiales se

comportan como semiconductores tipo p o n dependiendo del material, de manera que combinándolos se pueden formar uniones que permitirán generar energía por el efecto fotovoltaico.

En la figura 1-3 se muestra la evolución a lo largo del tiempo de las mejores eficiencias a nivel de laboratorio para las diferentes tecnologías fotovoltaicas.

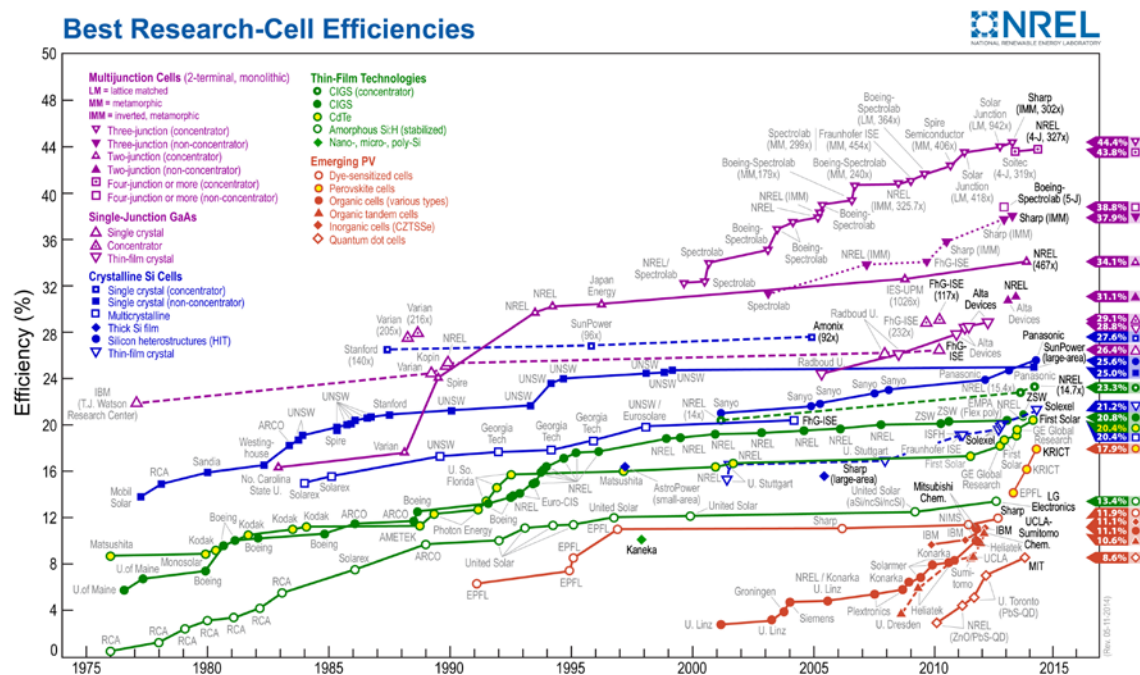


Figura 1-3: Evolución de la eficiencia en las mejores células solares FV a nivel de laboratorio. Fuente: NREL, 2014.

1.2. Principios de funcionamiento de las células solares fotovoltaicas

Fundamentalmente una célula solar fotovoltaica consiste en una unión rectificadora fabricada con materiales semiconductores, en los cuales se absorbe la luz dando lugar a la generación de pares electrón-hueco. El dispositivo debe incluir contactos selectivos que de alguna manera favorezcan la colección de huecos (bloqueando los electrones) a un lado (ánodo) y viceversa en el lado contrario (cátodo). Los principios de funcionamiento de las células solares fotovoltaicas han sido ampliamente tratados con anterioridad en la bibliografía [4], [5], [16], con lo cual aquí sólo explicaremos brevemente los principios básicos más importantes.

El material semiconductor debe ser capaz de absorber buena parte de la radiación solar. Cuando un fotón es absorbido se genera un par de portadores electrón-hueco, que si pueden ser colectados antes de recombinar darán lugar a una fotocorriente. En la figura 1-4 se muestra un esquema de la

estructura de una célula solar fotovoltaica típica, basada en una unión p-n semiconductor que da el comportamiento rectificador. A modo de ejemplo la base podría ser un semiconductor tipo p y el emisor, mucho más delgado, sería una zona n difundida. El contacto metálico frontal, en forma de rejilla para permitir el paso de la luz, debe ser optimizado de acuerdo a la resistencia cuadro del emisor. Para tener mejores eficiencias de conversión fotovoltaica también es importante reducir las pérdidas debido a la reflexión de la luz incidente. Con este fin la estructura de los dispositivos también incluye capas antirreflejo (ARC, antireflection coating) y superficies texturizadas, como se describirá con más detalle en el capítulo 2 de esta tesis.

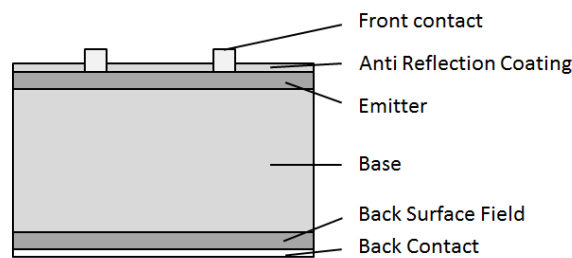


Figura 1-4: Estructura esquemática de una célula solar FV [10].

El comportamiento eléctrico de la unión p-n se puede describir con la ecuación del diodo (ecuación 1.1), que da una expresión para la densidad de corriente que circula por la unión (de la zona p hacia la n) en función de la tensión aplicada. En la ecuación 1.1, correspondiente a un diodo ideal, J_0 es la densidad de corriente de saturación, q es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin. En una célula solar, la iluminación da lugar a una corriente fotogenerada J_L que circula en sentido contrario a la corriente en oscuridad (desde la zona n hacia la zona p). En muchos casos, con muy buena aproximación, esta corriente puede considerarse simplemente superpuesta a la corriente en oscuridad.

$$J = J_0 \left(e^{(qV/kT)} - 1 \right) - J_L \quad (1.1)$$

En el caso concreto de medir la tensión en circuito abierto (V_{OC}), de la ecuación anterior haciendo $J=0$ se obtiene la siguiente expresión:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (1.2)$$

donde se aprecia claramente la importancia de minimizar el valor de J_0 para obtener un mayor valor de V_{OC} . La densidad de corriente de saturación tiene las contribuciones correspondientes al emisor y a la base (ecuación 1.3),

$$J_0 = J_{0e} + J_{0b} \quad (1.3)$$

Más adelante en esta tesis se discutirá como pueden reducirse ambas componentes para conseguir una baja densidad de corriente de saturación y, consecuentemente, una mayor tensión en circuito abierto.

La descripción de los dispositivos reales a menudo requiere también de resistencias parásitas en serie y paralelo. Así, en la figura 1-5 se muestra el circuito equivalente más típico para describir el comportamiento de las células solares. La fuente de corriente conectada en paralelo al diodo da cuenta de la corriente fotogenerada J_L debida a la radiación solar. La resistencia serie (R_S) tiene que ver con las pérdidas óhmicas en los electrodos, mientras que la resistencia paralelo (R_P) se debe a corrientes de fuga que puedan circular a través del dispositivo.

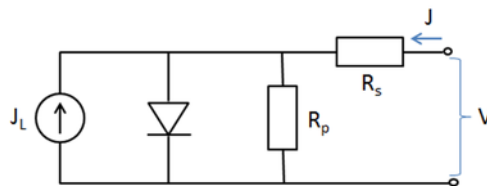


Figura 1-5: Circuito equivalente de una célula solar con resistencias.

Con la introducción de estas resistencias la ecuación 1 se ve modificada de la siguiente manera:

$$J = J_0 \left(e^{(q(V-R_S J)/nkT)} - 1 \right) + \frac{V-R_S J}{R_p} - J_L \quad (1.4)$$

donde también se ha introducido un factor de idealidad n para la ecuación del diodo, que da cuenta de la recombinación en la zona de carga de espacio de la unión semiconductor.

La iluminación natural varía en función de la situación geográfica, la hora del día o la estación, con lo cual es primordial establecer unas condiciones estándar para determinar la eficiencia de los dispositivos. Habitualmente se usan simuladores del espectro solar en el espacio (AM0, atmosfera cero) o bien sobre la superficie terrestre a latitudes medias con un coeficiente de masa de aire $1/\cos\theta = 1.5$ (AM1.5).

En la figura 1-6 se representa una curva típica de densidad de corriente-tensión (J-V) bajo iluminación AM1.5 y la correspondiente curva de densidad de potencia-tensión (P-V). Los parámetros eléctricos fundamentales que caracterizan el comportamiento de la célula solar también están indicados en la gráfica. Estos son la corriente en cortocircuito J_{sc} , la tensión en circuito abierto V_{oc} y el punto de máxima densidad de potencia eléctrica $P_{max}=J_{mp}V_{mp}$. Así mismo, puede definirse el factor de forma (FF, fill factor) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FF(\%) = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \times 100 \quad (1.5)$$

Finalmente, la eficiencia de conversión fotovoltaica (η) viene dada por el cociente entre la máxima densidad de potencia eléctrica que puede generar la célula solar y la densidad de potencia solar incidente P_S (1 kW/m² para el espectro estándar AM1.5 normalizado).

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_S} \times 100 \quad (1.6)$$

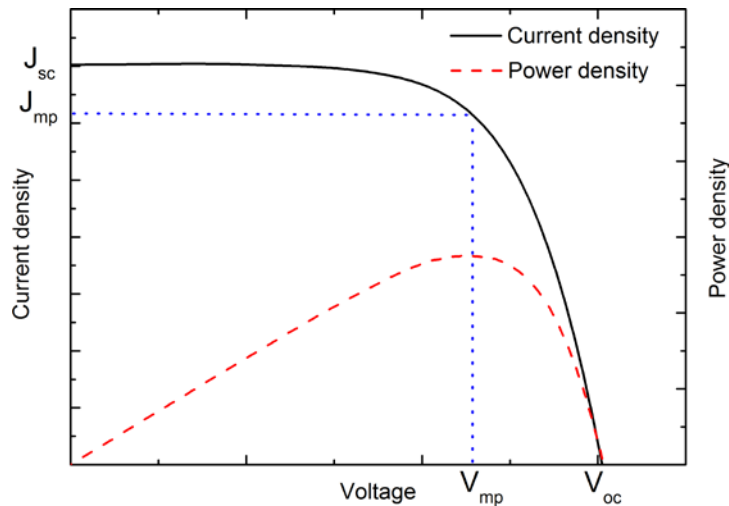


Figura 1-6: Característica J(V) de una célula solar fotovoltaica bajo iluminación estándar (AM1.5).

1.3. Células solares basadas en silicio cristalino

La tecnología fotovoltaica más usada es sin duda la basada en silicio cristalino (c-Si), tanto por ser un material abundante y relativamente barato, seguro por su no toxicidad, como por la amplia experiencia previa adquirida en la industria microelectrónica. De esta manera, se pueden aprovechar los procesos tecnológicos ya desarrollados y el conocimiento de las propiedades físicas del silicio para un nuevo uso en tecnología fotovoltaica. El precio de las obleas de silicio cristalino puede suponer prácticamente la mitad del coste de los módulos fotovoltaicos acabados. Por este motivo, la utilización de obleas más delgadas para reducir la cantidad de material y el incremento de la eficiencia son las líneas de desarrollo principales para hacer esta tecnología más competitiva. Con esta perspectiva, reducir el grosor de las obleas introduce problemas relacionados con roturas y deformaciones debido a las altas temperaturas empleadas en los habituales procesos de difusión. Por tanto, de cara al futuro se hace imprescindible el desarrollo de técnicas de fabricación a baja temperatura que eviten estos problemas, y es aquí donde la tecnología de capa delgada ofrece la solución en estructuras de heterounión. Otro factor a tener en cuenta se refiere a la calidad del material necesario para fabricar las células solares de silicio cristalino. La utilización de obleas más delgadas permite utilizar sustratos de menor calidad, pero

en cambio deberá tenerse mucho más cuidado con el estado de la superficie. Esta problemática se tratará ampliamente a lo largo de esta tesis al estudiar la recombinación superficial.

Las células solares de homounión de c-Si, llamadas de primera generación, se basan en una unión p-n realizada habitualmente sobre una oblea tipo p (dopada con Boro). El emisor se obtiene difundiendo fósforo térmicamente ($T \approx 850^\circ\text{C}$) hasta formar una región n de aproximadamente una micra de profundidad. El emisor debe optimizarse de acuerdo al electrodo frontal, que si se realiza mediante serigrafía requerirá una alta concentración de fósforo para obtener una baja resistencia de contacto. No obstante, cuanto más dopado sea el emisor más difícil resultará pasivar su superficie. Las células solares de alta eficiencia más actuales abordan este problema con una estructura de emisor en dos pasos (emisores selectivos), donde la difusión de fósforo tiene una mayor concentración sólo bajo la rejilla serigrafiada. La figura 1-7 muestra un esquema de este tipo de células solares de alta eficiencia fabricadas por BP Solar, donde además los contactos se han enterrado en surcos utilizando sofisticados procesos de fabricación [17]. En dispositivos de alta eficiencia será necesario tener en cuenta también otros detalles, como la capa antirreflejo y la texturización frontal que permite incrementar la cantidad de luz absorbida por la célula solar. Otro aspecto clave es la pasivación superficial que puede realizarse mediante capas de óxido de silicio crecidas térmicamente a muy alta temperatura (1000°C), o bien con alternativas de baja temperatura como el nitruro de silicio.

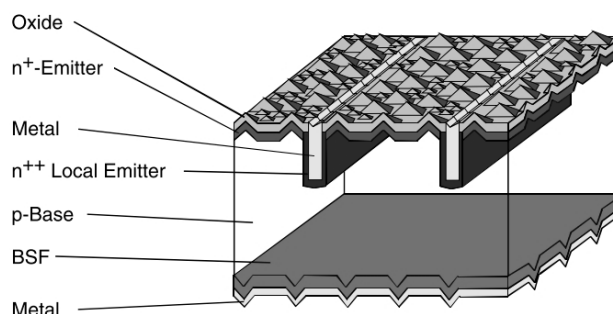


Figura 1-7: Célula solar FV de alta eficiencia de c-Si con rejilla metálica del contacto delantero enterrada, (Saturn) BP solar [18].

En la cara trasera de las células solares, la solución más habitual en la industria consiste en un contacto de aluminio. Éste se difunde creando un BSF (Back Surface Field) que permite disminuir la recombinación superficial mediante un efecto de pasivación por campo. Para crear el Al-BSF se parte de una pasta de aluminio recubriendo toda la superficie posterior que se somete a pasos térmicos por encima de 800°C para difundir el metal [19].

Tanto para la difusión del emisor de fósforo, como en la formación del Al-BSF, se requieren pasos de alta temperatura costosos energéticamente. Además resultan poco compatibles con las obleas cada vez más delgadas, que pueden quebrarse con facilidad debido al estrés térmico. Estos

motivos hacen de especial relevancia el desarrollo de tecnologías de baja temperatura para la pasivación y formación de heterouniones, como se detallará más adelante.

El record en eficiencia de conversión fotovoltaica para la tecnología de c-Si sin concentración solar es un 25%, como se puede ver en la figura 1-3, conseguido por Sun Power en células solares de gran área [20]. Actualmente, uno de los principales objetivos de trabajo en muchos laboratorios es la obtención de células solares sin electrodos en la cara frontal para eliminar las pérdidas debidas a la sombra de los contactos. En estas estructuras se utilizan contactos posteriores interdigitados (IBC, interdigitated back contacts) tanto para el emisor como para la base en la cara posterior de las células solares [21].

1.3.1.Recombinación en silicio cristalino

Como se ha comentado anteriormente, la eficiencia de las células solares puede verse reducida por múltiples factores. Entre ellos, las pérdidas por recombinación van ineludiblemente unidas a la utilización de semiconductores y disminuirlas será fundamental para conseguir altas eficiencias. En las células solares basadas en tecnología de silicio, la recombinación de los portadores fotogenerados es también un efecto tan común como no deseado. La velocidad con la que recombinan los portadores viene definida por la siguiente relación: $U = \Delta n / \tau$, donde $\Delta n = n - n_0$ es el exceso de portadores minoritarios y τ el tiempo de vida que caracteriza el proceso de recombinación [5].

Generalmente se discierne entre dos tipos de recombinación: la recombinación en volumen que dependerá de la calidad de las obleas, y la recombinación superficial que está directamente relacionada con la pasivación de las superficies.

1.3.1.1. Recombinación en volumen

En el volumen de la oblea hay tres procesos de recombinación que limitan el tiempo de vida en el volumen τ_b : la recombinación radiativa τ_{rad} , la recombinación Auger τ_{Auger} y la recombinación Shockley-Read-Hall τ_{SRH} .

- Recombinación radiativa:

El mecanismo de recombinación radiativa, el cual se puede expresar por la ecuación 1.7, consiste en la recombinación de un electrón de la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia emitiendo un fotón con aproximadamente la energía del E_{Gap} del material.

$$U_{rad} = \Delta n / \tau_{rad} \quad (1.7)$$

En semiconductores de gap indirecto como el silicio la probabilidad de que ocurra este mecanismo es mucho más baja que para el resto de recombinaciones. En la figura 1-8 se observa un esquema simplificado de este mecanismo de recombinación.

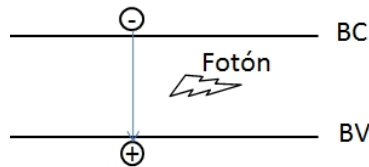


Figura 1-8: Mecanismo de recombinación radiativa.

- Recombinación Auger:

En el caso de la recombinación Auger, el exceso de energía del proceso de recombinación banda-banda se cede a un tercer portador. Como se aprecia en la figura 1-9 este proceso puede ser tanto para electrones como para huecos que ceden su energía al tercer portador. El ritmo de recombinación de los portadores en este mecanismo también cumple una relación del tipo:

$$U_{Auger} = \Delta n / \tau_{Auger} \quad (1.8)$$

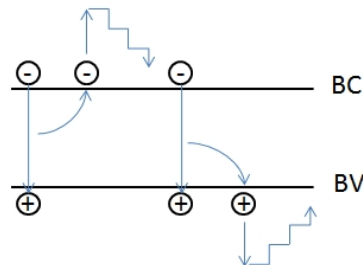


Figura 1-9: Mecanismo de recombinación Auger.

- Recombinación Shockley-Read-Hall, SRH (por defectos):

El último mecanismo de recombinación en volumen es el que ocurre por los defectos de la oblea y que fue reportado por primera vez por Shockley, Read y Hall [22], [23]. En este caso son las imperfecciones en el volumen de la oblea, como impurezas y defectos cristalográficos, las que actúan como centros de recombinación. En la figura 1-10 un esquema explica las cuatro posibles interacciones fundamentales entre los portadores y los defectos: (1) captura del electrón, (2) emisión de un electrón, (3) captura de un hueco y (4) emisión de un hueco. Finalmente, puede llegarse también a una relación del tipo:

$$U_{SRH} = \Delta n / \tau_{SRH} \quad (1.9)$$

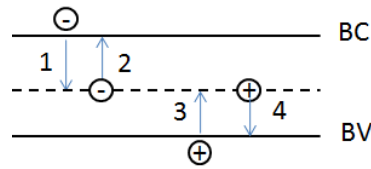


Figura 1-10: Mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall (por defectos).

Los dos primeros mecanismos de recombinación (radiativa y Auger) son intrínsecos al material y por lo tanto inevitables. Mientras que el tercero (SRH) está directamente relacionado con los defectos e impurezas en la red cristalina del semiconductor. Como se aprecia en la figura 1-11 a baja inyección es la recombinación SRH la que limita el tiempo de vida en volumen, mientras que para alta inyección éste pasa a estar limitado por la recombinación Auger.

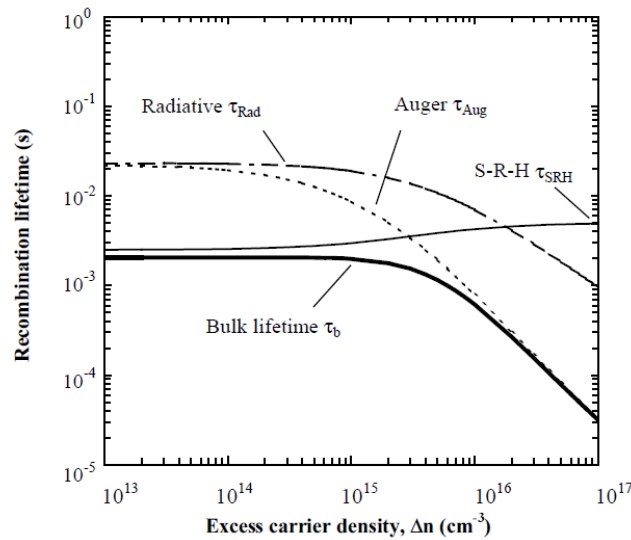


Figura 1-11: Tiempo de vida en volumen en función de los distintos mecanismos de recombinación [24].

1.3.1.2. Recombinación en superficie

En la superficie de la oblea de c-Si se produce un tipo de recombinación específico debido a que la red cristalina finaliza abruptamente. Los enlaces libres en la superficie son la principal causa de esta recombinación superficial, aunque pueden crearse también defectos adicionales durante la fabricación de los dispositivos (metales, impurezas residuales de los procesos fotolitográficos, etc.). Este tipo de recombinación se describe en términos de una velocidad de recombinación superficial efectiva S_{eff} :

$$U_{Superficie} = S_{eff} \cdot \Delta n \tag{1.10}$$

Estos cuatro mecanismos de recombinación ocurren simultáneamente en la muestra de silicio cristalino, dando lugar a una recombinación total que se puede estimar como la suma de todas ellas. El resultado es el tiempo de vida efectivo τ_{eff} [25] que viene dado por:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \left(\frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{rad}} \right) + 2 \frac{S_{eff}}{W} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + 2 \frac{S_{eff}}{W} \quad (1.11)$$

donde el factor 2 corresponde a las dos caras de la oblea. En obleas de buena calidad la recombinación en el volumen suele ser despreciable, de manera que el valor de τ_{eff} da una buena estimación de la velocidad de recombinación superficial:

$$S_{eff} \leq \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (1.12)$$

Si la muestra no fuese simétrica, se pueden diferenciar las correspondientes velocidades de recombinación superficial frontal y trasera:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{S_{front}}{W} + \frac{S_{back}}{W} \quad (1.13)$$

1.3.2.Importancia de la pasivación superficial

En las células solares de alta eficiencia, tan importante es aumentar la absorción del espectro solar para tener una alta generación de portadores, como conseguir una colección eficiente minimizando su pérdida por recombinación. En las células solares basadas en silicio cristalino, dada la buena calidad del sustrato, las pérdidas por recombinación suelen estar dominadas por la superficie. Para obtener una buena pasivación superficial hay dos métodos básicos: el primero consiste en la reducción de los enlaces libres y se basa en la saturación de los defectos de la interfaz (pasivación química), mientras que en el segundo se induce una curvatura de bandas para reducir la concentración de un tipo de portador en la superficie (pasivación por efecto de campo).

A medida que se reduce el grosor de las obleas de silicio el efecto de la recombinación superficial se hace cada vez más relevante. Para reducir este tipo de recombinación se suelen usar capas de materiales que sirven para pasivar la superficie. Muchos de estos materiales fueron inicialmente desarrollados para usos en tecnología de dispositivos microelectrónicos. El más conocido de estos materiales es el óxido térmico de silicio (SiO_2) [26]. No obstante, como ya se ha comentado, la alta temperatura utilizada en la oxidación del silicio no resulta muy adecuada para las obleas cada vez más delgadas. A continuación, se enumeran tres alternativas de materiales que permiten una buena pasivación y no requieren pasos de alta temperatura para su crecimiento.

El nitruro de silicio amorfo ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) se obtiene habitualmente mediante depósito químico en fase de vapor asistido por plasma de radiofrecuencia (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). En la industria fotovoltaica basada en c-Si, las capas de permiten obtener valores de velocidad de recombinación superficial comparables a los obtenidos con SiO_2 [27]. El mecanismo de pasivación del $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ es eminentemente por efecto de campo, debido a su importante carga fija positiva. Esto hace que funcione bastante bien sobre silicio tipo n, por ejemplo los emisores difundidos en obleas tipo p, donde se induce una acumulación de portadores mayoritarios en la superficie [28]. Por el contrario, la pasivación de zonas p muy dopadas suele ser más pobre al no conseguirse una inversión completa de la superficie.

El silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$), también depositado habitualmente mediante PECVD, permite pasivar muy bien la superficie del c-Si con ambos tipos de dopado. En este caso se tiene una pasivación química por la saturación de defectos en la interfaz entre la capa amorfa y el sustrato de c-Si. Se emplea sobretodo en células solares de heterounión de silicio y será uno de los principales materiales usados en los dispositivos desarrollados en esta tesis. El principal inconveniente de este material es su inestabilidad térmica a temperaturas superiores a los 450°C [29]. Como se mostrará en esta tesis, este problema puede solventarse mediante el desarrollo de procesos completos de fabricación a baja temperatura.

Y por último, el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) se ha demostrado como un excelente material pasivante en c-Si dopado tipo p [30] depositado habitualmente mediante equipos de depósito por capa atómica (ALD, *Atomic Layer Deposition*). El método de pasivación de la alúmina no es tanto por saturación de defectos superficiales sino por acumulación de carga fija negativa en la superficie. Este material también se ha utilizado ampliamente durante el desarrollo de esta tesis.

1.4. Células solares de heterounión de silicio

La tecnología de heterounión de silicio (SHJ, *silicon heterojunction*) es una solución muy atractiva para fabricar células solares a baja temperatura con buena pasivación superficial. En esta tecnología de célula solar la unión pn se obtiene depositando capas finas de silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) sobre la oblea de c-Si. Normalmente las capas de $a\text{-Si:H}$ se depositan por PECVD [31], aunque otras alternativas también han dado buenos resultados [32], [33]. Los emisores de heterounión tienen una resistencia cuadro demasiado elevada, por lo que su utilización práctica requiere el depósito de capas de óxido conductor transparente (TCO) que actúa al mismo tiempo de capa antirreflejo. El TCO más utilizado como electrodo frontal es el óxido de indio dopado con estaño (ITO), que se deposita típicamente por pulverización catódica

(Sputtering). Ajustando el espesor de la capa de ITO en torno a los 80 nm pueden conseguirse tanto buenas propiedades antirreflejo reduciéndose a la vez la resistencia cuadro por debajo de los $100 \Omega/\text{sq}$ [34], [35]. Un efecto importante a considerar para el TCO es la variación que puede inducir en la estructura de bandas de la heterounión dependiendo de su función de trabajo [36]. Para colectar la corriente generada sobre el TCO se deposita una rejilla metálica, normalmente de plata, que permite el paso de la luz a la vez que reduce la resistencia serie del dispositivo.

La aplicación de este concepto en ambas caras de la oblea da lugar a la que se conoce como célula solar de doble heterounión, que permite eliminar todos los pasos térmicos de difusión en el proceso de fabricación (emisor y BSF). En las células solares de doble heterounión la estructura de capas en la cara posterior es similar a la del emisor pero para el mismo dopado que la oblea. Los portadores se colectan en una capa metálica que puede cubrir toda el área posterior, aunque también se han implementado estructuras de rejilla posterior en células solares bifaciales. Igual que en la tecnología de homounión de c-Si, la superficie de la oblea se texturiza para disminuir las pérdidas ópticas por reflexión y favorecer una mayor absorción de la radiación incidente. En la figura 1-12 se muestra un esquema de la estructura de una célula solar de doble heterounión sobre un sustrato tipo n. Esta estructura fue desarrollada por primera vez con éxito relevante por Sanyo-Panasonic [37], [38].

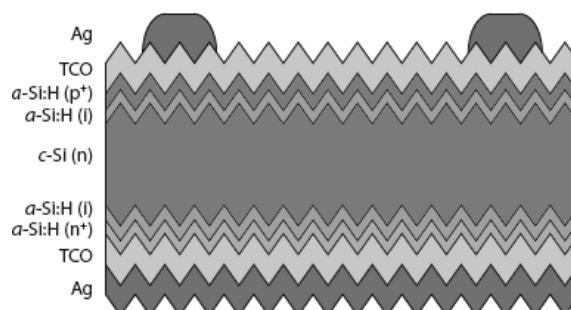


Figura 1-12: Esquema de una célula solar FV de SHJ (HIT), desarrollada por primera vez por Sanyo-Panasonic [39].

Las principales ventajas de la tecnología de SHJ frente a la tecnología de homounión son las siguientes:

- Buena pasivación de las superficies, tanto frontal como trasera.
- Todos los procesos de fabricación son a baja temperatura ($<300^{\circ}\text{C}$), con lo cual la fabricación de los dispositivos es menos costosa y no se dañan los sustratos por estrés térmico.
- Muy buena estabilidad de los dispositivos. No sufren la degradación típica de los dispositivos de silicio amorfo, efecto de Staebler-Wronsky [13].

- La disminución en la eficiencia de los dispositivos al aumentar la temperatura (coeficiente térmico) es mucho menor que en las células solares tradicionales.

1.4.1. Estado del arte en heterounión

El concepto de célula solar fotovoltaica de heterounión de silicio fue mencionado por primera vez por Fuhs en 1974 [40], como alternativa a las células solares fotovoltaicas de unión difundida. En 1983, Hamakawa y su grupo fabricaron la primera célula solar utilizando una heterounión de silicio sobre obleas de silicio policristalino [41], obteniendo una eficiencia de conversión fotovoltaica del 8%. A partir de entonces la unión entre el a-Si:H y la oblea de c-Si fue ampliamente estudiada debido al creciente interés en la fabricación de emisores a baja temperatura. Los primeros dispositivos de heterounión con estructura a-Si:H(p)/c-Si(n) obtuvieron eficiencias de conversión fotovoltaica del 12%, pero los valores de V_{oc} y FF de estos dispositivos eran bastante modestos comparados a las células solares tradicionales [42]. Un gran avance en este respecto fue la introducción de una capa muy delgada de a-Si:H intrínseco entre la oblea y la correspondiente capa dopada. Esta estructura propuesta por Sanyo como heterounión con capa delgada intrínseca (HIT, *Heterojunction with Intrinsic Thin layer*) [43] permite mejorar muy significativamente la pasivación de los dispositivos. En la estructura HIT la capa intrínseca intermedia es clave para reducir la densidad de estados en la interficie y disminuir la recombinación superficial. Esta mejor pasivación se traduce en una corriente de saturación más baja que permite alcanzar mayores tensiones de circuito abierto.

Desde ese momento y hasta la actualidad, Sanyo (ahora Panasonic) ha ido demostrando consecutivamente el potencial de esta tecnología con excelentes resultados. Actualmente Panasonic ya ha alcanzado una eficiencia del 24,7% en células solares de doble heterounión (bifaciales en oblea tipo n) [44]. El récord absoluto de eficiencia para células solares de silicio sin concentración también es de Panasonic, que ha reportado recientemente un 25,6% en dispositivos de 143,7 cm² fabricados sobre oblea n [45]. En este caso la estructura particular de la célula solar (IBC, *interdigitated-back-contact*) incorpora los contactos tanto de base como de emisor en la cara posterior. Así se evita cualquier pérdida por sombra, aumentando la corriente en cortocircuito y consecuentemente la eficiencia de conversión.

Los excelentes resultados alcanzados por Sanyo/Panasonic han motivado que una gran cantidad de grupos de investigación se interesen por la tecnología SHJ, desarrollándose una gran actividad de investigación paralela sobre esta tecnología. En la tabla 1-1 se muestran los cuatro mejores resultados reportados hasta la fecha en SHJ bifaciales en obleas tipo n y tipo p.

Tabla 1-1: Resumen de las especificaciones técnicas de las mejores células solares de heterounión de silicio bifaciales a nivel de laboratorio tanto en oblea tipo p como tipo n.

| Affiliation | Wafer type | Efficiency (%) | Voc (mV) | Jsc (mA·cm ⁻²) | FF (%) | A (cm ²) | Year |
|--------------------------|------------|----------------|----------|----------------------------|--------|----------------------|------|
| Panasonic, Japan | n | 24.7 | 750 | 39.5 | 83.2 | 101.8, Cz | 2013 |
| Kaneka, Japan | n | 22.7 | 729 | 38.5 | 79.1 | 220, Cz | 2011 |
| EPFL, Switzerland | p | 21.4 | 722 | 38.4 | 77.1 | 4, FZ | 2013 |
| NREL, USA | p | 19.3 | 678 | 36.2 | 78.6 | 0.9, FZ | 2010 |

Cómo ya se ha comentado anteriormente, el récord en oblea tipo n es de Panasonic, mientras que Kaneka ostenta el segundo mejor resultado con una eficiencia del 22.7% [46]. Algunos grupos más han conseguido alcanzar eficiencias por encima del 20% en células de heterounión, como el EPFL (École Polytechnique fédérale de Lausanne) en Suiza con un 21.8% [47] o el INES (Institut National de l'Énergie Solaire) en Francia con un 20.4% [48].

En obleas tipo p las eficiencias de conversión son algo más bajas, efecto que podría estar relacionado con una mayor discontinuidad en la banda de valencia para la heterounión. No obstante, sigue siendo muy interesante investigar en ellas debido a su mayor disponibilidad en la industria fotovoltaica. Los dos mejores resultados de célula de heterounión sobre oblea tipo p son el 21.4% obtenido por el EPFL en Suiza [49], seguido por el 19.3% del National Renewable Energy Laboratory (NREL) en Estados Unidos [50].

Todos los resultados recogidos en la Tabla 1-1 se refieren a células solares obtenidas en laboratorios de investigación o departamentos de I+D. Por lo que se refiere a resultados a nivel industrial, la producción en gran escala obviamente resulta en una reducción de la eficiencia de los módulos completos. En todo caso, la mejor eficiencia reportada también corresponde a Panasonic con un 18.3% [51]. A día de hoy, esta es la única empresa que implementa industrialmente la tecnología de SHJ para comercializar módulos. Las patentes más importantes sobre SHJ-HIT que tiene Panasonic expiraron en 2010, con lo que se espera que más empresas que llevan años investigando en SHJ, como Kaneka [52] o Hyundai Heavy Industries [53], empiecen a competir próximamente en la comercialización de módulos de SHJ.

1.4.2. Nuestra propuesta

En esta tesis nos centraremos en el desarrollo de células solares con emisor de heterounión de a-Si:H(n) depositado mediante PECVD en obleas tipo p. Como se ha comentado en el apartado anterior, la estructura más habitual de doble heterounión requiere el depósito de capas de a-Si:H tanto dopadas p como n. En nuestro caso sólo se ha utilizado a-Si:H dopado n, una solución mucho más adecuada a equipos PECVD monocámara como el disponible en el Grupo de Investigación de Micro y Nanotecnología (MNT). Así se evita el problema de contaminación cruzada, crítico para el buen funcionamiento de los dispositivos, que suele tenerse al depositar ambos tipos de capas dopadas en una misma cámara. En el grupo MNT se ha desarrollado una estrategia alternativa para la cara posterior de las células solares que consiste en la pasivación con una capa dieléctrica y la formación de un patrón de contactos puntuales, a semejanza de la conocida estructura PERC (*passivated emitter and rear cell*) [54]. El grupo ha demostrado en trabajos anteriores [55] que el carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC_x:H) es un muy buen pasivante en obleas tipo p. Posteriormente, en nuestro laboratorio se ha optimizado una técnica asistida por láser para la difusión puntual de contactos de aluminio a través de distintas capas pasivantes [56]. Esta tecnología de contactos láser (LFC-*Laser fired contact*) se desarrolló originalmente en el *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems* [57], [58] para hacer viable la producción industrial de células solares fotovoltaicas de estructura PERC. En la figura 1-13 se muestra un esquema de la estructura de las células de heterounión con contactos puntuales difundidos mediante la técnica LFC que se propone en esta tesis.

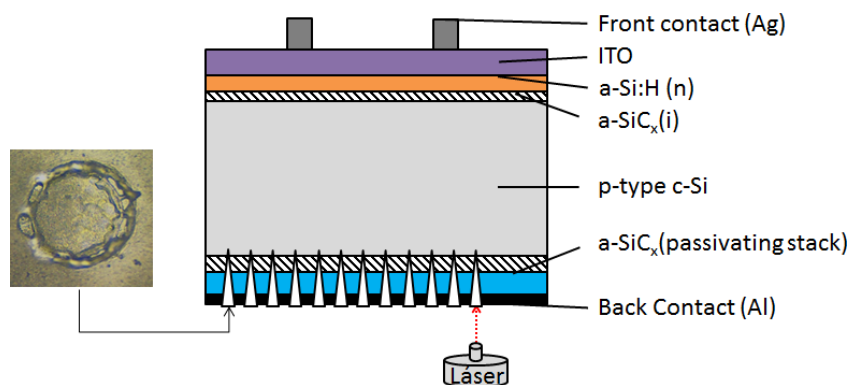


Figura 1-13: Esquema de una célula solar FV de SHJ típica con contactos puntuales traseros LFC desarrollada

En los capítulos 2 y 3 se explican con detalle los distintos procesos de fabricación y caracterización de las capas y dispositivos acabados. En el capítulo 4 se describe el desarrollo que se ha realizado para el emisor de heterounión de a-Si:H y la optimización del electrodo y el contacto frontal.

En el capítulo 5 se estudia la pasivación de la superficie del c-Si con capas de a-SiC_x:H. De forma paralela, también se ha estudiado el uso de la alúmina (Al₂O₃) depositada mediante ALD para la pasivación de la cara posterior.

En el capítulo 6 se recopilan los mejores resultados en precursores de dispositivo y células solares completas alcanzados a lo largo de esta tesis. Podemos destacar que se han alcanzado eficiencias por encima del 18% de forma reproducible, con diferentes alternativas de pasivación y contacto posterior.

Referencias

- [1] C. G. Fink and J. S. Mackay, "Photoelectric Cells Sensitive to Long Wave Length Radiation," *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 77, no. 1, p. 299, Apr. 1940.
- [2] E. P. I. Association, "Global market Outlook for photovoltaics until 2016," 2012.
- [3] "Vertically Integrated Utility-Scale PV Power Solutions Provider | First Solar." [Online]. Available: <http://www.firstsolar.com/>.
- [4] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology and system applications*. Kensington: Prentice-Hall, 1982.
- [5] P. Würfel, *Physics of Solar Cells, from Principles to New Concepts*. WILEY-VCH, 2005.
- [6] L. L. Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 150, no. 2–3, pp. 105–135, Feb. 2006.
- [7] S. S. A.K. Hyder, R.L. Wiley, G. Halpert, D.J. Flood, *Spacecraft Power Technologies*, 1st ed. London: Imperial College Press, 2000.
- [8] V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, "Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications," *Superlattices Microstruct.*, vol. 49, no. 4, pp. 337–364, Apr. 2011.
- [9] A. D. Compaan, "Photovoltaics: Clean power for the 21st century," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2170–2180, Sep. 2006.

- [10] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, Jan. 2003.
- [11] H. J. Queisser and W. Shockley, "SOME THEORETICAL ASPECTS OF THE PHYSICS OF SOLAR CELLS," *Energy Convers. Sp. Power*, pp. 317–323, 1961.
- [12] M. J. Kerr, A. Cuevas, and P. Campbell, "Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 11, no. 2, pp. 97–104, Mar. 2003.
- [13] D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, no. 4, p. 292, Aug. 1977.
- [14] P. Würfel, "Thermodynamic limitations to solar energy conversion," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 18–26, Apr. 2002.
- [15] "Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 44.4%," 2013. [Online]. Available: <http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>.
- [16] M. A. Green, "Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 5, pp. 447–455, Aug. 2005.
- [17] T. Bruton, N. Mason, S. Roberts, O. N. Hartley, S. Gledhill, J. Fernandez, R. Russell, W. Warta, S. Glunz, O. Schultz, M. Hermle, and G. Willeke, "Towards 20% efficient silicon solar cells manufactured at 60 MWp per annum," vol. 1. pp. 899–902 Vol.1, 2003.
- [18] S. W. Glunz, "New concepts for high-efficiency silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3276–3284, Nov. 2006.
- [19] K. A. Munzer, K. T. Holdermann, R. E. Schlosser, and S. Sterk, "Thin monocrystalline silicon solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, no. 10, pp. 2055–2061, 1999.
- [20] P. J. Cousins, D. D. Smith, H.-C. Luan, J. Manning, T. D. Dennis, A. Waldhauer, K. E. Wilson, G. Harley, and W. P. Mulligan, "Generation 3: Improved performance at lower cost," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010, pp. 000275–000278.
- [21] K. R. McIntosh, M. J. Cudzinovic, D. D. Smith, W. P. Mulligan, and R. M. Swanson, "The choice of silicon wafer for the production of low-cost rear-contact solar cells," vol. 1. pp. 971–974 Vol.1, 2003.
- [22] R. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, Jul. 1952.
- [23] W. Shockley and W. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952.
- [24] I. Martín, "Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films," Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [25] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications (Google eBook)*. Springer, 2006.

- [26] M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 17, no. 3, pp. 183–189, May 2009.
- [27] W. A. Lanford and M. J. Rand, "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, p. 2473, Aug. 1978.
- [28] S. Dauwe, L. Mittelstadt, A. Metz, and R. Hezel, "Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 271–278, Jun. 2002.
- [29] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, "Recent developments in rear-surface passivation at Fraunhofer ISE," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1074–1078, Jun. 2009.
- [30] R. Hezel, "Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 2, p. 518, Feb. 1989.
- [31] U. K. Das, M. Z. Burrows, M. Lu, S. Bowden, and R. W. Birkmire, "Surface passivation and heterojunction cells on Si (100) and (111) wafers using dc and rf plasma deposited Si:H thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 6, p. 063504, 2008.
- [32] K. v. Maydell, E. Conrad, and M. Schmidt, "Efficient silicon heterojunction solar cells based on p- and n-type substrates processed at temperatures < 220°C," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 4, pp. 289–295, Jun. 2006.
- [33] J.-W. A. Schüttauf, K. H. M. van der Werf, I. M. Kielen, W. G. J. H. M. van Sark, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "High quality crystalline silicon surface passivation by combined intrinsic and n-type hydrogenated amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 20, p. 203503, Nov. 2011.
- [34] M. Balestrieri, D. Pysch, J.-P. Becker, M. Hermle, W. Warta, and S. W. Glunz, "Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2390–2399, Aug. 2011.
- [35] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, p. 2631, Mar. 1998.
- [36] E. Centurioni and D. Iencinella, "Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, no. 3, pp. 177–179, Mar. 2003.
- [37] H. Sakata, "20.7% highest efficiency large area (100·5 cm²) HIT TM cell," *28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 2000.
- [38] K. Kawamoto, "A high efficiency HIT TM solar cell (21.0%, 100cm²) with excellent interface properties," *Technical Dig. Int. PVSEC-12*, pp. 289–290, 2001.
- [39] C. De Wolf, Stefaan; Descoedres, Antoine; C. Holman, Zachary; Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review," *Green*, vol. 2, no. 1, pp. 7–24, 2012.
- [40] W. Fuhs, "Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals," *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 19, p. 393, 1974.

- [41] Y. Hamakawa, "New types of high efficiency solar cells based on a-Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 7, p. 644, Oct. 1983.
- [42] K. Okuda, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, "Amorphous Si/Polycrystalline Si Stacked Solar Cell Having More Than 12% Conversion Efficiency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. Part 2, No. 9, pp. L605–L607, Sep. 1983.
- [43] M. Taguchi, "Improvement of the conversion efficiency of polycrystalline silicon thin film solar cell," *Tech. Dig. Fifth Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf.*, pp. 689–692, 1990.
- [44] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 96–99, Jan. 2014.
- [45] "Panasonic HIT(R) Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level," *Headquarters News / Panasonic Global*, 2014. [Online]. Available: <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>.
- [46] "Kaneka Developed Next - Generation Heterojunction Solar Cells," *Kaneka Press*, 2012. [Online]. Available: <http://www.kaneka-solar.com/a.php?id=19>.
- [47] A. Descoedres, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin, Z. C. Holman, F. Zicarelli, B. Demareux, J. Seif, J. Holovsky, and C. Ballif, "Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 12, p. 123506, Sep. 2011.
- [48] D. V. D. Muñoz, T. Desrues, A. Ozanne, N. Nguyen, "Progress on high efficiency standard and interdigitated back contact silicon heterojunction solar cells," in *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2011.
- [49] A. Descoedres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, and C. Ballif, ">21% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cells on n- and p-Type Wafers Compared," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 83–89, Jan. 2013.
- [50] Q. Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Y. Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, H. M. Branz, and T. H. Wang, "Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 1, p. 013507, Jan. 2010.
- [51] P. Group, SANYO, "HIT Photovoltaic." [Online]. Available: <http://panasonic.net/ecosolutions/solar/hit/>. [Accessed: 01-Sep-2014].
- [52] J. L. Hernández, K. Yoshikawa, A. Feltrin, N. Menou, N. Valckx, E. Van Assche, D. Schroos, K. Vandersmissen, H. Philipsen, J. Poortmans, D. Adachi, M. Yoshimi, T. Uto, H. Uzu, T. Kuchiyama, C. Allebé, N. Nakanishi, T. Terashita, T. Fujimoto, G. Koizumi, and K. Yamamoto, "High Efficiency Silver-Free Heterojunction Silicon Solar Cell," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 10NA04, Oct. 2012.
- [53] J.-H. Choi, J.-C. Lee, S.-K. Kim, H. Park, K.-H. Kim, and W.-J. Lee, "Industrial development of silicon hetero-junction back contact solar cells," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2012, pp. 001023–001025.

- [54] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, "22.8% efficient silicon solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 13, p. 1363, Sep. 1989.
- [55] I. Martín, M. Vetter, M. Garín, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers, and R. Alcubilla, "Crystalline silicon surface passivation with amorphous SiC_x:H films deposited by plasma-enhanced chemical-vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 11, p. 114912, Dec. 2005.
- [56] P. Ortega, A. Orpella, I. Martín, M. Colina, G. López, C. Voz, M. I. Sánchez, C. Molpeceres, and R. Alcubilla, "Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 2, pp. 173–180, Mar. 2012.
- [57] W. Brendle, V. X. Nguyen, A. Grohe, E. Schneiderlöchner, U. Rau, G. Palfinger, and J. H. Werner, "20.5% efficient silicon solar cell with a low temperature rear side process using laser-fired contacts," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 7, pp. 653–662, Nov. 2006.
- [58] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, and S. W. Glunz, "Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 29–34, Jan. 2002.

2. Tecnología de fabricación

En este segundo capítulo se describirá el proceso de fabricación de los dispositivos desarrollados en esta tesis. Empezando desde la texturización y la limpieza de los sustratos, pasando por los depósitos de las distintas capas del emisor y el contacto trasero, para acabar con el proceso final de formación de contactos puntuales traseros mediante láser-firing.

2.1. Limpieza de sustratos

La limpieza de la superficie de las obleas dónde se depositarán las capas de nuestros dispositivos de heterounión es un proceso esencial y crítico. La importancia de este paso se debe a que las impurezas que no se logre eliminar muy probablemente actuarán como centros de recombinación en la superficie. Además, otro efecto negativo de estas impurezas es la contaminación que podrían causar en los equipos de depósito.

El procedimiento utilizado para la limpieza se conoce como RCA, puesto que lo desarrolló originalmente la *Radio Corporation of America* [1], y consta de dos pasos. Durante el primer paso se elimina la contaminación orgánica de la superficie de la oblea mediante un ataque básico (RCA1), $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3$ (6:1:1) subiendo la temperatura de 25 °C a 70 °C durante 20 minutos [2], mientras que en el segundo un ataque ácido elimina los metales pesados, iones alcalinos e hidróxidos metálicos que pueda haber en la superficie (RCA2), $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ (6:1:1) a 70 °C durante 10 minutos [3]. Entre el RCA1 y el RCA2 se hace un ataque con ácido fluorhídrico (HF) al 1% para quitar la capa de óxido de silicio (SiO_2) que se forma al reaccionar el oxígeno del peróxido con la superficie de la oblea. Al finalizar el RCA2 y justo antes de hacer los depósitos se realiza otro ataque en HF para quitar el SiO_2 que haya vuelto a crecer durante la segunda limpieza.

2.2. Texturización del silicio cristalino

Como hemos comentado en el capítulo anterior, en la tecnología de silicio cristalino la texturización de los sustratos es un paso esencial para obtener dispositivos de alta eficiencia. Las obleas de silicio monocristalino pueden texturizarse mediante ataques químicos anisotrópicos, aprovechando la diferente orientación de los planos cristalinos. Así es como se obtienen las típicas superficies texturizadas con pirámides distribuidas aleatoriamente, en las que la luz incidente se refleja para incidir de nuevo en una segunda pirámide cercana (figura 2-1). Si sobre una superficie plana de silicio se tiene una reflexión (R) en torno al 30%, la texturización permite reducirla a un valor inferior al 10% (R^2). De esta manera la fracción de la radiación que entra en el dispositivo será sensiblemente mayor, dando lugar a una mayor corriente fotogenerada y consecuentemente una eficiencia de conversión más alta.

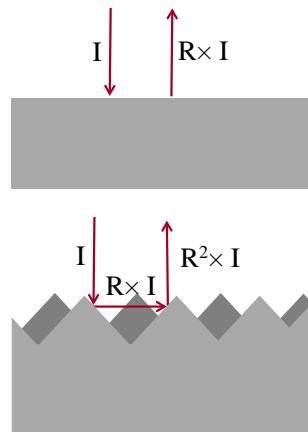


Figura 2-1: Esquema comparando la reflexión de la luz incidente en una superficie plana y en una texturizada.

En esta tesis, el tratamiento químico utilizado para texturizar las obleas se basa en una disolución acuosa al 2% en peso de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH, Tetrametil Amonium Hydroxide), a la que se añade un 8% en volumen de 2-propanol (IPA; Isopropyl alcohol) como surfactante. Los tratamientos con esta mezcla a 80°C durante 73 minutos resultan en pirámides con una altura promedio de 6 μm . Durante este proceso el TMAH ataca el silicio cristalino en la dirección del plano 111, obteniéndose así pirámides distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de la oblea cuya dirección de corte es 100. En la figura 2-2 se muestra la imagen SEM de una superficie texturizada obtenida con este proceso.

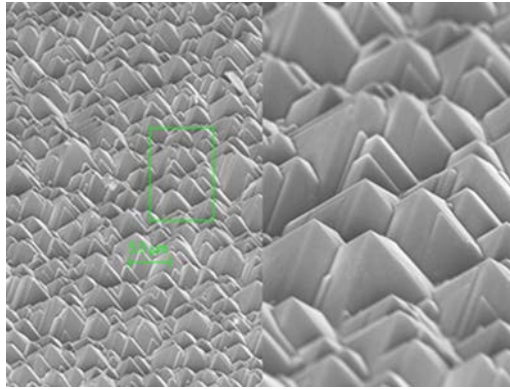


Figura 2-2: Imagen SEM de una superficie de c-Si texturizada random.

Otro proceso muy habitual de texturización química utiliza disoluciones de hidróxido de potasio (KOH) [4]. Esta alternativa se basa en el mismo principio de ataque anisotrópico sobre los planos cristalinos del silicio, dando lugar a estructuras de pirámides muy similares a las obtenidas mediante TMAH. No obstante, con KOH suele ser más difícil conseguir una buena homogeneidad y reproducibilidad, a la vez que también exige mucho más cuidado en la limpieza posterior de la superficie de las obleas. Por estos motivos, a nivel de laboratorio resultó más conveniente utilizar el proceso de texturización basado en TMAH.

Las obleas se han texturizado sólo en su cara frontal, ya que el proceso de contacto y difusión puntual mediante láser funciona mejor sobre superficies planas. Para proteger la cara posterior durante el paso de texturización, se creció una capa de óxido de silicio de un espesor suficiente ($\approx 100\text{nm}$) para aguantar todo el ataque con TMAH.

2.3. Emisor de heterounión

Una heterounión se define como la unión formada por dos semiconductores distintos. En la figura 2-3 se muestra el diagrama de bandas de una heterounión n-p en equilibrio térmico. Los dos semiconductores tienen distinta energía de la banda prohibida (E_g , energy bandgap). Para el emisor de silicio amorfo tenemos $E_g \approx 1.8\text{ eV}$, mientras que en el caso del silicio cristalino $E_g = 1.12\text{ eV}$. Las diferencias de energía entre los niveles de la banda de conducción y la banda de valencia de estos semiconductores vienen dadas por ΔE_C y ΔE_V , respectivamente [5].

El emisor de heterounión de silicio (SHJ) desarrollado en esta tesis consiste en una bicapa depositada mediante PECVD sobre obleas tipo p. La primera es una capa muy delgada de carburo de silicio amorfo ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$) intrínseco con un ligero contenido de carbono ($x \approx 0.2$), mientras que la segunda es una capa n más gruesa de $a\text{-Si:H}$ dopada con fósforo. La introducción de la capa intrínseca de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ es una manera efectiva de crear una heterounión abrupta, manteniendo una

densidad de defectos moderada en la superficie. La principal ventaja del emisor de SHJ es la excelente pasivación que proporcionan las capas de silicio amorfo depositadas a baja temperatura (<300°C) [6].

La estructura de bandas para un emisor de SHJ sobre oblea tipo p no es tan favorable como para sustratos tipo n. Esto se debe a la asimetría en la discontinuidad de las bandas de energía, que como se muestra en la figura 2-3 es más pronunciada para la banda de valencia. No obstante, la posibilidad de hacer dispositivos de SHJ en oblea tipo p es de gran interés práctico por la mayor disponibilidad de este tipo de obleas en el mercado respecto a las tipo n. Otra ventaja de usar obleas tipo p se debe a que obtener una capa n⁺ de a-Si:H bastante conductora que haga de emisor es bastante más fácil que la obtención de la correspondiente capa p⁺ [7].

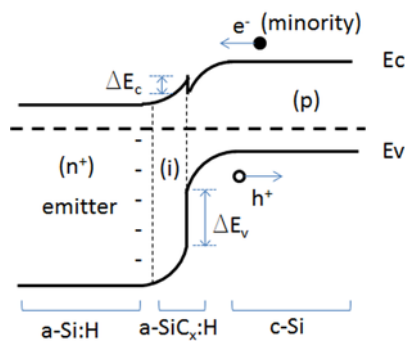


Figura 2-3: Diagrama de bandas de un emisor de SHJ (n)a-Si:H/(p)c-Si, [5].

Como se introdujo en el capítulo anterior, la densidad de corriente de saturación (J_0) en la característica J-V del modelo de diodo ideal (2.1) puede descomponerse en dos partes: la contribución debida al emisor (J_{0e}) y la correspondiente a la base (J_{0b}).

$$J = (J_{0e} + J_{0b}) \left(e^{(V/V_T)} - 1 \right) - J_{SC} \quad (2.1)$$

También se comentó que para conseguir una tensión de circuito abierto (V_{OC}) elevada conviene tener un valor total de $J_0 = J_{0e} + J_{0b}$ lo más pequeño posible. La componente debida al emisor J_{0e} puede expresarse de la siguiente manera:

$$J_{0e} = q \frac{D_P n_i^2}{L_P N_D} \quad (2.2)$$

donde q es la carga elemental, D_P es el coeficiente de difusión de los portadores minoritarios (huecos en este caso), L_P su correspondiente longitud de difusión, N_D el dopado del emisor y n_i la concentración intrínseca de portadores. En un emisor de heterounión la mayor anchura de la banda prohibida del silicio amorfo permite reducir significativamente el valor de n_i . Por tanto, en primera

aproximación puede estimarse que el término J_{0e} se reduce en una heterounión respecto al caso de una homounión tradicional de la siguiente manera:

$$J_{0e}^{het} \approx J_{0e}^{homo} \left(e^{-\frac{\Delta E_g}{kT}} \right) \quad (2.3)$$

A partir de la ecuación 2.3 se deduce que tener un emisor de heterounión ayuda a conseguir valores de V_{OC} más altos, puesto que J_{0e}^{het} será mucho menor que J_{0e}^{homo} debido a la diferencia de gap entre el silicio amorfo y el silicio cristalino.

2.3.1. Depósito de silicio-carbono amorfo por PECVD

El depósito de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ mediante PECVD se basa en la descomposición de los gases precursores debido a la interacción con un plasma, generado entre dos electrodos de radiofrecuencia (RF). El equipo de PECVD usado en esta tesis está situado en la Sala Blanca del Grupo de investigación en Micro y Nanotecnología (MNT) del Departamento de Ingeniería Electrónica. Más concretamente, el equipo PECVD está fabricado por Elettrorava S.p.A y opera a una RF de 13.56 MHz con acoplo capacitivo entre electrodos planos paralelos. Este sistema permite depositar capas delgadas con una homogeneidad excelente sobre obleas de hasta 6 pulgadas de diámetro. En la figura 2-3 se muestra esquemáticamente la configuración de la cámara de depósito en nuestro sistema PECVD, con la muestra en la parte superior para evitar el depósito de partículas de polvo que pudieran formarse durante el proceso. El equipo dispone de un cámara de carga y una única cámara de depósito por PECVD, donde se han depositado todas las capas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ tanto intrínseco como dopado n estudiadas en esta tesis.

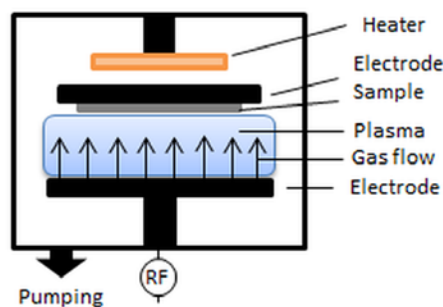


Figura 2-4: Esquema de la cámara de depósito del PECVD usado en el desarrollo de esta tesis.

En la cámara de depósito en alto vacío, con el sustrato a una temperatura adecuada, se introducen los gases de la reacción hasta alcanzar una presión de proceso adecuada. Para regular la presión en la cámara hay una válvula ajustable automáticamente entre la cámara y el equipo de bombeo. Con el sustrato en contacto con el electrodo superior, se crea un plasma al disociarse los gases

precursores (SiH_4 , CH_4 y PH_3) debido a las múltiples colisiones con los electrones e iones en la cámara. Los radicales de estos gases reaccionarán sobre la superficie del sustrato dando lugar al crecimiento de la capa de silicio amorfo. Dependiendo de la mezcla de gases en la cámara, se obtendrán capas intrínsecas o dopadas con distintas propiedades ópticas y semiconductoras.

Más detalles sobre el crecimiento de las capas de silicio amorfo mediante PECVD se pueden encontrar en la bibliografía [8]–[10].

2.4. El electrodo frontal

Encima de las capas de a-Si:H que forman el emisor debe depositarse una capa de óxido conductor transparente (TCO). Esta capa cumple una importante función antirreflejo, además de ser el electrodo frontal para colectar los portadores hacia la red de contactos metálicos. Los emisores de heterounión tienen una resistencia cuadrada muy elevada, lo que hace indispensable la capa de TCO que permite reducirla a valores típicamente alrededor de $100 \Omega/\text{sq}$. Las capas de TCO se suelen depositar con sistemas de depósito físico en fase vapor (PVD, physical vapor deposition).

Entre las diferentes alternativas de TCO, el más utilizado es el óxido de indio dopado con estaño (ITO, indium-tin-oxide) debido a su elevada conductividad eléctrica y transparencia [11], [12]. No obstante, la escasez de indio ha promovido numerosas investigaciones en busca de TCOs alternativos como el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) [13]–[15]. En esta tesis se han investigado ambos materiales, depositados mediante pulverización catódica (Sputtering RF). Como se verá con más detalle en estudios del capítulo 4, los mejores resultados se obtuvieron en dispositivos fabricados con ITO. El grosor de la capa de TCO ha de optimizarse para minimizar la reflexión en las longitudes de onda con más radiación incidente, en torno a los 600 nm para el espectro solar. Considerando un índice de refracción $n \approx 2$ para el TCO, la condición antirreflejo $d = \lambda/4n$ determina un espesor óptimo de unos 75 nm.

2.4.1. Depósito del TCO por Sputtering

El sistema de Sputtering en el laboratorio del grupo MNT utilizado para depositar los TCOs consta de un target de 2 pulgadas situado en el cátodo y un sistema rotatorio de soporte de la muestra conectado al ánodo. Una fuente de RF permite encender un plasma, en el que los iones altamente energéticos inciden sobre el target para eyectar átomos y material que se depositan sobre la superficie del sustrato. En la figura 2-4 se muestra esquemáticamente el sistema de pulverización catódica usado en esta tesis.

La distancia entre el cátodo y la muestra se ha optimizado para obtener la mejor homogeneidad en el depósito. Otros parámetros variables que determinan la conductividad y transparencia del TCO son la presión de trabajo y el flujo de argón introducido en la cámara. En el capítulo 4 se desarrolla en más detalle el estudio sobre la optimización del depósito de TCOs.

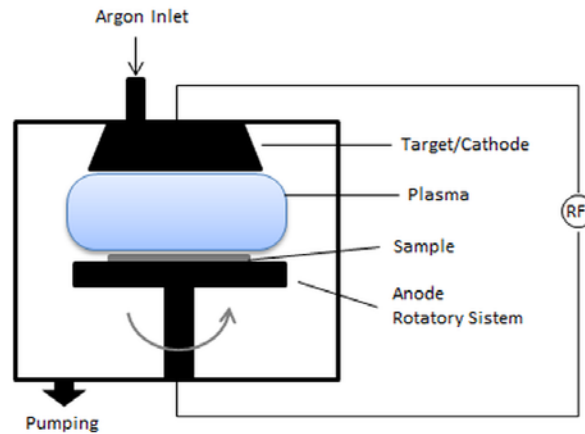


Figura 2-5: Esquema de la cámara de depósito del *Sputtering* usado para el depósito de ITO.

2.4.2. Definición de área activa (dry-etching)

Los dispositivos deben tener un tamaño bien delimitado que permita evaluar con precisión su eficiencia. El área activa puede definirse mediante varios procesos. Un método es usando una máscara de sombra para cada depósito de las distintas capas, de manera que se deposite el material ya con la forma del dispositivo final. No obstante, este método presenta inconvenientes prácticos al poder haber múltiples desalineamientos cuando se traslada la muestra entre diferentes equipos de depósito. Alternativamente, en esta tesis se ha utilizado un proceso fotolitográfico para proteger el área activa con resina, delimitándola posteriormente con dos ataques selectivos consecutivos para eliminar tanto el ITO como el a-Si:H de la zona externa a los dispositivos. En particular, el TCO se elimina con un ataque húmedo en HF al 1%, mientras que el emisor de a-Si:H se elimina mediante un ataque seco con plasma de CF₄ (diluido al 20% en oxígeno). En la figura 2-6 se muestran los pasos que intervienen en el proceso de definición del área activa de los dispositivos de heterounión.

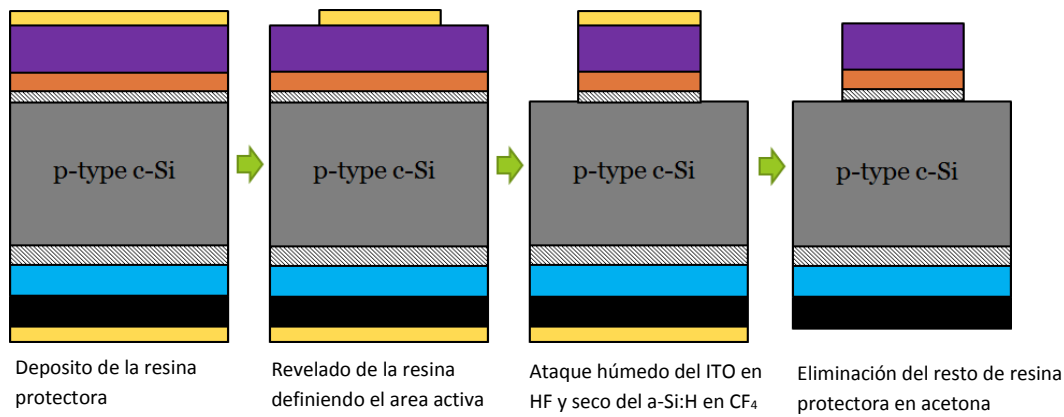


Figura 2-6: Esquema del proceso fotolitográfico para la delimitación del área activa de los dispositivos.

En dispositivos a escala de laboratorio es importante optimizar este proceso para evitar fugas de corriente que degradarían el FF y V_{oc} de las células solares. No obstante, en un proceso industrial las células solares se fabrican directamente sobre el área de toda la oblea.

2.4.3. Contacto metálico

Para finalizar el electrodo frontal de los dispositivos debe depositarse un contacto metálico sobre el TCO, que reduce la resistencia serie de la célula solar. Al tratarse del contacto frontal no puede depositarse una capa metálica uniforme sobre toda el área. Para permitir el paso de la mayor cantidad de luz posible debe optimizarse una malla metálica en forma de peine [16]. En el diseño de este contacto metálico deben considerarse tres factores de pérdidas:

- Las pérdidas eléctricas debidas a la resistencia de contacto entre el TCO y el metal.
- Las pérdidas eléctricas ya en el contacto debidas a la resistividad del propio metal.
- Y las pérdidas ópticas debidas al área sombreada por el peine metálico.

Al diseñar la geometría de la malla metálica debe buscarse mantener un bajo factor de sombra, a la vez que se consigue reducir la resistencia serie. Por tanto, debe llegarse a un compromiso entre el número de dedos del peine metálico y la sombra ocasionada por los mismos. Si la resistencia de contacto entre el TCO y el metal es suficientemente baja, como ocurre para el ITO con la plata, convendrá una relación entre altura y anchura de los dedos (aspect ratio) lo mayor posible. Por lo tanto, como se muestra en la figura 2-7, puede reducirse la sombra sin aumentar la resistencia serie utilizando dedos metálicos de mayor relación de aspecto.

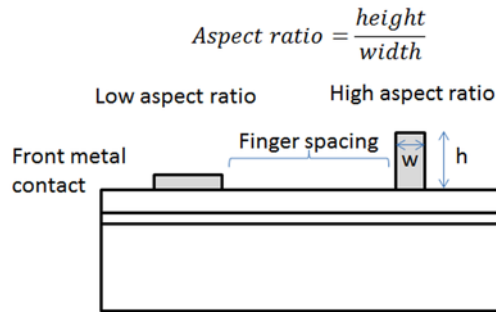


Figura 2-7: Esquema de las principales características de un contacto metálico frontal.

En la industria esta red metálica se deposita mediante técnicas de serigrafía, pero en los dispositivos de laboratorio fabricados en esta tesis se ha evaporado térmicamente el metal (plata) utilizando una máscara de sombra situada sobre la superficie del TCO. El ancho (w) y altura (h) de los dedos del peine metálico para nuestras células solares son $30\ \mu\text{m}$ y $1.5\ \mu\text{m}$, respectivamente. Como se observa en la figura 2-8, en las células solares de área $1\ \text{cm}^2$ el contacto metálico incluye 6 dedos de $9\ \text{mm}$ de largo y un busbar central de ancho variable que colecta la corriente hacia la punta de medida. En total, entre los dedos y el busbar, el factor de sombra correspondiente al peine metálico puede estimarse en torno al 3.2% del área activa del dispositivo.

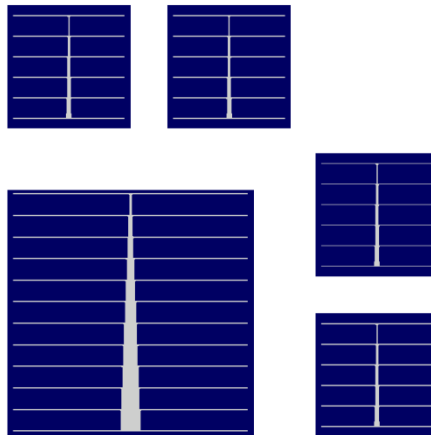


Figura 2-8: Geometría de los dispositivos y del contacto metálico para las células solares de heterounión fabricadas en esta tesis.

Para el cálculo de la resistencia serie debida al contacto frontal ($r_{s,front}$) se debe tener en cuenta la resistencia cuadro del emisor ($R_{sq,e} \approx 100\ \Omega_{sq}$), en nuestro caso determinada por la capa de TCO, la resistividad de la plata ($\rho_{Ag}=1.59\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) y la geometría del peine metálico [17]:

$$r_{s,front} = \frac{\rho_{Ag}}{4f_b t_{Ag}} A_{cel} + \frac{\rho_{Ag}}{4f_f t_{Ag}} A_{cel} + \frac{R_{sq,e}}{12n^2} A_{cel} \quad (2.4)$$

donde t_{Ag} es el espesor de la plata, f_b y f_f son las respectivas fracciones de área contactada por el busbar y los n dedos del contacto metálico y A_{cel} es el área de las células. En nuestro caso puede

estimarse una $r_{s,front} \approx 0.45 \Omega \cdot cm^2$, en un 36% atribuible al busbar, un 12% a los dedos y un 52% a la resistencia cuadro del TCO. La resistencia serie total de la célula solar también incluye la contribución de la base y del contacto posterior, que se discutirán más adelante en el capítulo 5 de esta tesis.

2.5. El electrodo posterior

De la ecuación 2.1 se comentó que para obtener un valor de V_{oc} mayor es necesario reducir el valor de J_0 , el cual puede descomponerse en sus contribuciones de emisor (J_{0e}) y de base (J_{0b}). El término J_{0e} puede reducirse con el aumento del gap en emisores de heterounión, como ya se ha comentado en el apartado 2.3. En cuanto al término J_{0b} , éste vendría dado por:

$$J_{0b} = q \frac{D_n n_i^2}{L_n N_A} \quad (2.5)$$

para el caso particular en el que el grosor de la oblea es mucho mayor que la correspondiente longitud de difusión de los portadores minoritarios ($W \gg L_n$, base larga). Sin embargo, las células solares de silicio cristalino se fabrican sobre obleas relativamente delgadas y de buena calidad electrónica. En esta situación, generalmente se tiene $W \ll L_n$ (base corta) y el valor de J_{0b} pasa a depender del grosor de la oblea [5]:

$$J_{0b} = q \frac{D_n n_i^2}{W N_A} \quad (2.6)$$

La relación que se muestra en esta ecuación limitaría la posibilidad de utilizar obleas muy delgadas. Una manera de reducir J_{0b} en estos casos sería aumentar el dopado de la oblea (N_A), pero esto también comportaría una disminución en la movilidad de los portadores y un aumento de la recombinación. No obstante, debe tenerse en cuenta que la ecuación 2.6 se corresponde a una velocidad de recombinación superficial para la cara posterior que tiende a infinito. En el caso de una superficie pasivada para reducir la velocidad de recombinación en la cara posterior (S_{back}), la correspondiente expresión para J_{0b} quedaría de la siguiente forma:

$$J_{0b} = q \frac{D_n n_i^2}{W N_A} \frac{S_{back}}{S_{back} + \frac{D_n}{W}} \quad (2.7)$$

De manera que para reducir J_{0b} la mejor estrategia es pasivar la superficie posterior con el fin de obtener un valor de S_{back} lo menor posible, en particular debe conseguirse $S_{back} \ll D_n/W$. Para obleas tipo p de resistividad en el rango de $1 \Omega \cdot cm$ y un grosor típico en torno a $300 \mu m$, puede comprobarse que la pasivación comienza a ser efectiva a partir de $S_{back} < 10^3 cm/s$. De acuerdo

con esto, en el electrodo posterior de las células solares desarrolladas en esta tesis se han incorporado las estructuras de pasivación que se describirán a continuación.

2.5.1. Estructuras de pasivación posterior

En este trabajo se han investigado dos alternativas diferentes para la pasivación del contacto posterior. En primer lugar se han utilizado capas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ con un bajo contenido de carbono ($x\sim 0.2$), puesto que este material permite reducir la recombinación superficial saturando los enlaces pendientes en la superficie de la oblea. Estas capas, con un espesor de 30 nm, se han depositado mediante PECVD (13.56 MHz ElettroRava S.p.A) a una temperatura de 250 °C. La segunda opción investigada ha sido la pasivación con capas de alúmina (Al_2O_3), en este caso de 50 nm de espesor, depositadas por Atomic Layer Deposition (ALD) a 200 °C. La alúmina, aparte de saturar enlaces, añade un fuerte efecto de pasivación por efecto de campo (field-effect passivation) debido a su importante carga fija negativa [18]. En obleas tipo p esto da lugar a una acumulación de huecos en la superficie que reduce la velocidad de recombinación superficial a la vez que facilita la formación de contactos. Tanto para la pasivación con $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ como de Al_2O_3 , la estructura se completa hasta un total de 100 nm con una capa adicional de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ que en este caso es aproximadamente estequiométrica ($x\sim 1$). Esta capa de índice de refracción $n\approx 2$ mejora la reflexión interna en la superficie posterior (back-reflector), además de proteger las capas pasivantes durante posteriores procesos de limpieza con reactivos químicos.

En el apartado 2.3.1 ya se describió el equipo de PECVD utilizado durante esta tesis para depositar las distintas capas de silicio-carbono amorfo. En relación al depósito de capas de alúmina, se ha utilizado una técnica bastante nueva denominada Atomic Layer Deposition (ALD). En particular, se ha utilizado un equipo ALD del modelo Savannah S200 de Cambridge Nanotech, situado en las instalaciones de Sala Blanca del ICFO (The Institute of Photonic Sciences). En el depósito por ALD se usa una secuencia de pulsos de los gases precursores, que en el caso de la alúmina son trimetilaluminio (TMA) y vapor de agua. En la figura 2-8 se muestra un esquema de la cámara de depósito de un equipo ALD.

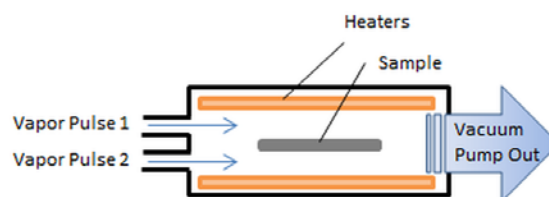


Figura 2-9: Esquema de la cámara de depósito del ALD usado en el desarrollo de esta tesis.

El primer gas se introduce en la cámara de proceso, donde se descompone térmicamente sobre la superficie de la oblea. Después de la evacuación y eliminación del gas residual en la cámara, se introduce el segundo gas precursor que reacciona sobre la superficie que resulta del paso anterior con el primer gas. De esta manera, después de cada par de pulsos (ciclo de proceso) se forma una monocapa de alúmina. El grosor de la capa deseada puede ajustarse con precisión a través del número de ciclos, teniendo en cuenta que el ritmo de crecimiento por esta técnica es aproximadamente $1.2 \text{ \AA}/\text{ciclo}$.

2.5.2. Formación de contactos puntuales por Laser-Firing

Una vez depositada la estructura de capas pasivantes, debe realizarse el contacto eléctrico que permita la extracción de corriente en el electrodo posterior. Con el fin de preservar una buena pasivación superficial se ha seguido una estrategia de contactos puntuales, como en la conocida estructura PERC (passivated emitter and rear cell) desarrollada originalmente en células solares de emisor difundido [19]. En nuestras células solares de heterounión hemos implementado una tecnología de formación de contactos puntuales mediante la técnica de laser-firing [20]. Este método no requiere de un paso de fotolitografía para abrir los contactos, sino que el aluminio se difunde directamente a través de la capa pasivante durante el proceso láser. Esta ventaja hace que esta tecnología sea mucho más interesante de cara a una aplicación en la industria fotovoltaica [21]. El aluminio difundido por el láser para formar los contactos puede provenir de una capa metálica depositada como electrodo o de la propia capa pasivante de alúmina. El proceso de laser-firing puede optimizarse para controlar la formación de regiones localmente dopadas p^+ , que añaden una pasivación superficial por efecto de campo en el contacto posterior (Al-BSF, Aluminum-Back Surface Field) [22].

En la figura 2-9 se muestran las distintas estrategias ensayadas en esta tesis, variando en cada caso la fuente de aluminio utilizada durante el proceso de laser-firing. En las estrategias 1 y 2 se mantiene invariable la bicapa de pasivación con $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ cambiando la fuente de aluminio, que puede ser una capa metálica evaporada térmicamente o bien una lámina de papel de aluminio adherida a la superficie de la oblea. En la estrategia 3 el paso láser se aplica a una bicapa $\text{Al}_2\text{O}_3/a\text{-SiC}_x\text{:H}$ antes de evaporar térmicamente el contacto de aluminio. En este caso la propia capa pasivante de alúmina actúa como fuente de átomos de Al para la formación de los contactos locales p^+ .

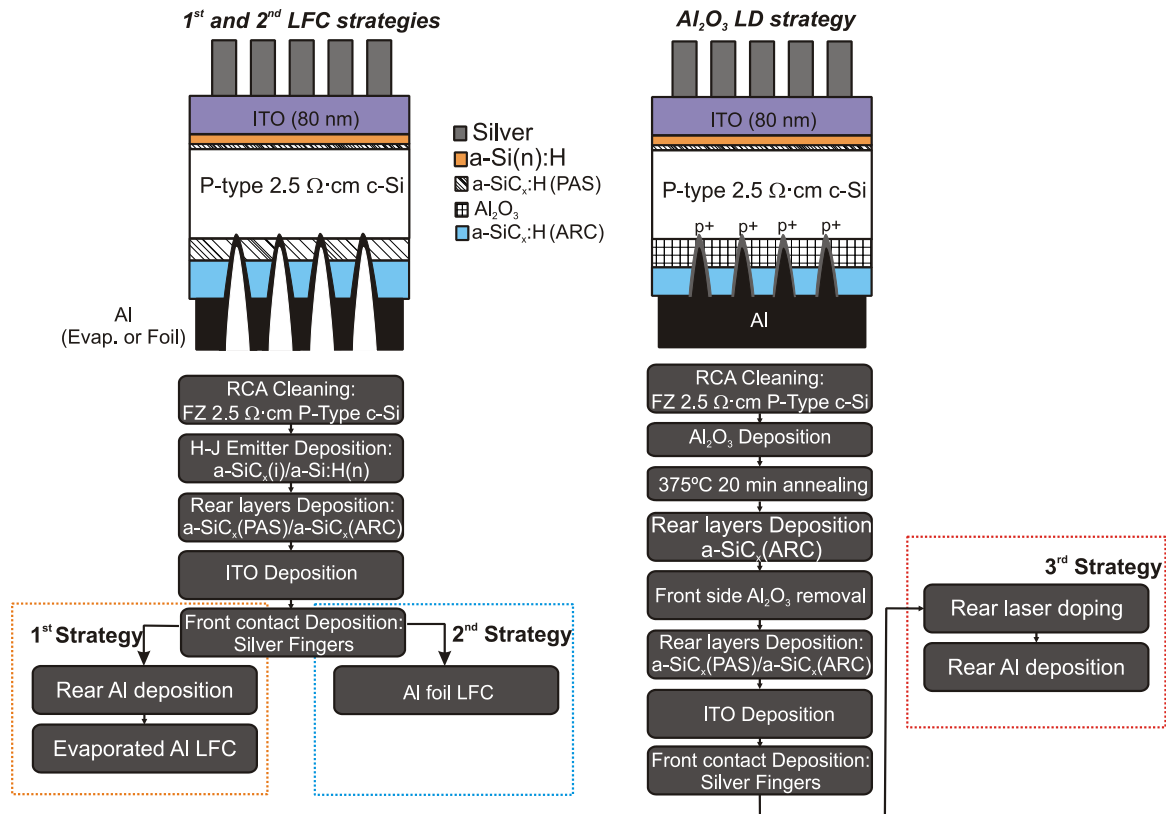


Figura 2-10: Esquema de las distintas estrategias de contacto puntal láser, fuente: [23].

Además de las distintas estrategias de contacto (Fig. 2-9), durante esta tesis también se ha investigado la utilización de diferentes alternativas de fuente láser para realizar el proceso. En la tabla 2-1 se resumen las especificaciones de los tres láseres pulsados (rango de nanosegundos) de estado sólido que se han considerado. Los estudios con las fuentes láser en el visible (VIS) y ultravioleta (UV) se han podido realizar con la colaboración del Centro-Láser de la Universidad Politécnica de Madrid. En los laboratorios del grupo MNT en la UPC se dispone de la fuente láser en el infrarrojo (IR). En los estudios para la optimización de contactos puntuales se ha considerado la energía y el número de pulsos aplicados por contacto, así como la fracción de área contactada en los dispositivos. En el capítulo 5 se describen en detalle los experimentos y resultados obtenidos con las distintas fuentes láser para las diferentes estructuras propuestas en la figura 2-9.

Tabla 2-1: Resumen de las especificaciones técnicas de los láseres usados en esta tesis.

| Tipo de láser | Longitud de onda(nm) | Ancho de pulso (ns) | Potencia (mW) | Diámetro del punto (\varnothing_{int}) |
|--|----------------------|---------------------|---------------|--|
| StarMark SMP 100 II Roфин | 1064 (IR) | 100 ns (LD) | 4kHz | 50 μ m |
| | | 400 ns (LFC) | 8kHz | 80 μ m |
| Spectra-Physics Hippo | 532 (VIS) | 15 | 180 | 23 μ m |
| Spectra-Physics X15SC (2 ω) | 355 (UV) | 12 | 300 | 19 μ m |

Referencias

- [1] D. A. Kern, Werner; Puotinen, "Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA Rev.*, vol. 31(2), pp. 187–206, 1970.
- [2] K. Yamamoto, A. Nakamura, and U. Hase, "Control of cleaning performance of an ammonia and hydrogen peroxide mixture (APM) on the basis of a kinetic reaction model," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 12, no. 3, pp. 288–294, 1999.
- [3] A. G. Aberle, *Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis*. Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, 1999.
- [4] D. Muñoz, P. Carreras, J. Escarré, D. Ibarz, S. Martín de Nicolás, C. Voz, J. M. Asensi, and J. Bertomeu, "Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 12, pp. 3578–3580, Apr. 2009.
- [5] S. M. Sze and M.-K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd ed. Wiley.
- [6] M. Taguchi, "Improvement of the conversion efficiency of polycrystalline silicon thin film solar cell," *Tech. Dig. Fifth Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf.*, pp. 689–692, 1990.
- [7] T. H. Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, D. H. Levi, Y. Yan, H. M. Branz, and Q. Wang, "Toward Better Understanding and Improved Performance of Silicon Heterojunction Solar Cells," in *14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, 2004.
- [8] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [9] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aysil, D. C. Schram, and C. M. van de Sanden, "On the growth mechanism of a-Si:H," *Thin Solid Films*, vol. 383, no. 1–2, pp. 154–160, 2001.
- [10] W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, and F. Roca, Eds., *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [11] M. Balestrieri, D. Pysch, J.-P. Becker, M. Hermle, W. Warta, and S. W. Glunz, "Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2390–2399, Aug. 2011.
- [12] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, p. 2631, Mar. 1998.
- [13] M. Bivour, S. Schröer, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Silicon heterojunction rear emitter solar cells: Less restrictions on the optoelectrical properties of front side TCOs," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 120–129, 2014.

- [14] B. He, Z. Q. Ma, J. Xu, L. Zhao, N. S. Zhang, F. Li, C. Shen, L. Shen, X. J. Meng, C. Y. Zhou, Z. S. Yu, and Y. T. Yin, "Realization and characterization of an ITO/AZO/SiO₂/p-Si SIS heterojunction," *Superlattices Microstruct.*, vol. 46, no. 4, pp. 664–671, 2009.
- [15] S. Q. Hussain, S. Kim, S. Ahn, N. Balaji, Y. Lee, J. H. Lee, and J. Yi, "Influence of high work function ITO:Zr films for the barrier height modification in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 130–135, Mar. 2014.
- [16] A. R. Burgers, "How to design optimal metallization patterns for solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 7, pp. 457–461, 1999.
- [17] P. Ortega, G. Lopez, I. Martín, S. Bermejo, S. Blanqué, M. García, a. Orpella, C. Voz, and R. Alcubilla, "Advances in a baseline process towards high efficiency c-Si solar cell fabrication," *Proc. 2009 Spanish Conf. Electron Devices, CDE'09*, vol. 00, no. C, pp. 349–352, 2009.
- [18] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. Van De Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition," *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 10–12, Feb. 2010.
- [19] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, "22.8% efficient silicon solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 13, p. 1363, Sep. 1989.
- [20] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, and S. W. Glunz, "Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 29–34, Jan. 2002.
- [21] P. Engelhart, D. Manger, B. Klöter, S. Hermann, A. . Stekolnikov, S. Peters, H.-C. Ploigt, A. Eifler, C. Klenke, A. Mohr, G. Zimmermann, B. Barkenfelt, K. Suva, J. Wendt, T. Kadent, S. Rupp, D. Rychtarik, M. Fischer, J. . Müller, and P. Waver, "Q.ANTUM - Q-Cells next generation high-power silicon cell & module concept," *26th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 821–826, 2011.
- [22] D. Kray and S. Glunz, "Investigation of laser-fired rear-side recombination properties using an analytical model," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 3, pp. 195–201, May 2006.
- [23] M. Colina, I. Martín, C. Voz, A. Morales-Vilches, P. Ortega, G. López, A. Orpella, M. García-Molina, D. Muñoz-Martín, M. I. Sánchez-Aniorte, C. Molpeceres, and R. Alcubilla, "Optimization of Laser Processes for Local Rear Contacting of Passivated Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 234–243, 2014.

3. Caracterización de estructuras y dispositivos

En este capítulo se van a explicar las técnicas de caracterización específicas que se han aplicado a las distintas estructuras que intervienen en nuestras células solares de heterounión. Estas técnicas cubren desde los estudios más fundamentales sobre la velocidad de recombinación superficial y el tiempo de vida de los portadores de carga, hasta los parámetros eléctricos de los dispositivos completos.

3.1. Medida del tiempo de vida por transitorios de foto-conductancia

La calidad de las células solares basadas en silicio cristalino viene determinada en buena medida por el tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) de los portadores fotogenerados, que tiene en cuenta la recombinación en volumen y también en las superficies de la oblea. Por tanto, la medida del tiempo de vida es de gran ayuda para el control de los procesos de fabricación y su correspondiente optimización.

La técnica más extendida para medir el tiempo de vida en obleas de c-Si se basa en el estudio de transitorios de foto-conductancia, según el método propuesto originalmente por R. A. Sinton y A. Cuevas [1]. Esta técnica se aplica en muestras sin contactos (precursores de dispositivo) y en nuestro caso hemos utilizado el equipo comercial WCT-120 de Sinton Instruments [2]. En la figura 3-1 se muestra un esquema simplificado de este equipo, que incluye un sensor acoplado de forma inductiva a la muestra que se quiere caracterizar y una célula solar calibrada para medir la intensidad de luz de la lámpara flash.

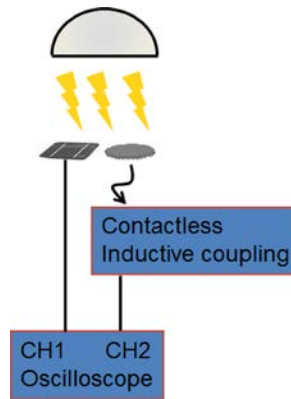


Figura 3-1: Diagrama de bloques de un sistema inductivo de medida de fotoconductancia.

El principio de medida se basa en el acoplo inductivo entre la muestra y una bobina, para detectar mediante un puente de radiofrecuencia el incremento de conductancia debido al exceso de portadores generados por la luz (fotoconductancia). En particular, el sistema mide transitorios de fotoconductancia a la vez que varía el nivel de iluminación mediante una lámpara flash. Existen dos casos límite para esta medida:

- La medida en estado cuasi-estacionario QSSPC (Quasi-Steady State PhotoConductance), en la que el flash de luz decae lo suficientemente lento como para que se equilibren la fotogeneración y recombinación de portadores a la vez que varía el nivel de iluminación [1].
- Y la medida transitoria PCD (PhotoConductance Decay), en este caso el flash de luz es muy corto, de manera que los portadores fotogenerados recombinan ya sin iluminación de la muestra [3].

La fotoconductancia ($\Delta\sigma$) que mide el instrumento Sinton es el inverso del cambio en la resistencia cuadro de la muestra causada por la iluminación. Este valor puede expresarse como:

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n_{av} \quad (3.1)$$

donde q es la carga elemental, W el grosor de la oblea, μ_n y μ_p las movilidades de electrones y huecos respectivamente, y Δn_{av} es el exceso de portadores foto-generados promediados sobre el grosor de la oblea.

Al encontrarse la muestra en condiciones de circuito-abierto, la corriente total fotogenerada también debe recombinar en la muestra. Además, la recombinación total puede expresarse en términos del exceso de portadores Δn_{avg} y su correspondiente tiempo de vida efectivo:

$$J_{ph} = J_{rec} = q \frac{\Delta n_{av}}{\tau_{eff}} W \quad (3.2)$$

El valor de J_{ph} es medido también por el propio instrumento utilizando una célula solar calibrada como referencia situada al lado de la muestra. De manera que combinando las ecuaciones 3.1 y 3.2 puede obtenerse el valor de τ_{eff} :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta\sigma}{J_{ph}(\mu_n + \mu_p)} \quad (3.3)$$

La fotogeneración en la muestra podría ser bastante diferente de la de la célula solar de referencia por cuestiones ópticas (capas antirreflejo, texturización, etc.), lo que supondría una importante fuente de error en el tiempo de vida calculado con la ecuación 3.3. Para solventar este problema, se introduce un factor óptico corrector comparando las medidas de PCD (independientes de la generación) con las de QSSPC. El lector interesado puede encontrar un análisis más detallado de esta técnica de caracterización en la bibliografía [4].

Los datos obtenidos en transitorios de fotoconductancia contienen implícitamente información sobre la curva J_{sc} - V_{oc} del precursor de célula solar. La corriente en cortocircuito es proporcional al nivel de irradiancia, mientras que el exceso de portadores está implícitamente relacionado con la tensión en circuito abierto. Para una célula solar sobre oblea tipo p con un dopado N_A , la tensión V_{oc} implícita de la unión puede calcularse como:

$$implicit-V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\Delta n(N_A + \Delta p)}{n_i^2} + 1 \right) \quad (3.4)$$

donde $\Delta n = \Delta p$ puede aproximarse por el exceso de portadores promediado sobre el grosor de la oblea Δn_{avg} [1].

3.2. Interpretación de medidas de tiempo de vida

Como se ha comentado en el apartado anterior, el análisis de los transitorios de fotoconductancia permite calcular la variación del tiempo de vida efectivo en función del exceso de portadores. En la figura 3-2 se muestran a modo de ejemplo las medidas de τ_{eff} para una misma muestra en condiciones de PCD (flash de luz corto) y QSSPC (largo). Ambas medidas se solapan, puesto que se ha ajustado el factor óptico (f_{opt}) para calibrar correctamente la medida de QSSPC. largo). Además, de los datos de fotoconductancia también puede deducirse la $implicit-V_{oc}$ en función del nivel de iluminación. Para la célula solar, son de especial relevancia los valores de τ_{eff} e $implicit-V_{oc}$ correspondientes a una iluminación de 1 sol.

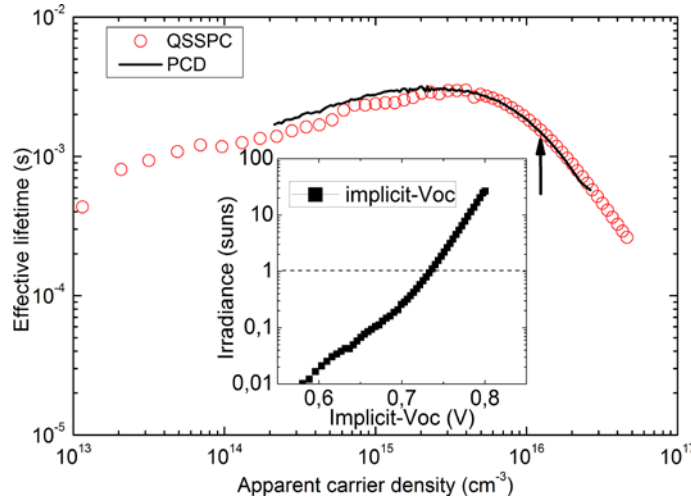


Figura 3-2: Confrontación del τ_{eff} con dos duraciones distintas del pulso del flash de luz (PCD y QSSPC). En la gráfica incrustada se muestra la dependencia de la Implicit- V_{oc} en función de la irradiancia. Los valores tanto de τ_{eff} como de V_{oc} a un sol están marcados con la flecha y la línea discontinua.

Como se avanzó en el capítulo 1, el valor de τ_{eff} que se mide experimentalmente viene determinado por la recombinación total en el volumen y en las superficies de la oblea. En dispositivos de buena calidad con superficies bien pasivadas, el perfil del exceso de portadores en el c-Si puede considerarse aproximadamente plano. En tal caso, τ_{eff} puede calcularse como:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{S_{front}}{W} + \frac{S_{rear}}{W} \quad (3.5)$$

Recordemos que el tiempo de vida en volumen τ_{bulk} tiene en cuenta la recombinación intrínseca en el silicio cristalino: radiativa, Auger y vía defectos (SRH). Por otra parte, S_{front} y S_{rear} son las respectivas velocidades de recombinación superficial en las caras frontal y trasera de la muestra. En particular, para estructuras de test simétricas con ambas superficies igualmente bien pasivadas la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + 2 \frac{S_{eff}}{W} \quad (3.6)$$

Finalmente, en obleas de buena calidad τ_{bulk} suele ser bastante largo de manera que el tiempo de vida efectiva resulta limitado por la recombinación superficial. En esta situación, puede estimarse un límite superior para la velocidad de recombinación superficial:

$$S_{eff} \lesssim \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (3.7)$$

3.3. Caracterización de estructuras de contactos puntuales

Como se ha descrito en el Capítulo 2, para el electrodo posterior de las células solares fabricadas en esta tesis se ha seguido una estrategia de contactos puntuales. Éstos se obtienen mediante la técnica de laser-firing, sin necesidad de pasos fotolitográficos que resultarían de escaso interés industrial. La optimización del proceso de laser-firing debe tener en cuenta tanto la calidad del contacto eléctrico como la degradación que inevitablemente causa en la pasivación de la superficie posterior. Las caracterizaciones realizadas para desarrollar la técnica de laser-firing en nuestro laboratorio incluyen: la medida de la resistencia eléctrica de los contactos fabricados con láser, la comparación del tiempo de vida efectivo antes y después del proceso de laser-firing y, finalmente, el análisis de las características de las células solares. Todos estos estudios deben realizarse para cada estructura de pasivación posterior y tipo de contacto metálico, puesto que todos estos factores influyen en las condiciones óptimas del proceso láser.

Un parámetro geométrico importante que debe considerarse en esta optimización es la fracción de área contactada, que viene dada por:

$$f_c = \pi(r/p)^2 \quad (3.8)$$

donde r es el radio de cada contacto puntual y p la distancia entre ellos (pitch). El valor de f_c debe ser suficiente para conseguir una baja resistencia serie, pero no demasiado alto para preservar una buena pasivación superficial. A lo largo de esta tesis hemos visto que un buen valor de compromiso está alrededor del 1%. Como el tamaño del contacto acaba dependiendo de la fuente láser y de la estructura utilizada en la cara posterior, el pitch se acaba ajustando en cada situación para obtener la f_c deseada de acuerdo a la ecuación (3.8).

3.3.1. Medidas eléctricas para el cálculo de la resistencia de contacto

Para poder caracterizar eléctricamente los contactos puntuales fabricados con láser deben prepararse muestras con la estructura a estudiar en una cara y un contacto óhmico de referencia en la otra. En nuestro caso, hemos analizado matrices de 3×3 contactos puntuales separados una distancia de 1 mm y distribuidos sobre un área de 0.5×0.5 cm². La resistencia eléctrica que se mide es por tanto la equivalente a 9 contactos láser en paralelo ($R_{LFC}/9$). La figura 3-3 muestra la sección de un contacto fabricado por láser firing, al que se le atribuye una resistencia eléctrica R_{LFC} entre los electrodos frontal y posterior. Es importante realizar estas medidas con un sistema de 4 puntas, para eliminar la influencia de la resistencia debida al cableado.

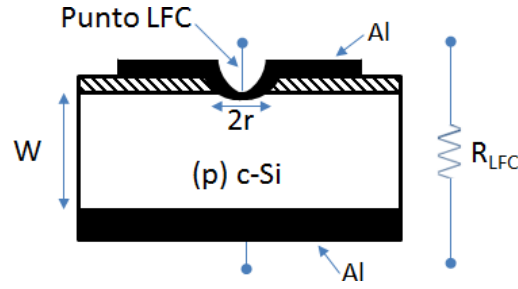


Figura 3-3: Esquema de la estructura test para medir la resistencia del contacto LFC (laser-fired contact).

El valor de R_{LFC} para cada contacto viene determinado por las siguientes contribuciones: la resistencia debida a los electrodos metálicos (tanto frontal como trasero), la resistencia distribuida en el volumen del silicio (spreading resistance) y, finalmente, la propia resistencia del contacto láser [5].

$$R_{LFC} = R_m + R_{sp} + R_c = R_m + \frac{\rho_b}{2\pi r} \operatorname{atan}\left(\frac{2W}{r}\right) + \frac{\rho_c}{\pi r^2} \quad (3.9)$$

donde ρ_b es la resistividad de la oblea, r es el radio del contacto láser y ρ_c su correspondiente resistencia específica de contacto. La contribución de R_m puede generalmente despreciarse debido a que es tres órdenes de magnitud inferior al resto de resistencias. Por otra parte, como el tamaño de los contactos láser suele ser muy pequeño comparado con el grosor de la oblea podemos suponer que $\operatorname{atan}(2W/r) \approx \pi/2$. Teniendo esto en cuenta, la resistencia del contacto láser normalizada a su área puede expresarse como [5]:

$$r_{LFC} = R_{LFC} \times \pi r^2 \approx \frac{\pi}{4} \rho_b r + \rho_c \Rightarrow \rho_c = r_{LFC} - \frac{\pi}{4} \rho_b r \quad (3.10)$$

Por tanto, midiendo la resistencia asociada a los contactos láser y su tamaño puede deducirse fácilmente la resistencia específica de contacto ρ_c . El proceso de láser firing debe optimizarse para cada estructura a fin de obtener el menor valor posible de ρ_c [6]. Como referencia, para el tipo de dispositivos fabricados en esta tesis se puede considerar muy bueno un valor de $\rho_c < 3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Otro aspecto importante a resaltar es la dependencia de r_{LFC} con el tamaño del contacto. Como puede advertirse en la ecuación (3.10), para disminuir la resistencia normalizada del contacto láser conviene que su diámetro sea pequeño. En la práctica esto puede conseguirse mejorando el enfoque del haz láser, o bien reduciendo su energía durante el proceso [7].

3.3.2. Velocidad de recombinación superficial en estructuras con láser-firing

Como se ha comentado en el apartado 3.2, el tiempo de vida efectivo de los portadores fotogenerados (τ_{eff}) es un parámetro indicativo de la buena pasivación superficial de la oblea de c-

Si. En particular, de acuerdo con la ecuación (3.7) la medida de τ_{eff} puede utilizarse para estimar la velocidad de recombinación superficial efectiva (S_{eff}) en muestras simétricas (la misma estructura de pasivación sobre ambas caras). Al hacer los contactos puntuales LFC (laser-fired contacts) la pasivación empeora, puesto que el láser ablate parcial o totalmente la capa pasivante, además de dañar la zona en los micro-contactos. Para evaluar esta degradación en la pasivación se han realizado medidas del tiempo de vida en las muestras antes y después del proceso de laser-firing. Partiendo de una muestra simétrica, la primera medida de τ_{eff} permite estimar la velocidad de recombinación superficial antes del proceso de laser-firing ($S_{ini} \lesssim W/2\tau_{eff}$). A continuación se deposita una capa metálica de aluminio y se realizan los contactos láser. Tras eliminar con un ataque húmedo la capa de aluminio, una segunda medida de τ_{eff}^{LFC} permite deducir la velocidad de recombinación superficial efectiva en la cara con la matriz de contactos puntuales:

$$\frac{1}{\tau_{eff}^{LFC}} \approx \frac{S_{ini}}{W} + \frac{S_{fin}}{W} \implies S_{fin} \lesssim W \left(\frac{1}{\tau_{eff}^{LFC}} - S_{ini} \right) \quad (3.11)$$

donde se ha supuesto una oblea de buena calidad con un tiempo de vida en volumen muy largo. Para estructuras de pasivación con capas de alúmina, este estudio puede realizarse de forma mucho más sencilla sin necesidad de depositar y atacar la capa de metal (ver apartado 2.5.2 en el capítulo anterior). En el caso de utilizar una lámina de papel de aluminio como electrodo, ésta puede retirarse mecánicamente sin necesidad de ataques para realizar la segunda medida de tiempo de vida.

3.4. Caracterización de dispositivos completos

Finalmente, la caracterización óptica y eléctrica de los dispositivos acabados también es fundamental para identificar las estructuras, procesos y tratamientos óptimos que derivarán en un aumento de la eficiencia de las células solares. A continuación se describen las principales caracterizaciones ópticas y eléctricas que se han realizado en todos los dispositivos.

3.4.1. Medida de las características corriente-tensión (oscuridad/AM1.5)

El trazador de características eléctricas utilizado es un equipo HP4142B, que combina una fuente de tensión con el sistema de medida de corriente (source-meter). Este sistema permite adquirir curvas corriente-tensión sobre 4 cuadrantes, requisito necesario para poder caracterizar células solares bajo iluminación. Las medidas se pueden hacer en configuración de 2 o 4 puntas. En dispositivos de test pequeños por los que circula una baja corriente la configuración a 2 puntas puede ser suficiente. En las células solares las medidas se realizan a 4 puntas para eliminar el efecto

de la resistencia de los cables. Las curvas de la corriente (más concretamente, densidad de corriente) en función de la tensión aplicada (J-V) son las medidas más características de una célula solar fotovoltaica. Estas curvas J-V se miden tanto en oscuridad como bajo una iluminación estándar equivalente a 1 sol (AM1.5, 100 mW/cm²) a una temperatura controlada de referencia (25°C).

En las células solares de heterounión, debido a los defectos en la interfaz a-Si/c-Si, la recombinación en la zona de carga de espacio de la unión puede ser significativa [8]. Teniendo esto en cuenta, para describir las curvas J-V de este tipo de dispositivos suele ser necesario un modelo de dos diodos [9] como el que se muestra en la figura 3-4. Este circuito equivalente incluye la corriente fotogenerada (J_{ph}), un diodo ideal de difusión, un segundo diodo de recombinación y las resistencias serie (R_s) y paralelo (R_p). Estas últimas son resistencias parásitas que tienen en cuenta el efecto de los electrodos y los posibles cortocircuitos en el dispositivo [10].

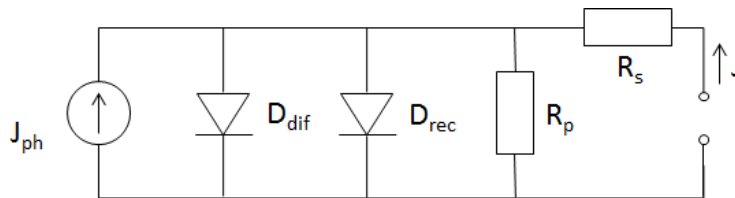


Figura 3-4: Circuito equivalente del modelo de dos diodos de una célula solar fotovoltaica real con resistencias serie y paralelo.

La característica J-V de este circuito equivalente viene dada por la ecuación 3.12 donde J_{01} y J_{02} son las densidades de corriente de saturación para cada diodo, mientras que n_1 y n_2 son sus correspondientes factores de idealidad.

$$J = J_{01} \left[\exp\left(\frac{V-R_s J}{n_1 k T}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[\exp\left(\frac{V-R_s J}{n_2 k T}\right) - 1 \right] + \frac{V-R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (3.12)$$

El diodo principal con $n_1 \approx 1$ describe el transporte por difusión en la unión p/n, principalmente en el lado de la oblea. Este diodo domina a valores altos de polarización directa, por lo que el parámetro J_{01} suele ser determinante en el valor que alcanza la tensión en circuito abierto de las células solares. El diodo de recombinación con $n_2 \approx 2$ se observa generalmente a valores moderados de polarización directa, y suele tener influencia en el FF de las células solares [4], [11]. En algunos casos, sobre todo si la recombinación en la interfaz o en la zona de carga de espacio es importante, puede acabar observándose un único comportamiento exponencial con un factor de idealidad comprendido entre 1 y 2 [4], [11].

Las curvas J-V medidas en oscuridad ($J_{ph} = 0$) pueden ajustarse de acuerdo a la ecuación 3.12 para evaluar los diferentes parámetros del modelo. En la figura 3-5 se muestra un ejemplo de ajuste (línea roja) a la curva experimental (círculos) donde se aprecian claramente las pendientes de los dos diodos y el efecto de R_s en la zona de corriente elevada. En el ajuste no se ha tenido en cuenta el valor de R_s en la ecuación, sino que ésta puede obtenerse del ajuste mostrado en la figura interna. En ella se muestra la tensión que cae en la resistencia serie (ΔV), que puede calcularse como indica la ecuación (3.13) a partir de la relación entre la corriente que resulta del ajuste y la que circula realmente por el dispositivo (J_{diodo}/J). De manera que el valor de R_s viene dado por la pendiente del ajuste lineal a ΔV en función de J .

$$\Delta V = nV_T \ln \frac{J_{diodo}}{J} = R_s \cdot J \Rightarrow R_s = \frac{\Delta V}{J} \quad (3.13)$$

Si el proceso de fabricación está bien optimizado, el valor de la resistencia paralelo suele ser bastante grande y su efecto es difícil de observar. En toda caso, puede estimarse en la zona de muy baja polarización directa o si en inversa se observa un comportamiento lineal [12].

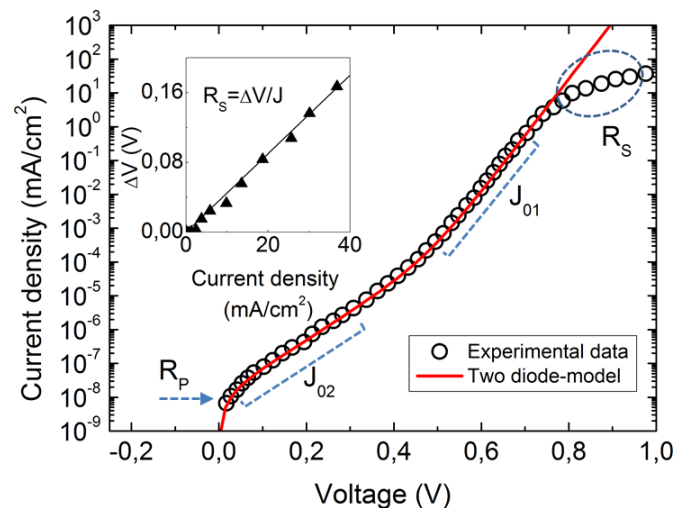


Figura 3-5: Ajuste del modelo de dos diodos en una curva J-V en oscuridad. El gráfico interior muestra la caída de tensión en la resistencia serie del dispositivo en función de la densidad de corriente.

El principal efecto de las resistencias parásitas es una reducción en el valor del FF. Obviamente, para mejorar la célula solar conviene una R_s lo menor posible ($<1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y una R_p muy grande ($>1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Como ya se comentó en el apartado 1.2 del capítulo 1, sobre las curvas J-V medidas en condiciones de iluminación AM1.5 se identifican los valores de la densidad de corriente en cortocircuito (J_{sc}) y tensión en circuito abierto (V_{oc}). A partir de ellos y del punto de máxima densidad de potencia eléctrica $P_{max} = J_{mp} V_{mp}$ se calcula el factor de forma o fill factor (FF):

$$FF(\%) = \frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{sc} V_{oc}} \times 100 \quad (3.14)$$

Finalmente, recordemos que con estos parámetros se calcula la eficiencia de conversión fotovoltaica de la célula solar:

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_s} \times 100 \quad (3.15)$$

donde P_s es la potencia de la radiación solar incidente, que para condiciones estándar es 100 mW/cm².

3.4.2. Técnica de Suns-V_{oc}

Las medidas de tiempo de vida descritas anteriormente en este capítulo se realizan sobre precursores de dispositivo. Ya hemos discutido la degradación que el paso de láser-firing para puede causar en la pasivación superficial, pero estas medidas deben realizarse en cualquier caso sin el contacto metálico. Esta limitación se debe a que la presencia del electrodo impediría adquirir la señal de fotonconducancia al saturarse la señal del detector. No obstante, en un dispositivo completo la mera presencia del metal como contacto puede modificar según sea su función de trabajo la curvatura de bandas en el semiconductor. Incluso el mismo proceso de depósito de los contactos puede también afectar a la pasivación superficial debido a pasos térmicos, bombardeo de iones, etc. Por todo ello, puede ser relevante conocer el tiempo de vida efectivo final en los dispositivos ya completos. Esto puede realizarse mediante la técnica Suns-V_{oc}, también conocida como Quasi-steady-state V_{oc} (QssV_{oc}), que fue desarrollado por R.A. Sinton y A. Cuevas [13]. Esta medida se realiza sobre células solares completas, adquiriendo con un osciloscopio la tensión V_{oc} para un nivel de iluminación variable generado por una lámpara flash. El nivel de iluminación en soles (I_{suns}) se mide simultáneamente con un detector calibrado, que se conecta al segundo canal del osciloscopio. Estos valores se multiplican por la J_{sc} a 1 sol (medida con el simulador solar) para calcular la correspondiente corriente en cortocircuito a cada nivel de iluminación ($J_{sc} = I_{suns} \times J_{sc}|_{1\ sun}$). Con un flash de luz largo esta medida resulta en curvas J_{sc} -V_{oc} cuasi-estáticas, que pueden interpretarse como pseudo-características J-V donde se elimina el efecto de la resistencia serie. En la figura 3-6 se compara la curva J-V real medida con el simulador solar con la pseudo J-V que se extrae de las medidas de Suns-V_{oc}. Como puede observarse la resistencia serie afecta eminentemente al FF y sólo para valores muy elevados disminuiría también la corriente en cortocircuito. Puede observarse como en torno al punto de máxima potencia la eficiencia de conversión se reducirá respecto a la característica ideal, debido a la potencia eléctrica que disipa en la resistencia serie del dispositivo [9]. El pseudo fill-factor (pFF) que se obtiene en las medidas de Suns-V_{oc} es indicativo de la calidad intrínseca de la heterounión, al venir determinado sólo por los términos de diodo.

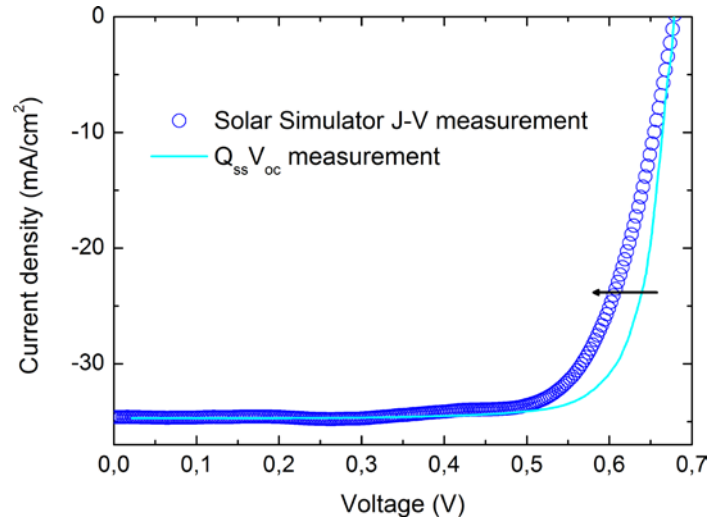


Figura 3-6: Comparación de la característica corriente-tensión de una célula solar de SHJ medida con un simulador solar bajo condiciones estándar de iluminación AM1.5 (círculos) frente a la misma característica pero esta vez calculada a partir de los datos de la medida $Q_{ss}V_{oc}$ de la misma muestra (línea).

Las medidas de $Q_{ss}V_{oc}$ también permiten calcular el tiempo de vida efectivo en células solares completas, incluidos los contactos metálicos[14]. Para ello se tiene en cuenta que la tensión V_{oc} está relacionada con el exceso de portadores. En el caso de células solares fabricada sobre una oblea tipo p:

$$np \approx \Delta n(N_A + \Delta n) = n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right) \quad (3.16)$$

ecuación que puede resolverse para Δn obteniendo:

$$\Delta n = \frac{\sqrt{N_A^2 + 4n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right)} - N_A}{2} \quad (3.17)$$

La generación neta para cada nivel de iluminación puede estimarse con muy buena aproximación a partir de la de corriente en cortocircuito:

$$G \approx \frac{1}{q} \frac{J_{sc}|_{1\ sun}}{W} I_{suns} \quad (3.18)$$

donde recordemos que $J_{sc}|_{1\ sun}$ es la que se mide con el simulador solar para una iluminación de referencia AM1.5 (100 mW/cm²). Finalmente, de las ecuaciones (3.17) y (3.18) se obtiene el tiempo de vida efectivo final:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.19)$$

que permite evaluar la degradación causada en la pasivación superficial durante la formación de los contactos y los pasos de metalización. En la figura 3.17 se compara el τ_{eff} medido por QSSC en un precursor de dispositivo con el que se deduce de las medidas de $Q_{ss}V_{oc}$ para la célula solar acabada. Como era de esperar, el tiempo de vida efectivo que se mide en los dispositivos completos empeora respecto al del precursor antes de realizar los contactos. Esto se debe a la variación de la estructura de bandas que puede inducir la presencia del metal y, sobretodo, a la degradación de la pasivación superficial en la zona contactada durante el paso de laser-firing.

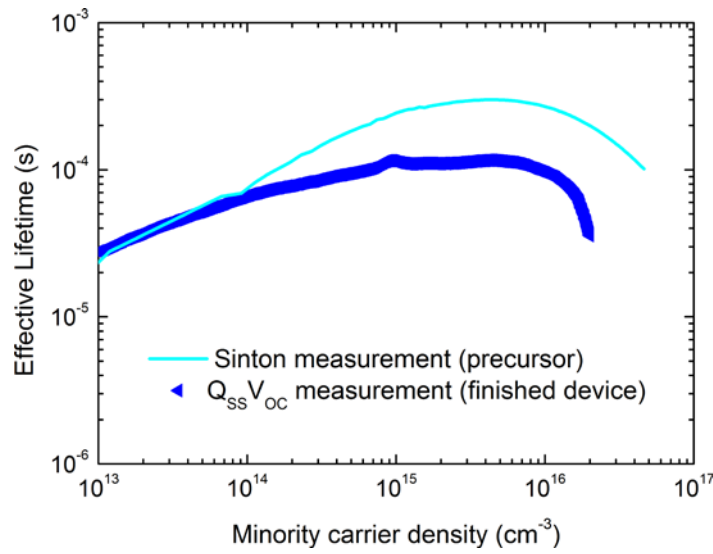


Figura 3-7: Medida de τ_{eff} en los precursores de dispositivo con un aparato Sinton (línea) comparada con los valores que se calculan a partir de los datos de una medida $Q_{ss}V_{oc}$ para la célula solar completa (triángulos).

3.4.3. Eficiencia cuántica de las células solares y longitud de difusión

La eficiencia cuántica externa (EQE, external-quantum-efficiency) de una célula solar se define como la fracción de pares electrón-hueco que se colectan por fotón incidente, para una longitud de onda determinada y con el dispositivo en condiciones de cortocircuito. Esta medida resulta fundamental para completar la caracterización óptica y eléctrica de las células solares, puesto que permite obtener información sobre distintas capas y zonas del dispositivo. A longitudes de onda cortas se aprecia la calidad del electrodo frontal y del emisor, mientras que para longitudes de onda largas domina el efecto del contacto posterior. También es de interés la curva de reflectancia (R) que se mide desde la cara frontal del dispositivo, puesto que determina la fracción de radiación incidente que se refleja sin tan siquiera entrar en la célula solar. En este trabajo las medidas de EQE se han realizado con un equipo QEX10 de PVMeasurements, mientras que las curvas de R se han obtenido con un espectrofotómetro UV-VIS-IR Shimadzu 3600. Los espectros de EQE y R pueden utilizarse para calcular la eficiencia cuántica interna (IQE, internal-quantum-efficiency), de la siguiente manera:

$$IQE = \frac{EQE}{1-R} \quad (3.20)$$

La curva IQE determina la fracción de pares-electrón hueco que se colectan por fotón que entra en la célula solar, para cada longitud de onda y con el dispositivo en condiciones de cortocircuito. De esta manera puede evaluarse la fracción de radiación que, aun entrando en el dispositivo, no da lugar a fotocorriente. Esto puede ocurrir porque la radiación no sea absorbida por el semiconductor (fotones de energía menor que el gap), o bien porque los portadores fotogenerados recombinan antes de ser colectados. En este sentido, la representación del inverso de IQE en función de la longitud de penetración de la luz (inverso del coeficiente de absorción) permite obtener mediante un ajuste la longitud de difusión efectiva (L_{eff}) de los portadores en la oblea [15]:

$$\frac{1}{IQE} = 1 + \frac{\cos(\theta)}{L_{eff}} \alpha^{-1} \quad (3.21)$$

donde el ángulo $\theta=41.8^\circ$ tiene en cuenta la refracción de la luz incidente en la superficie de obleas texturizadas. En el caso de obleas pulidas se toma $\cos(\theta)=1$. El valor de L_{eff} es determinante tanto en la eficiencia de colección de los portadores fotogenerados como en el valor de la corriente inyectada en oscuridad [16]. Un valor de L_{eff} que supere ampliamente el grosor de la oblea favorecerá una eficiente colección de los portadores fotogenerados (mejor J_{sc}), a la vez que reducirá la corriente en oscuridad (mejor V_{oc}).

En la figura 3-8 se muestran curvas típicas de reflectancia e IQE, calculada a partir de la medida de EQE según la ecuación (3.20), para una célula solar de heterounión. En la gráfica interior se representa el inverso de IQE en función de α^{-1} , gráfica cuyo ajuste permite obtener L_{eff} . Comparando estas medidas para dispositivos con diferentes estructuras puede optimizarse el proceso de fabricación.

Además, a partir del valor de L_{eff} puede calcularse la velocidad de recombinación superficial efectiva en la cara posterior de la célula solar [17]:

$$S_{rear} = \frac{D_b}{L_b} \times \frac{L_b - L_{eff} \cdot \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)}{L_{eff} - L_b \cdot \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)} \quad (3.22)$$

donde D_b es el coeficiente de difusión de los portadores minoritarios en la base y $L_b = \sqrt{D_b \tau_b}$ la longitud de difusión en el volumen de la oblea. Para las obleas de c-Si tipo p utilizadas en esta tesis puede tomarse $D_b = 30 \text{ cm}^2/\text{s}$ en el caso de resistividad $2.5 \text{ } \Omega\text{-cm}$ y $D_b = 23 \text{ cm}^2/\text{s}$ para $0.5 \text{ } \Omega\text{-cm}$. Al tratarse de obleas de alta calidad (float-zone) el tiempo de vida en volumen puede considerarse sólo limitado por la recombinación intrínseca en el c-Si (banda a banda y Auger). Podemos estimar un valor $\tau_b = 14 \text{ ms}$ en el caso de resistividad $2.5 \text{ } \Omega\text{-cm}$ y 0.8 ms para los

sustratos más dopados de $0.5 \Omega\text{-cm}$ [18]. El valor de S_{rear} calculado según la ecuación (3.22) determina la velocidad de recombinación superficial efectiva en estructuras de contactos puntuales en la cara posterior. Esta información completa la que se obtenía de la ecuación (3.11) introducida en el apartado 3.3.2, puesto que aquí se tiene también en cuenta el efecto del contacto metálico [6].

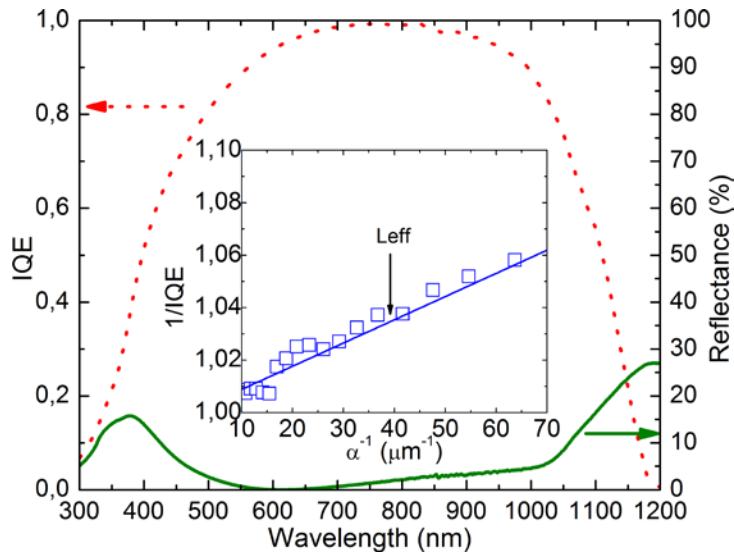


Figura 3-8: Eficiencia cuántica interna (línea de puntos), reflectancia (línea continua) y longitud de difusión efectiva (pendiente del ajuste en la gráfica interna).

Referencias

- [1] R. a. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 17, p. 2510, 1996.
- [2] "Sinton Instruments, WCT 120, User manual." .
- [3] D. T. Stevenson and R. J. Keyes, "Measurement of Carrier Lifetimes in Germanium and Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 2, p. 190, May 1955.
- [4] I. Martín, "Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films," Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.

- [5] P. Ortega, A. Orpella, I. Martín, M. Colina, G. López, C. Voz, M. I. Sánchez, C. Molpeceres, and R. Alcubilla, “Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 2, pp. 173–180, Mar. 2012.
- [6] H. Plagwitz and R. Brendel, “Analytical model for the diode saturation current of point-contacted solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2006.
- [7] P. Ortega, A. Orpella, G. López, I. Martín, C. Voz Sánchez, M. Colina Brito, I. Sánchez Anierte, R. Alcubilla González, F. Perales, and C. Molpeceres, “Optimization of the Rear Point Contact Scheme of Crystalline Solar Cells Using Laser-Fired Contacts,” in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2010, pp. 2126–2129.
- [8] D. Pysch, A. Mette, and S. W. Glunz, “A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 18, pp. 1698–1706, Nov. 2007.
- [9] M. A. Green, *Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications*. Prentice-Hall, 1981.
- [10] S. J. Ransome, J. H. Wohlgemuth, and K. C. Heasman, “Quantifying PV losses from equivalent circuit models, cells, modules and arrays,” in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2004.
- [11] D. Muñoz, “Silicon heterojunction solar cells obtained by Hot-Wire CVD,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2008.
- [12] S. M. de Nicolás, “a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: back side assessment and improvement,” Université Paris-Sud, 2012.
- [13] R. A. Sinton, “A Quasi-Steady-State Open-Circuit Voltage Method for Solar Cell Characterization,” in *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2000, pp. 1152–1155.
- [14] M. J. Kerr, A. Cuevas, and R. a. Sinton, “Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 1, p. 399, 2002.
- [15] P. A. Basore, “Extended spectral analysis of internal quantum efficiency,” in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, 1993, pp. 147–152.
- [16] B. Fischer, “Loss Analysis of Crystalline Silicon Solar Cells using Photoconductance and Quantum Efficiency Measurements,” 2003.
- [17] J. Singh, *Semiconductor Devices: Basic Principles*. 2000.

4. Desarrollo del emisor de heterounión

En este capítulo se van a explicar los experimentos realizados para desarrollar las diversas capas del emisor de heterounión con dopado n sobre obleas de silicio cristalino tipo p. Los principales parámetros a optimizar son el espesor y dopado de las capas de silicio amorfo, así como las condiciones de depósito del óxido conductor transparente para obtener la mejor homogeneidad, conductividad y transparencia. Por último, se describe la optimización de la rejilla metálica del contacto frontal con el fin de obtener el mejor compromiso entre sombra y resistencia serie.

4.1. Optimización de las capas de a-SiC_x:H

Como ya se ha descrito en el capítulo 2, el emisor de heterounión consta de una bicapa de silicio amorfo depositada por PECVD sobre la oblea de c-Si justo después del paso de limpieza RCA. La primera es una capa muy fina, sólo unos 4 nm de espesor, de carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC_x:H) intrínseco. La función de esta capa amortiguadora (buffer layer) es pasivar la superficie de la oblea, a la vez que su ligero contenido de carbono favorece la formación de una heterounión abrupta [1]. Para optimizar esta primera capa intrínseca se ha medido su absorción óptica mediante Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) [2]. En esta técnica las capas depositadas sobre vidrio se introducen en un líquido transparente cuyo índice de refracción presenta una alta dependencia con la temperatura. Se hace incidir un haz de luz monocromática perpendicularmente a la muestra, que se calienta de acuerdo a su absorción para esa longitud de onda. El calor que se difunde al líquido por conductividad térmica da lugar a un gradiente en su índice de refracción. Este efecto desvía un haz láser que se había alineado inicialmente de forma rasante a la superficie de la muestra. La medida de esta desviación con un fotodetector, si se ha realizado una cuidadosa calibración, permite calcular la correspondiente absorción de la capa. La sensibilidad de la técnica PDS es muy elevada, de manera que puede obtenerse información sobre la concentración de defectos en el material a partir de su absorción subgap. Una descripción detallada de esta técnica puede encontrarse en la bibliografía [3]. En la

zona de alta absorción también resultan útiles las medidas de transmisión, que permiten comparar el valor de E_g para capas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito o variando su contenido de carbono.

La segunda capa de unos 15 nm de espesor es de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), que se dopa tipo n añadiendo fosfina a la fase gas durante el depósito por PECVD. Ésta capa depositada sobre una oblea tipo p es la que da lugar a la unión rectificadora necesaria para fabricar la célula solar. Para optimizar el emisor de heterounión se ha analizado la conductividad de las capas en función de la cantidad de fosfina añadida durante el depósito. También se ha analizado en función del nivel de dopado la energía de la banda prohibida y la concentración de defectos en el material, de nuevo a partir de medidas de absorción y transmisión óptica. Finalmente, se ha evaluado la calidad de estas capas a partir de medidas de QSSPC en estructuras de emisor de heterounión tanto sobre sustratos pulidos como texturizados.

4.1.1. Caracterización del material en capas de a-SiC_x:H intrínseco

Las capas de a-SiC_x:H intrínseco incorporadas como *buffer* en los dispositivos desarrollados en esta tesis se han depositado por PECVD. Para optimizar el material se ha analizado la absorción óptica medida por PDS de muestras obtenidas variando tanto la temperatura de sustrato como la mezcla de gases durante el proceso de depósito. La técnica de caracterización PDS proporciona medidas muy precisas de la absorción óptica (A), es decir, la fracción de radiación incidente absorbida por la muestra. Su extrema sensibilidad permite alcanzar límites de detección muy pequeños ($A < 10^{-5}$), pudiendo así evaluar la absorción subgap relacionada con los defectos del material. En la región de alta absorción por transiciones banda a banda, cuando la medida de PDS se satura, resultan también útiles las medidas de transmisión. Para una capa de espesor d y reflexión R , sin tener en cuenta efectos de interferencia dentro de la muestra, los espectros de absorción y transmisión puede expresarse como:

$$A = (1 - R)[1 - \exp(-ad)] \quad (4.1)$$

$$T = (1 - R)\exp(-ad) \quad (4.2)$$

A partir de estas medidas puede calcularse el coeficiente de absorción (α) propio del material en todo el rango de interés. En particular, para fotones de energía mayor que la banda prohibida:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega} \Rightarrow \sqrt{\alpha\hbar\omega} \propto \hbar\omega - E_g \quad (4.3)$$

de manera que una regresión lineal permite obtener el valor de E_g para el material (ley de Tauc).

Las muestras analizadas tienen un espesor de unos 250 nm y están depositadas sobre vidrio. En primer lugar se estudiaron muestras de a-Si:H sin carbono, obtenidas con un flujo de 40 sccm de silano (SiH_4) y una presión de proceso de 0.5 mbar a tres temperaturas distintas de sustrato: 300°C, 225°C y 160°C. En la figura 4-1 se representa tanto el coeficiente de absorción α a la izquierda, como $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ a la derecha para calcular el valor de E_g según la ley de Tauc. Del ajuste lineal a $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en la zona de alta absorción ($\hbar\omega > 2 \text{ eV}$) puede deducirse el valor de E_g a partir del punto de intersección con el eje de energía. Se observa que el valor de E_g disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de depósito, efecto que podría estar relacionado con un menor contenido de hidrógeno en el material [4]. No se observan diferencias importantes en la absorción subgap ($\hbar\omega < 1.5 \text{ eV}$), lo que indicaría una concentración de defectos similar en los tres materiales. Sí que se aprecian diferencias en la región intermedia (frente de Urbach), que da información sobre las colas de estados localizados en los extremos de las bandas de energía. Este frente de absorción se hace algo más abrupto al aumentar la temperatura de depósito, como cabría esperar de un material con menos desorden [4].

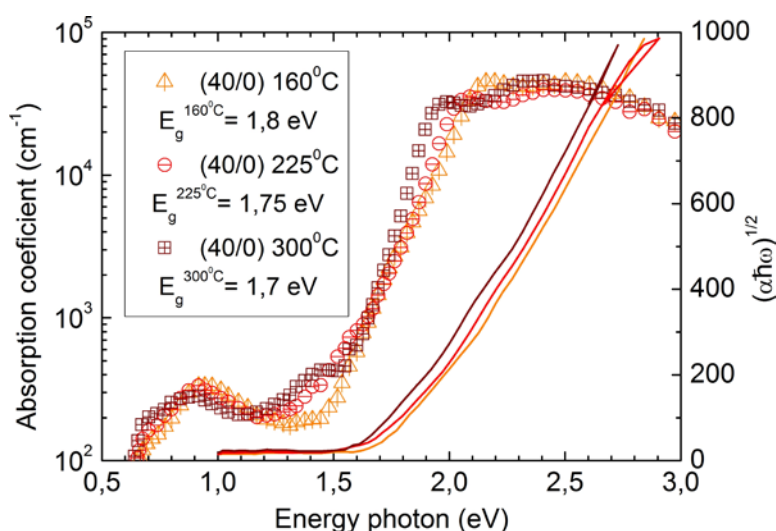


Figura 4-1: Medidas del coeficiente de absorción α por PDS (símbolos) y cálculo de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ a partir de curvas de transmisión (líneas) en función de la energía del fotón, para muestras de a-Si:H sin carbono depositadas a tres temperaturas distintas.

En segundo lugar, se ha estudiado el mismo efecto de variación de la temperatura de sustrato pero esta vez para muestras de a-SiC_x:H que sí incorporan carbono. Los gases introducidos durante el depósito por PECVD son 30 sccm de SiH_4 y 10 sccm de metano (CH_4), manteniendo de nuevo una presión de proceso de 0.5 mbar. En la absorción subgap vuelve a no observarse una diferencia importante con la temperatura de depósito, lo que indicaría una concentración de defectos profundos similar (fig. 4-2). También vuelve a observarse una disminución de E_g a mayores temperaturas de sustrato, muy probablemente por una menor incorporación de hidrógeno en las capas. En cualquier caso, los valores de E_g son significativamente más altos como cabe esperar de la incorporación de carbono en estas capas. Finalmente, el frente de Urbach vuelve a

hacerse más abrupto conforme aumenta la temperatura de depósito. Este efecto se debería de nuevo a una microestructura del material con menos desorden, que resultaría en una densidad de estados localizados menor en los extremos de las bandas de energía.

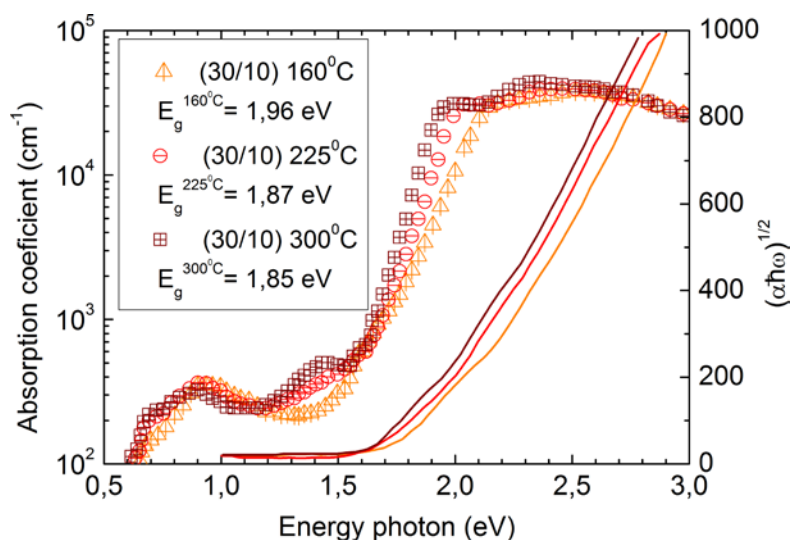


Figura 4-2: Medidas del coeficiente de absorción α por PDS (símbolos) y cálculo de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ a partir de curvas de transmisión (líneas) en función de la energía del fotón, para muestras de a-SiC_x:H depositadas a tres temperaturas distintas.

Durante el desarrollo de esta tesis hemos observado que las capas que incorporan carbono permiten obtener heterouniones más abruptas, debido a la mayor diferencia de energía respecto a la banda prohibida del silicio cristalino. Además, entre las capas de a-SiC_x:H los mejores resultados en cuanto a pasivación se obtuvieron a 300°C de temperatura de sustrato. En cualquiera de las temperaturas de depósito estudiadas el contenido de hidrógeno parece ser suficiente para pasivar la interfaz, siendo preferible un material de microestructura más ordenada y con menos estados localizados.

4.1.2. Optimización del dopado de la capa n

La caracterización de la conductividad eléctrica de las capas de a-Si:H dopadas tipo n se ha realizado mediante el método TLM (Transmission Line Method). Esta técnica consiste en medir con un multímetro la resistencia entre dos contactos separados por distintas distancias. En la figura 4-3 se muestra un esquema de las muestras utilizadas para realizar las medidas con el método TLM, donde d es el grosor de la capa dopada, y W la anchura de los contactos metálicos, que están separados entre sí una distancia variable (l_1, l_2, l_3).

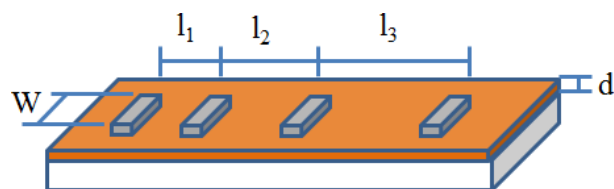


Figura 4-3: Esquema de la muestra usada para medir las conductividades a partir del método TLM.

Una vez se ha medido la resistencia para cada pareja de contactos, estos valores se representan en función de la distancia de separación. Así se obtiene una recta de cuya pendiente puede calcularse la resistividad del material, teniendo en cuenta el grosor de la capa y la anchura de los contactos. Además, una extrapolación del ajuste a distancia cero determina la resistencia de contacto entre el electrodo metálico y la capa. Aunque en nuestro caso esta resistencia de contacto resulta despreciable.

$$R = \frac{\rho}{wd} l \Rightarrow \rho = \text{pendiente} \cdot Wd \quad (4.4)$$

Para obtener las capas de a-Si:H (n) por PECVD se han utilizado como gases precursores silano y una mezcla compuesta por un 5% de fosfina diluida también en silano. Se han analizado tres muestras ajustando los flujos de cada precursor para variar la relación silano/fosfina en fase gas durante el depósito (Tabla 4-2). El flujo total de gas, en su mayor parte formado por silano, se mantiene invariable en 40 sccm. La presión de proceso vuelve a ser 0.5 mbar y los sustratos se mantienen a 300 °C durante el depósito. El grosor de las capas estudiadas es de unos 200-250 nm y la anchura W de los contactos metálicos es 1 cm. En la figura 4-4 se representan las resistencias medidas para cada muestra en función de la distancia entre los contactos. La resistividad de cada una de las capas, así como su conductividad ($\sigma = 1/\rho$), pueden calcularse a partir de la correspondiente pendiente de la gráfica utilizando la ecuación 4.4. En la tabla 4-2 se recogen los resultados obtenidos en función del nivel de dopado de las muestras. Los valores de conductividad son similares para las tres muestras y no se observa una dependencia clara con el nivel de dopado. De hecho, la menor resistividad se obtuvo para la muestra con la menor concentración de fosfina en fase gas (0.2%). Aunque este resultado pueda parecer sorprendente, debe tenerse en cuenta que la eficiencia de dopaje en el silicio amorfo suele ser muy baja [4]. Es más, una incorporación excesiva de impurezas aumenta el desorden en la microestructura y puede acabar resultando en una mayor concentración de defectos.

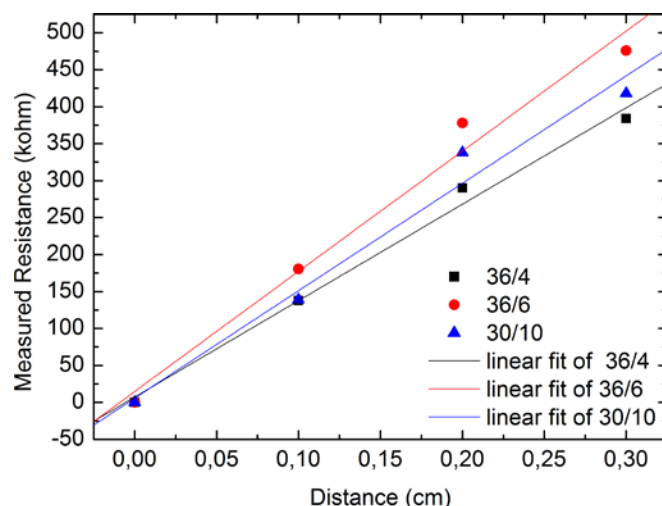


Figura 4-4: Resistencia en función de la distancia entre contactos de las tres capas dopadas.

Tabla 4-1: Condiciones de depósito de las capas dopadas de a-Si:H(n) caracterizadas eléctricamente, con sus correspondientes valores de resistividad y conductividad.

| SiH_4 [sccm] | $\text{SiH}_4:\text{PH}_3(5\%)$ [sccm] | PH_3/SiH_4 [%] | Resistividad, ρ [Ωcm^2] | Conductividad, σ [Scm^{-2}] |
|--------------------------|---|-----------------------------------|---|--|
| 36 | 4 | 0.2 | 26.1 | $3.83 \cdot 10^{-2}$ |
| 36 | 6 | 0.3 | 40.3 | $2.46 \cdot 10^{-2}$ |
| 30 | 10 | 0.5 | 37.8 | $2.65 \cdot 10^{-2}$ |

También se ha realizado una caracterización óptica de capas de a-Si:H(n) a partir de medidas de absorción y transmisión, siguiendo el procedimiento explicado en el apartado anterior. En este caso la concentración de fosfina en fase gas se ha variado entre 0.1 y 0.4%, manteniendo de nuevo un flujo total invariable de 40 sccm durante el proceso de depósito (Tabla 4-3).

Tabla 4-2: Condiciones de depósito de las capas dopadas de a-Si:H(n) caracterizadas ópticamente con medidas de absorción (PDS) y transmisión.

| Muestra | SiH_4 [sccm] | $\text{SiH}_4:\text{PH}_3(5\%)$ [sccm] | PH_3/SiH_4 [%] |
|---------|--------------------------|---|-----------------------------------|
| A | 38 | 2 | 0.1 |
| B | 36 | 4 | 0.2 |
| C | 32 | 8 | 0.4 |

En la figura 4-5 se representan en función de la energía del fotón el coeficiente de absorción medido por PDS (izquierda) y el cálculo $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ a partir de medidas de transmisión (derecha).

Un ajuste lineal a $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en la zona de alta absorción ($\hbar\omega > 2 \text{ eV}$) permite obtener la energía de la banda prohibida según la ley de Tauc. En los valores de E_g que se obtienen, incluidos en la leyenda de la figura 4-5, no se aprecia una variación significativa con el nivel de dopado. Sí se observa que son algo menores que los valores de E_g medidos en capas intrínsecas de a-Si:H obtenidas en condiciones de depósito similares (figura 4-1). Otra diferencia respecto a las capas intrínsecas se observa en las medidas de PDS, donde la absorción subgap ($\hbar\omega < 1.5 \text{ eV}$) es bastante mayor para las capas dopadas. En este rango el coeficiente de absorción aumenta con el nivel de dopado, como cabría esperar de una mayor concentración de defectos [4].

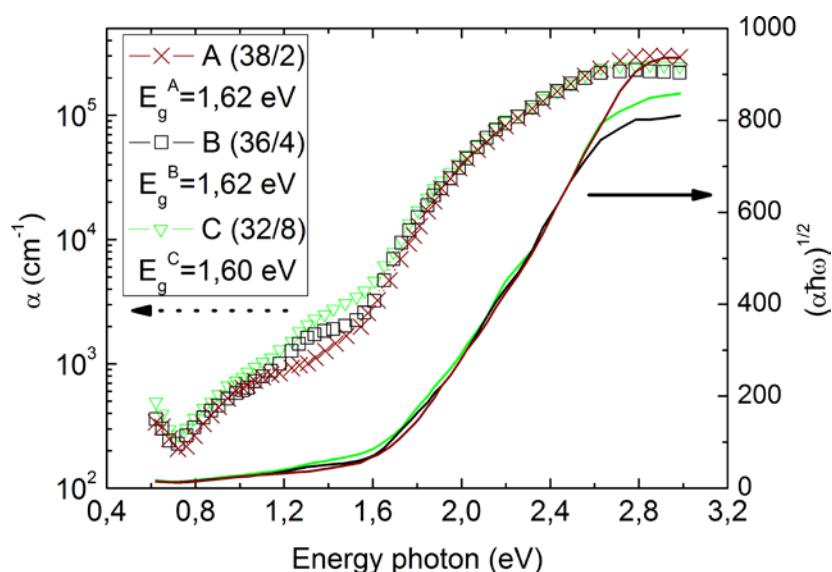


Figura 4-5: Medidas del coeficiente de absorción α por PDS (símbolos) y cálculo de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ a partir de curvas de transmisión (líneas) en función de la energía del fotón, para diferentes muestras dopadas de a-Si:H(n).

Por tanto, en las capas más dopadas no se observa un aumento claro de la conductividad pero sí una mayor concentración de defectos. Por este motivo, se escogieron las muestras de un dopado moderado para desarrollar los emisores de heterounión. En particular, se han realizado medidas de QSSPC en estructuras que incorporan las capas dopadas A (0.1% de PH_3) y B (0.2%) en obleas tipo p de $2.5 \Omega\cdot\text{cm}$. En estas estructuras el espesor de las capas dopadas se ajustó a unos 15 nm, intercalando también una capa intrínseca muy delgada ($\sim 4 \text{ nm}$) de a-Si $_x$:H para mejorar la pasivación de la interfaz. En la figura 4-6 se muestra el tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) de los portadores fotogenerados medido en ambas muestras, junto con la tensión implícita de circuito abierto (Implied- V_{oc}) en la gráfica interna. Los resultados son muy buenos y bastante similares en ambos casos, con potencial para superar los 700 mV de tensión en circuito abierto a 1 sol (antes de fabricar los contactos). No obstante, el valor de τ_{eff} es ligeramente superior para la muestra B que se obtiene con un 0.2% de PH_3 en fase gas. En consecuencia, ésta es la concentración de dopado que se ha seleccionado para optimizar los emisores de heterounión y fabricar células solares completas.

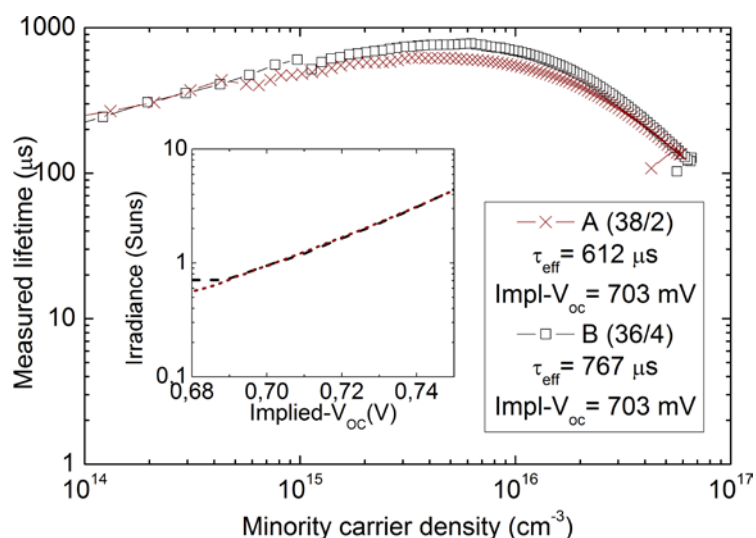


Figura 4-6: Tiempo de vida de los portadores fotogenerados en dos muestras variando el dopado de la capa n del emisor. En la gráfica interior se representa su correspondiente V_{oc} implícita en función de la irradiancia equivalente en soles.

4.1.3. Optimización del grosor de la capa n en sustratos pulidos

A continuación se procedió a un estudio para optimizar el grosor de la capa dopada en el emisor de heterounión. Se midió por QSSPC el tiempo de vida de los portadores fotogenerados en la estructura de célula solar, con el emisor de heterounión n en un lado y la bicapa pasivante/reflector posterior al otro lado de la oblea. Este estudio se realizó sobre obleas tipo p más dopadas ($0.5 \Omega \cdot \text{cm}$), que veremos que permiten alcanzar una tensión V_{oc} mayor en los dispositivos. Los resultados sobre células solares completas se recogen más adelante en el capítulo 6 de esta tesis.

El grosor de estas capas tan delgadas acaba estimándose en base al tiempo de depósito, que se varió entre 60 y 90 segundos para el material dopado que se seleccionó en el apartado anterior (2% de PH_3). El tiempo de vida efectivo y la $\text{Implied-}V_{oc}$ de estas muestras se representan en la figura 4-7. Los correspondientes valores evaluados a un sol se recogen en la tabla 4-4, para los tres grosores de capa dopada que se han considerado. Puede observarse como el tiempo de vida efectivo mejora conforme aumenta el grosor de la capa dopada de a-Si:H. El mejor resultado se obtiene para un grosor estimado de unos 15 nm, que corresponde al tiempo de depósito más largo de 90 segundos. En esa muestra (D) el tiempo de vida efectivo a un sol es de $245 \mu\text{s}$, valor que resulta en una excelente $\text{implied-}V_{oc}$ de 710 mV. Aunque los resultados parecen mejorar continuamente al aumentar el tiempo de depósito, a efectos prácticos no conviene utilizar capas dopadas demasiado gruesas. La luz absorbida en el emisor da lugar a pares electrón-hueco que recombinan sin poder ser colectados, debido a la baja movilidad y elevada concentración de defectos en el material amorfo. De manera que un emisor de heterounión excesivamente grueso

acabaría penalizando la eficiencia de la célula solar, debido a una reducción de la corriente en cortocircuito.

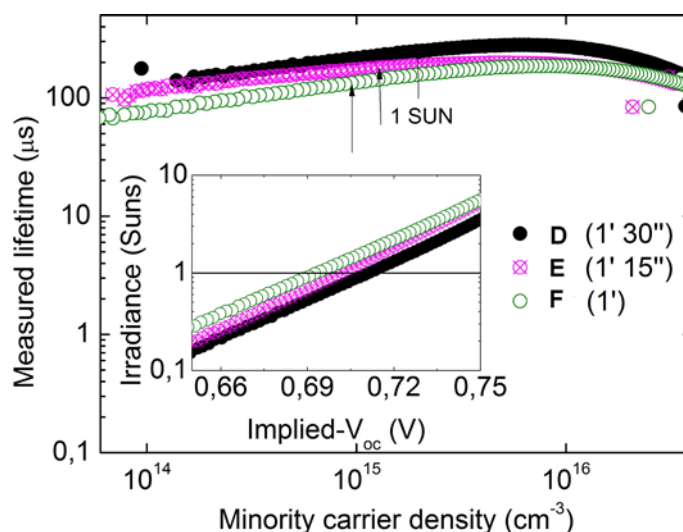


Figura 4-7: Tiempo de vida efectivo de los portadores fotogenerados para tres muestras en que se varía el grosor de la capa dopada n del emisor. En la gráfica interior se representa su correspondiente V_{oc} implícita en función de la irradiancia equivalente en soles.

Tabla 4-3: Datos de las medidas de QSS-PC evaluados a un sol para las tres muestras con diferente grosor de capa dopada n sobre sustrato pulido.

| Muestra | Tiempo depósito (s) | Grosor (nm) | τ_{eff} (μs) | Impl- V_{oc} (mV) |
|----------|---------------------|-------------|--------------------------|---------------------|
| D | 90 | ~15 | 245 | 710 |
| E | 75 | ~12.5 | 180 | 702 |
| F | 60 | ~10 | 133 | 695 |

Como conclusión, en nuestro equipo de depósito por PECVD las mejores capas de a-Si:H dopadas tipo n se obtienen con una mezcla de 36 sccm de SiH_4 y 4 sccm de PH_3 diluida al 5% en SiH_4 . Estos flujos resultan en una concentración de fosfina del 0.2% en fase gas. El grosor de capa dopada que ofrece un buen compromiso entre poca absorción y buena pasivación se fijó en unos 15 nm, que se obtienen en 90 segundos de depósito a una presión de proceso de 0.5 mbar. La conductividad eléctrica que se ha medido en estas capas es $3.83 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-2}$, con una energía de la banda prohibida de 1.62 eV. El tiempo de vida efectivo sobre obleas tipo p pulidas de resistividad $0.5 \Omega \cdot cm$ alcanza los 245 μs , valor que resulta en una tensión implícita de circuito abierto de 710 mV. .

4.1.4. Optimización de la capa n para sustratos texturizados

Seguidamente se analizó la variación del grosor de la capa dopada de a-Si:H (n) utilizada en los emisores de heterounión para el caso de sustratos texturizados. Este estudio se ha realizado de nuevo en base al tiempo de depósito, tomando como referencia el proceso de 90 segundos que se seleccionó para sustratos pulidos en el apartado anterior. Como se comentó en el capítulo 2, un ataque anisotrópico permite texturizar la superficie de obleas de silicio cristalino cortadas en la orientación 100. Así se obtienen estructuras piramidales distribuidas aleatoriamente, cuyas caras en la dirección cristalina 111 forman un ángulo de 54.7° respecto al plano de la oblea. Entonces, puede calcularse de forma sencilla que la superficie efectiva de la muestra aumenta en un factor $1/\cos(54.7^\circ) \approx 1.7$. Por tanto, resulta razonable incrementar los tiempos de depósito en torno a ese factor para mantener el grosor de la capa dopada recubriendo la superficie texturizada. En particular, se ha estudiado una serie de 4 muestras aplicando factores entre 1.4 y 2.3 al tiempo de depósito de 90 segundos tomado como referencia. Estas muestras se han fabricado en obleas tipo p ($0.5 \Omega \cdot \text{cm}$) con la superficie frontal texturizada, sobre la que se deposita el emisor de heterounión. La cara posterior se mantiene pulida, cubierta por la bicapa de pasivación y el reflector posterior. La figura 4-8 muestra las correspondientes medidas de tiempo de vida efectivo por QSSPC, así como la implied- V_{oc} en la gráfica interior. En la tabla 4-5 se recogen estos valores evaluados a una iluminación equivalente de un sol para los diferentes tiempos de depósito. La mejor muestra resultó ser la H con un tiempo de depósito de 153 segundos, es decir, para un factor 1.7 respecto a los 90 segundos tomados como referencia. Esta muestra alcanza un tiempo de vida efectivo de $194 \mu\text{s}$ con una implied- V_{oc} de 706 mV, un valor muy cercano al obtenido en sustratos pulidos. Al reducir el tiempo de depósito en la muestra G se observa una dramática degradación de la pasivación, muy probablemente debido a un recubrimiento incompleto de la superficie texturizada. Por el contrario, si el tiempo de depósito se aumenta por encima de un factor 1.7 (muestras I, J) los valores de τ_{eff} e implied- V_{oc} se mantienen altos. No obstante, no se mejora el comportamiento de la muestra H y cabe esperar una mayor absorción de luz en el emisor que no se aprovecha.

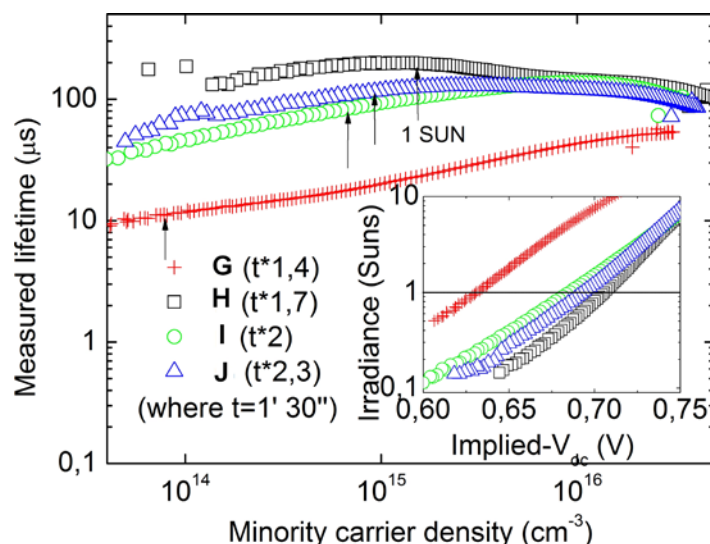


Figura 4-8: Tiempo de vida de los portadores fotogenerados en cuatro muestras para las que el tiempo de depósito de la capa dopada se incrementa un factor respecto al valor de referencia optimizado en sustratos pulidos. En la gráfica interior se muestra la correspondiente V_{oc} implícita en función de la irradiancia equivalente en soles.

Tabla 4-4: Datos de las medidas de QSSPC evaluados a un sol para las cuatro muestras en que se varía el grosor de la capa dopada n depositada sobre la cara texturizada.

| Muestra | Factor | Tiempo depósito (s) | τ_{eff} (μ s) | Impl- V_{oc} (mV) |
|---------|--------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| G | 1.4 | 126 | 11 | 629 |
| H | 1.7 | 153 | 194 | 706 |
| I | 2 | 180 | 84.5 | 685 |
| J | 2.3 | 207 | 127 | 694 |

4.1.5. Degradación del emisor en función de la temperatura

Una vez optimizadas las condiciones de depósito de las capas utilizadas en el emisor de heterounión se procedió a investigar su estabilidad durante tratamientos térmicos. Para este estudio se prepararon cuatro muestras iguales y simétricas, es decir, con la misma estructura de emisor de heterounión depositada en ambas caras de la oblea. A cada muestra se le aplicaron recocidos a una temperatura diferente entre 225 y 300 °C, acumulando en caso tratamientos que llegaron hasta 3 horas. Para analizar la posible degradación de estas muestras se realizaron medidas de QSSPC después de pasos de recocido durante 1 hora. En la figura 4-9 se muestran los resultados de estas medidas, donde puede observarse que a 225 y 250 °C el tiempo de vida efectivo mejora ligeramente durante los tratamientos térmicos. El valor de τ_{eff} aumenta en torno a un 10%, ocurriendo este efecto durante la primera hora de recocido. En cambio los recocidos a

las temperaturas más altas, 275 y 300 °C, parecen causar una continua degradación en el tiempo de vida efectivo. En este caso el efecto parece ir acumulándose, sin llegar a observarse una saturación en el rango de tiempos considerado. La degradación en el valor de τ_{eff} llega casi a un 30% tras 3 horas de recocido a 300 °C. El comportamiento de la tensión en circuito abierto implícita es coherente con lo observado en el tiempo de vida efectivo. Los valores de $\text{implied-}V_{oc}$ se mantienen o mejoran ligeramente con los recocidos a menor temperatura (225 y 250 °C), pero muestran una clara degradación al acumular tratamientos a las temperaturas más altas (275 y 300 °C). La conclusión del estudio es que, como cabría esperar, la calidad del emisor no se ve afectada por recocidos moderados por debajo de la temperatura de depósito. Sí se observa un empeoramiento al acercarse o superar la temperatura de depósito, pero la degradación no es demasiado importante si el tratamiento térmico es relativamente corto (< 1 hora).

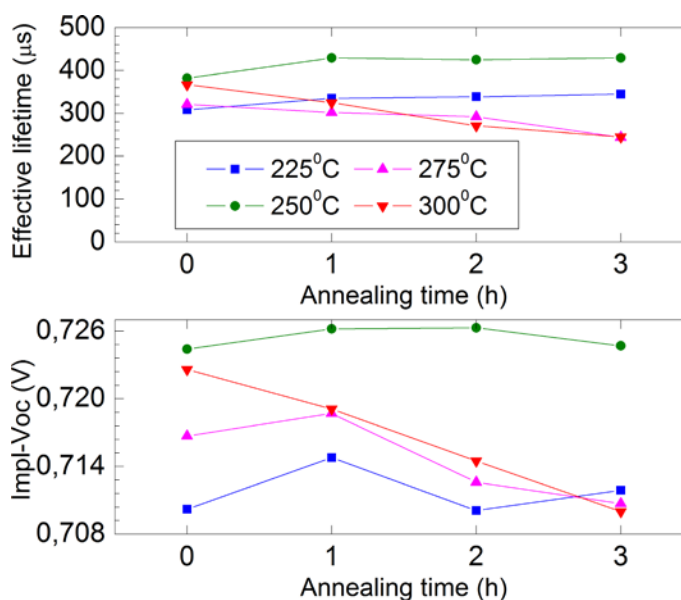


Figura 4-9: Tiempo de vida efectivo y V_{oc} implícita de muestras simétricas con emisor de heterounión en ambas caras para tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

4.2. Optimización del TCO frontal

En las células solares de heterounión de silicio debe utilizarse una capa de óxido conductor transparente (TCO) como electrodo frontal. De otra forma, la elevada resistencia cuadro (R_{sh} , sheet resistance) de los emisores basados en silicio amorfo daría lugar a una resistencia serie demasiado grande en el dispositivo. A lo largo de esta tesis se ha utilizado principalmente el óxido de indio dopado con estaño (ITO, indium-tin-oxide). También se investigó la posibilidad de utilizar óxido de zinc dopado con aluminio (AZO, aluminum-doped zinc oxide) que presentaría una función de trabajo más adecuada para contactar emisores n de a-Si:H. En este apartado se

describe el trabajo realizado para desarrollar las capas de TCO y se discutirá la opción más adecuada para la fabricación de dispositivos.

En la optimización del electrodo frontal debe buscarse que la capa de TCO alcance una R_{sh} inferior a $100 \Omega/\text{sq}$, con un grosor que también le permita actuar como capa antirreflejo [5], [6]. Además, otra preocupación importante será el daño que el proceso de depósito por Sputtering causa en el emisor de heterounión [7], [8]. Aunque veremos que un tratamiento térmico adecuado tras el depósito del TCO permite recuperar casi en su totalidad la calidad inicial de la heterounión.

4.2.1. Condiciones del proceso de sputtering

Para optimizar las condiciones de depósito del TCO se depositan capas sobre vidrio, en las que se mide la resistencia cuadro (R_{sh}) mediante la técnica de 4 puntas. Asimismo, las capas se depositan a la vez sobre silicio cristalino para medir con precisión el grosor y el índice de refracción por elipsometría. El valor de R_{sh} multiplicado por el grosor de la capa es la resistividad del material.

Los parámetros de depósito que se pueden variar en nuestro equipo de Sputtering son: la presión residual mediante el tiempo de bombeo previo al depósito, la presión de proceso regulando el flujo de argón y la sección de bombeo a través de una válvula, la potencia suministrada por la fuente de RF y la distancia entre el cátodo y la muestra. Entre estas variables, la que ha resultado más útil para controlar la conductividad y transparencia del TCO es la potencia de RF durante el depósito. La distancia entre el cátodo y el sustrato afecta sobre todo en la homogeneidad de las capas. En nuestro sistema para obtener un buen ritmo de crecimiento y capas uniformes sobre el tamaño de las muestras la distancia óptima está en torno a 13 cm. El soporte sobre el que se sitúa la muestra está en rotación constante durante el depósito para homogeneizar el grosor y la composición de las capas de TCO. No se ha observado una influencia importante de la presión de proceso en las propiedades del TCO. En cuanto a la presión residual, difícil de controlar, sí es necesario alcanzar un vacío previo suficientemente bajo ($\sim 10^{-6}$ mbar) para obtener capas de alta conductividad. Aunque el ITO es el electrodo transparente más ampliamente utilizado en células de heterounión, el primer TCO que se estudió en esta tesis fue el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO). Esta alternativa resultaba interesante porque la función de trabajo reportada en el AZO (4.2-4.5 eV) podría ser más adecuada para contactar emisores de heterounión basados en a-Si:H tipo n [9],[10]. En la práctica, la conductividad alcanzada en las capas de AZO depositadas en nuestro sistema de Sputtering no ha sido suficiente para fabricar células solares. En la figura 4-10 se representa la resistividad obtenida variando la potencia de RF durante el depósito desde 2.7 hasta $7.5 \text{ W}/\text{cm}^2$. Incluso para la mejor muestra obtenida con una potencia de $3.7 \text{ W}/\text{cm}^2$, la resistividad del orden de $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ resulta en una R_{sh} por encima de $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. La principal

dificultad encontrada con el AZO radica en que para aumentar su conductividad debería depositarse a temperaturas por encima de 300 °C. En nuestro equipo de Sputtering con porta-sustratos giratorio es difícil instalar un calefactor, además de que temperaturas tan elevadas complicarían la utilización de estas capas sobre emisores de heterounión.

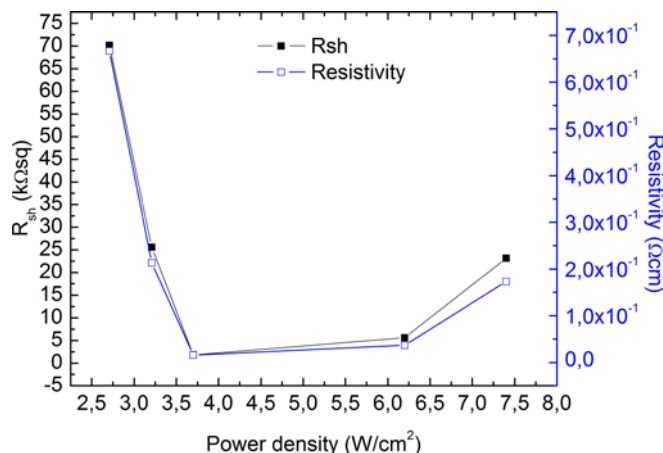


Figura 4-10: Resistencia cuadro (izquierda) y resistividad (derecha) del AZO en función de la densidad de potencia RF durante el depósito. En todas las muestras de espesor 80 nm se mantuvo invariable la presión de proceso ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Una vez descartado el AZO por su difícil implementación en esta tecnología, se optó por investigar el óxido de indio dopado con estaño (ITO). Este TCO se ha utilizado ampliamente en células de heterounión de silicio [11], con la ventaja de que pueden alcanzarse conductividades suficientemente altas incluso depositándolo a temperatura ambiente. En el estudio del ITO la densidad de potencia de RF se varió entre 1.5 y 4.5 W/cm², manteniendo invariables el resto de parámetros de depósito. En la figura 4-11 puede observarse que como era de esperar el ritmo de depósito aumenta con la potencia de RF. Pero a su vez también aumenta la resistividad del material y, por tanto, la resistencia cuadro de las capas. En consecuencia, se ha escogido un punto óptimo que permita obtener una baja resistividad con un ritmo de depósito suficiente para aplicaciones prácticas. Así, la densidad de potencia de 2.5 W/cm² resulta en un material de resistividad 8×10^{-4} Ω·cm que crece a un ritmo de depósito de casi 2 nm por minuto. De esta manera pueden obtenerse electrodos de 80 nm con valores de R_{sh} alrededor de 100 Ω/sq en poco más de 40 minutos de depósito. Recordemos que, como se comentó en el capítulo 2, el grosor de las capas de ITO debe ajustarse en torno a 80 nm para obtener un efecto antirreflejo que se ajuste al espectro de la radiación solar.

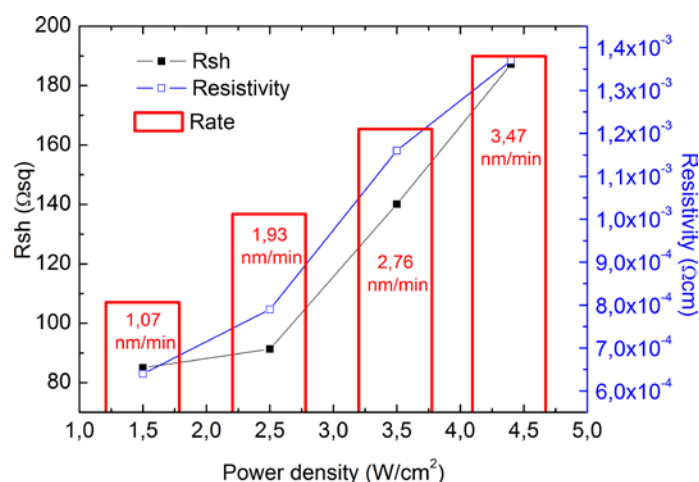


Figura 4-11: Resistencia cuadrada (izquierda) y resistividad (derecha) del ITO en función de la densidad de potencia RF durante el depósito. Las barras indican el ritmo de depósito de las capas obtenido con cada potencia. En todas las muestras de espesor 80 nm se mantuvo invariable la presión de proceso ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar).

4.2.2. Tratamientos térmicos de recuperación tras los procesos de Sputtering

La calidad del emisor de heterounión se ve gravemente afectada tras el depósito de ITO por Sputtering. Como puede observarse en las medidas de QSSPC que se muestran en la figura 4-12, el valor inicial de τ_{eff} en torno a 500 μ s cae drásticamente después de depositar la capa de ITO. Esta degradación en la pasivación superficial de la oblea supone una reducción en la tensión implícita de circuito abierto de casi 150 mV. Con el objetivo de recuperar los valores iniciales de τ_{eff} e implied- V_{oc} en los precursores, se han investigado diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura, el ambiente y el tiempo de recocido. Para este estudio se prepararon tres muestras en obleas tipo p de resistividad 2.5 Ω -cm con el mismo emisor de heterounión y electrodo de ITO en la cara frontal. En la superficie posterior también se utilizó una misma estructura bicapa de pasivación y reflector posterior. A estos tres precursores de dispositivo se les aplicó un tratamiento térmico a diferente temperatura (105, 130 y 160 $^{\circ}$ C), durante periodos de tiempo cortos (10-15 min). Las medidas de QSSPC se repitieron tras cada paso de tratamiento térmico hasta completar un tiempo total de recocido de 90 minutos. La figura 4-12 muestra los resultados de este estudio, donde se observa que la degradación en τ_{eff} tras el depósito de ITO no se recupera completamente para las dos temperaturas más bajas (105 y 130 $^{\circ}$ C). Sin embargo, durante el tratamiento a 160 $^{\circ}$ C se observa una progresiva recuperación en el valor de τ_{eff} que tiende a saturarse hacia los 90 minutos de tratamiento. En términos de implied- V_{oc} , un tratamiento completo de 90 minutos a 105 $^{\circ}$ C sólo recupera un 29% de la pérdida causada por el depósito de ITO. Este porcentaje aumenta al 59% si el tratamiento se hace a 130 $^{\circ}$ C, mientras que la

recuperación es casi completa (98%) para 160 °C. Este tipo de reversibilidad en la degradación del tiempo de vida con recocidos a baja temperatura ya se ha reportado con anterioridad en estructuras similares de ITO/a-Si:H/c-Si [8]. Recientemente, un análisis detallado mediante la técnica FTIR (Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy) concluyó que no es posible recuperar completamente la configuración de enlaces Si-H en las capas de silicio amorfo [7]. Se ha propuesto que la degradación en el tiempo de vida se debería a la ruptura de enlaces Si-Si débiles, efecto que estaría inducido por la intensa luminiscencia UV del plasma o el bombardeo de iones durante el proceso de Sputtering [7], [12]. Los enlaces insaturados de Si (dangling-bonds) actúan como centros de recombinación muy activos que explicarían la fuerte degradación que sufre el tiempo de vida. Estos defectos sí podrían eliminarse con un tratamiento térmico a temperaturas moderadas, de acuerdo con el ampliamente reportado efecto Staebler-Wronsky de las capas de a-Si:H [13].

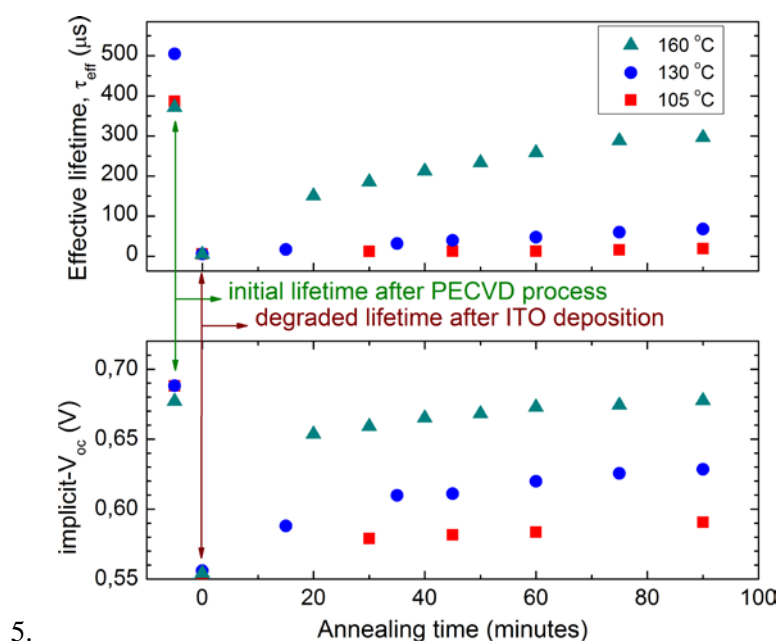


Figura 4-12: Evolución del tiempo de vida efectivo y de la V_{oc} implícita en precursores de célula solar después del depósito de ITO y durante tratamientos térmicos a diferente temperatura.

En cualquier caso, también cabe considerar que pueda haber cambios en la microestructura de las capas de ITO durante los recocidos. El ITO depositado a temperatura ambiente es básicamente amorfo, pero se han reportado efectos de recristalización con tratamientos térmicos similares a los realizados aquí [14]. Esta recristalización daría lugar a un ITO más conductor con un posible cambio en la función de trabajo. En la literatura se ha discutido ampliamente la influencia de la función de trabajo del TCO en el comportamiento de los dispositivos de heterounión [15], [16]. Para estudiar esta posible recristalización se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX) en capas de ITO depositadas sobre silicio cristalino. Inicialmente, se realizó el estudio para las mismas temperaturas indicadas anteriormente (105, 130 y 160 °C) tras aplicar tratamientos

térmicos de 30 minutos. Estas medidas de DRX se muestran en la figura 4-13, junto al espectro de una muestra de referencia sin tratamiento alguno (recién depositado, *as deposited*). En todas las muestras estudiadas predomina la fase amorfa, aunque se intuyen algunos picos de difracción. En particular, el pico situada en $2\theta=35^\circ$ correspondiente a la difracción del plano (400) es algo mayor tras el recocido a 160°C .

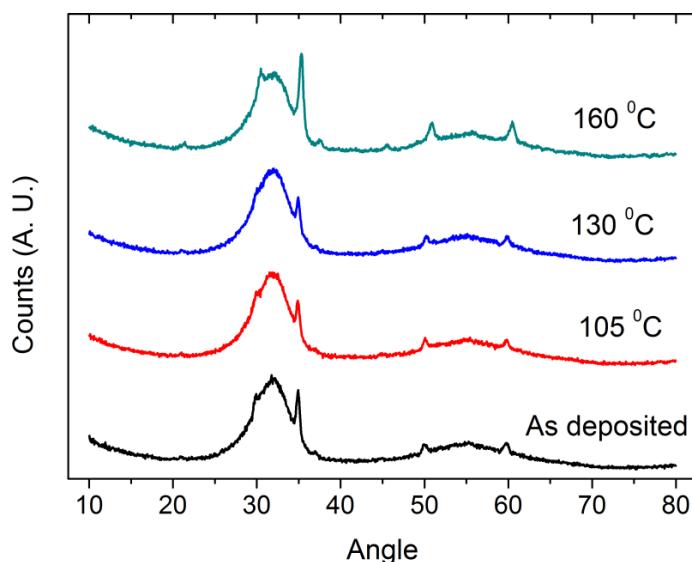


Figura 4-13: Medidas de XRD para estudiar la cristalización del ITO variando la temperatura de recocido (tratamientos de 30 minutos).

Para continuar este estudio, se realizó la caracterización de DRX variando el tiempo de recocido hasta completar un total de 60 minutos para la temperatura más alta de 160°C . En este caso se observa una clara evolución con el tiempo, de manera que tras 60 minutos a 160°C la capa de ITO presenta una fracción cristalina muy elevada. Los picos que aparecen en el espectro DRX de la figura 4-14 coinciden con los esperados para un sistema cristalino cúbico centrado en el cuerpo (BCC, *body centered-cubic*) de In_2O_3 . En particular, el pico en $2\theta = 30.5^\circ$ corresponde a la difracción del plano (222) y el situado en $2\theta = 35^\circ$ a la del plano (400). Ambos picos corresponden a la posición de la línea más fuerte del patrón referencia de óxido de indio [17].

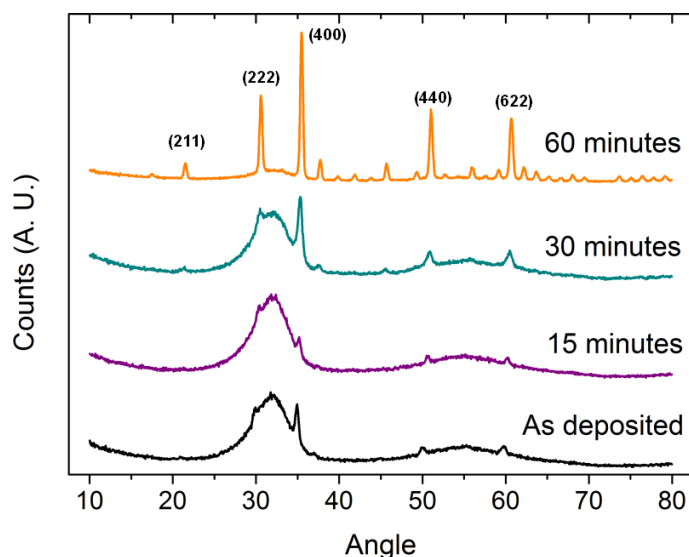


Figura 4-14: Estudio de la cristalización del ITO variando el tiempo de recocido a 160°C.

Para concluir el estudio sobre el tratamiento térmico del ITO, se analizó la influencia del ambiente durante el paso de recocido. Dos precursores de célula solar iguales pasaron por un tratamiento térmico de 90 minutos a la misma temperatura de 160 °C pero variando el ambiente de la cámara. Una de ellas se recoció en un horno a presión atmosférica purgado por un flujo de N₂ (figura 4-15a), mientras que la segunda se trató en una cámara de vacío a una presión de 1 mbar con un flujo de 25 sccm de N₂ (figura 4-15b). Como en los casos anteriores, tras el depósito de ITO por Sputtering ambas muestras habían sufrido una dramática reducción de dos órdenes de magnitud en el valor de τ_{eff} . Los dos tratamientos térmicos recuperaron indistintamente los valores de τ_{eff} en la región de alta inyección. Incluso se observa un pequeño aumento en el valor de V_{OC} para una irradiancia equivalente de un sol. No obstante, la recuperación no llega a ser completa en la región de baja inyección. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el comportamiento en esta zona suele venir determinado por el término de diodo de recombinación [18]. Recientemente, se ha propuesto que esta recombinación podría ocurrir principalmente en la interfaz entre el TCO y la capa dopada de a-Si:H [16]. En tal caso, los cambios estructurales en el TCO durante los tratamientos térmicos podrían jugar un papel importante. En el capítulo 6, dedicado al estudio de dispositivos completos, se compararán los parámetros eléctricos de dispositivos acabados con estos dos tratamientos.

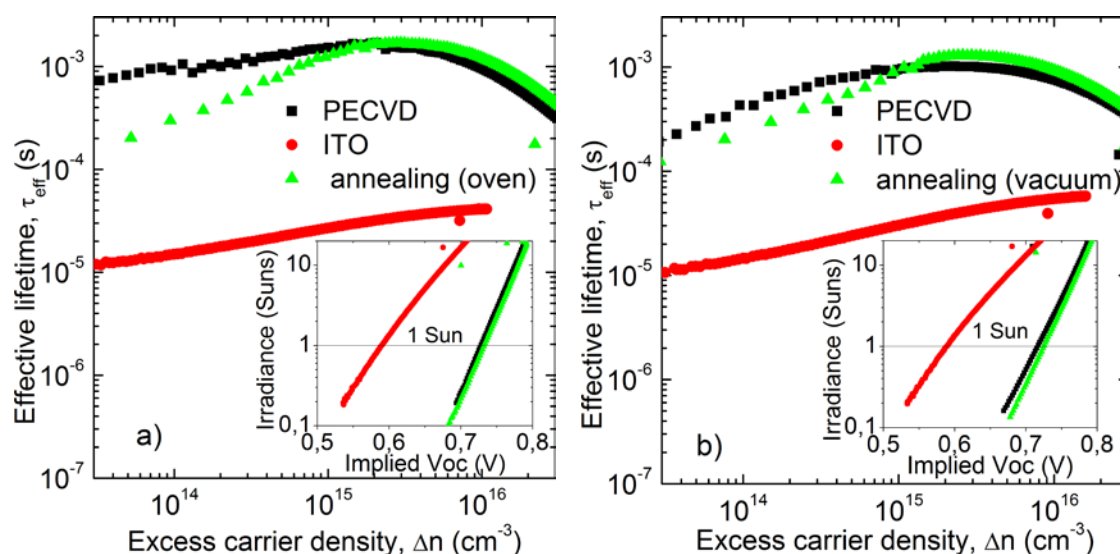


Figura 4-15: τ_{eff} y Impl-Voc de precursores de célula de SHJ medidos después del depósito de a-Si:H por PECVD, después del ITO por Sputtering y después del recocido óptimo en un horno (a) y en una cámara de vacío (b).

Referencias

- [1] M. Taguchi, "Improvement of the conversion efficiency of polycrystalline silicon thin film solar cell," *Tech. Dig. Fifth Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf.*, pp. 689–692, 1990.
- [2] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, "Photothermal deflection spectroscopy and detection.," *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 8, pp. 1333–44, Apr. 1981.
- [3] C. Voz, "Thin Film Nanocrystalline Silicon Solar Cells Oobtained by Hot-Wire CVD," 2001.
- [4] R. A. Street, *Technology and Applications of Amorphous Silicon*. Springer, 1999.
- [5] M. Balestrieri, D. Pysch, J.-P. Becker, M. Hermle, W. Warta, and S. W. Glunz, "Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2390–2399, Aug. 2011.
- [6] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, p. 2631, Mar. 1998.

- [7] B. Demaurex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman, and C. Ballif, "Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 17, p. 171604, Oct. 2012.
- [8] M. Lu, S. Bowden, U. Das, and R. Birkmire, "Interdigitated back contact silicon heterojunction solar cell and the effect of front surface passivation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 063507, 2007.
- [9] B. He, H. Wang, Y. Li, Z. Ma, J. Xu, Q. Zhang, C. Wang, H. Xing, L. Zhao, and Y. Rui, "A novel ITO/AZO/SiO₂/p-Si frame SIS heterojunction fabricated by magnetron sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 581, pp. 28–34, 2013.
- [10] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason, "Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 11, pp. 4892–4914, 2010.
- [11] S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review," *Green*, vol. 2, pp. 1–18, Jan. 2012.
- [12] A. Illiberi, P. Kudlacek, A. H. M. Smets, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, "Effect of ion bombardment on the a-Si:H based surface passivation of c-Si surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 24. AIP Publishing, p. 242115, Jun-2011.
- [13] D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, no. 4, p. 292, Aug. 1977.
- [14] D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C. O. Yang, and B. Lewis, "A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium–tin–oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 12, p. 8445, Jun. 1999.
- [15] E. Centurioni and D. Iencinella, "Role of front contact work function on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, no. 3, pp. 177–179, Mar. 2003.
- [16] W. Favre, J. Coignus, N. Nguyen, R. Lachaume, R. Cabal, and D. Muñoz, "Influence of the transparent conductive oxide layer deposition step on electrical properties of silicon heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 18, p. 181118, 2013.
- [17] H. R. Fallah, M. Ghasemi varnamkhasti, and M. J. Vahid, "Substrate temperature effect on transparent heat reflecting nanocrystalline ITO films prepared by electron beam evaporation," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 1527–1530, Jul. 2010.
- [18] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, and R. Alcubilla, "Development of emitters based on a-Si:H(n+)/a-Si:H(i)/c-Si(p) heterojunctions through lifetime spectroscopy," in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2004, p. 1185.
- [19] R. a. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 17, p. 2510, 1996.

5. Desarrollo del electrodo posterior

Este capítulo estudia la optimización de las capas y contactos que se utilizan en el electrodo posterior de nuestras células solares de heterounión. La estructura utilizada comienza con una capa pasivante en contacto con la superficie de la oblea, que puede ser de carburo de silicio amorfo intrínseco o de alúmina. A esta capa la sigue otra también de carburo de silicio amorfo pero con un mayor contenido de carbono, cuya función es mejorar la reflexión interna en la superficie posterior. Finalmente, están los contactos con geometría puntual y que en nuestro caso se fabrican mediante la tecnología de laser-firing. La optimización de estos contactos puntuales debe buscar una baja resistencia eléctrica teniendo en cuenta su efecto sobre la pasivación superficial.

5.1. Optimización de la estructura de pasivación posterior de a-SiC_x:H

Como se avanzó en el Capítulo 2, para pasivar la superficie posterior de las obleas se ha utilizado una estructura bicapa de carburo de silicio amorfo (a-SiC_x:H) que a la vez actúa como reflector posterior. Estas capas se han depositado por PECVD variando la relación entre los gases precursores silano y metano, la presión y la potencia de RF durante el depósito. La primera capa de a-SiC_x:H que se deposita contiene menos carbono ($x \sim 0.2$) y está optimizada para pasivar la superficie del silicio cristalino. La segunda capa, con un contenido de carbono muy superior ($x \sim 1$), se ha optimizado para mejorar la reflexión interna. En la tabla 5-1 se indican las respectivas condiciones de depósito seleccionadas tras la optimización de cada una de estas capas.

Tabla 5-1: Condiciones de depósito de las capas de a-SiC_x:H para la estructura de pasivación y reflector posterior en nuestras células solares de heterounión.

| Tipo de capa | | SiH ₄ | CH ₄ | Presión | Potencia | Temperatura |
|-----------------------|---------------------|------------------|-----------------|---------|----------|-------------|
| a-SiC _x :H | | (sccm) | (sccm) | (mbar) | (W) | (°C) |
| x~0.2 | capa pasivante | 30 | 10 | 0.5 | 6 | 225 |
| x~1 | reflector posterior | 1.2 | 60 | 1 | 18 | 225 |

Para conocer la pasivación superficial proporcionada por estas estructuras se prepararon muestras sobre obleas tipo p de resistividad 2.5 Ω·cm, depositando de forma simétrica las bicapas de pasivación y reflector posterior en ambas caras. Los grosores utilizados en estas estructuras son 30 nm para la capa pasivante y 70 nm para el reflector posterior, respectivamente. El tiempo de vida efectivo medido por QSSPC en estas muestras simétricas puede utilizarse para estimar la velocidad de recombinación superficial efectiva [1], [2]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{W} \approx \frac{2S_{eff}}{W} \quad (5.1)$$

donde la aproximación es válida para un largo tiempo de vida en volumen, como es el caso de las obleas de calidad FZ utilizadas en este trabajo ($\tau_b > 10$ ms). La figura 5-1 muestra la medida de τ_{eff} en función del exceso de portadores fotogenerados. En la tabla interior de la figura se indican los valores de τ_{eff} , S_{eff} e $impl-V_{oc}$ correspondientes a un nivel de iluminación equivalente a un sol.

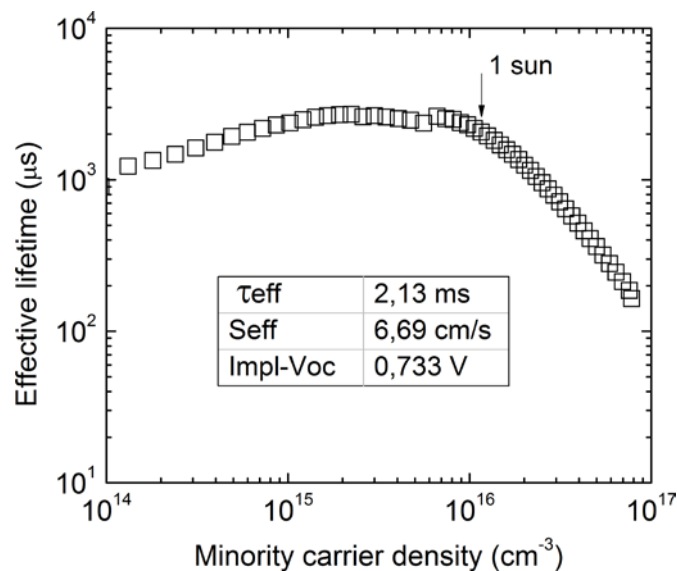


Figura 5-1: Medida de tiempo de vida efectivo de los portadores fotogenerados en una oblea con la bicapa de a-SiC_x:H pasivante y reflector posterior en ambas caras. En la tabla se recogen los valores de los parámetros relevantes evaluados a una iluminación de un sol.

La pasivación superficial que ofrecen las capas de a-SiC_x:H es excelente como indica el valor de τ_{eff} superior a 2 ms, que se corresponde con una S_{eff} claramente inferior a 10 cm/s. La tensión implícita de circuito abierto también es muy elevada, aunque como se explicará más adelante la finalización del contacto posterior causa inevitablemente una degradación en la pasivación superficial.

Con el fin de evaluar el beneficio de pasivar la superficie posterior hemos comparado también estructuras de dispositivo sobre obleas tipo p de resistividad 0.5 y 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$. Utilizando en la cara frontal el mismo emisor de heterounión, se midió el tiempo de vida en muestras sin pasivación alguna en la cara posterior y con la estructura bicapa descrita anteriormente. En el primer caso, para acabar la célula solar se deposita el metal directamente sobre la superficie posterior de la oblea. En el segundo, se deposita sobre la capa de pasivación y el reflector posterior de a-SiC_x:H. En ambos casos los contactos óhmicos puntuales se acaban obteniendo mediante la técnica de laser-firing. Los resultados en células solares completas se discutirán en el capítulo 6, mostrándose aquí las medidas de QSSPC en los precursores de dispositivo. En la tabla 5-2 se muestran los valores de τ_{eff} a un sol en tres pasos intermedios del proceso de fabricación: después de depositar el emisor, después de depositar el electrodo frontal de ITO y, finalmente, después del tratamiento térmico que se ha descrito en el Capítulo 4. Aquí vuelve a observarse que el daño causado por el paso de Sputtering en la pasivación superficial puede recuperarse en buena medida con el tratamiento térmico.

Tabla 5-2: Medidas de tiempo de vida a 1 sol en precursores de dispositivo con y sin pasivación posterior en tres pasos intermedios del proceso de fabricación.

| Dispositivo | Resistividad (Ωcm) | Tiempo de vida efectivo (μs) | | |
|-----------------------|---------------------------------------|---|----------------|--------------|
| | | a-SiC _x :H | Sputtering ITO | Recocido ITO |
| Sin pasivación | 0.5 | 29 | 4 | 21 |
| | 2.5 | 53 | 8 | 31 |
| Con pasivación | 0.5 | 301 | 8 | 276 |
| | 2.5 | 1898 | 18 | 1108 |

No obstante, el resultado más relevante de este estudio es la importante diferencia que se observa al comparar las muestras con y sin pasivación posterior. En los precursores fabricados sobre obleas de 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ el valor de τ_{eff} mejora más de un orden de magnitud, de 21 a 276 μs , al incorporar la estructura de pasivación con a-SiC_x:H. En el caso de obleas de resistividad 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ la mejora es incluso mayor, puesto que τ_{eff} pasa de 31 a 1108 μs cuando se pasiva la superficie posterior. La importante diferencia que se observa entre las dos resistividades se debe a que la recombinación en volumen aumenta con el dopado de la oblea, por lo que las obleas de menor

resistividad son mucho más sensibles al estado de la superficie. En cualquier caso, de este estudio se concluye inequívocamente que estructuras de pasivación posterior son indispensables para obtener altos valores de tiempo de vida. Esto se traducirá en células solares con una tensión en circuito abierto más alta y, consecuentemente, mayor eficiencia de conversión.

5.1.1. Análisis estructural de las capas de a-SiC_x:H

La estructura de capas utilizada en el contacto trasero de las células solares debe conseguir, además de una buena pasivación superficial, una alta reflexión interna de la radiación que atraviesa el dispositivo. La primera capa que se deposita es la de a-SiC_x:H (x~0.2), que debe tener unos 30 nm de espesor para conseguir una buena pasivación superficial. El índice de refracción de este material, con un bajo contenido de carbono, puede considerarse todavía parecido al del silicio cristalino. Como se indicó en el capítulo anterior la energía del gap es cercana a 1.9 eV, de manera que esta capa en la cara posterior apenas absorbe radiación útil para la célula solar. En cuanto a la capa de a-SiC_x:H (x~1) que actúa como reflector posterior, debe optimizarse para la radiación solar incidente de longitud de onda $\lambda \approx 1000 \text{ nm}$. Esta radiación que no se absorbe completamente en un primer paso por la oblea ($W \approx 280 \text{ }\mu\text{m}$) todavía es capaz de generar portadores libres. En el interior de la oblea la longitud de onda de esta radiación pasa a ser $\lambda_{Si} = \lambda/n_{Si}$ donde puede tomarse $n_{Si} \approx 3.57$. Entonces el grosor del reflector posterior para obtener la condición de máxima reflexión interna vendrá dado por $nd = \lambda_{Si}/2$ [3]. Teniendo en cuenta que el índice de refracción para la capa rica en carbono es $n \approx 2$, podemos deducir que su grosor más adecuado se situará en torno a $d \approx 70 \text{ nm}$. La energía del gap de este material es aún mayor ($E_g > 2.5 \text{ eV}$), de manera que en la reflexión posterior no se absorbe radiación útil para la célula solar.

Referente al análisis composicional se midió la concentración de silicio y carbono de las distintas capas de a-SiC_x:H, pasivante (PAS) y reflector posterior (BRC), mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En los espectros de cada muestra se pueden identificar los picos correspondientes al silicio y al carbono por la posición de los mismos, 100 y 285 cm⁻¹ respectivamente [4]. Puede observarse que el contenido de carbono en la capa PAS es bastante bajo, probablemente inferior al x~0.2 que se había supuesto inicialmente. Para la capa BRC se confirma el elevado contenido de carbono, que incluso podría superar ligeramente la relación 1:1 con el silicio que habíamos considerado. En todo caso debe tenerse en cuenta un margen de error significativo, por ejemplo el análisis de muestras de silicio cristalino dan una importante señal de carbono debido a la contaminación de la superficie.

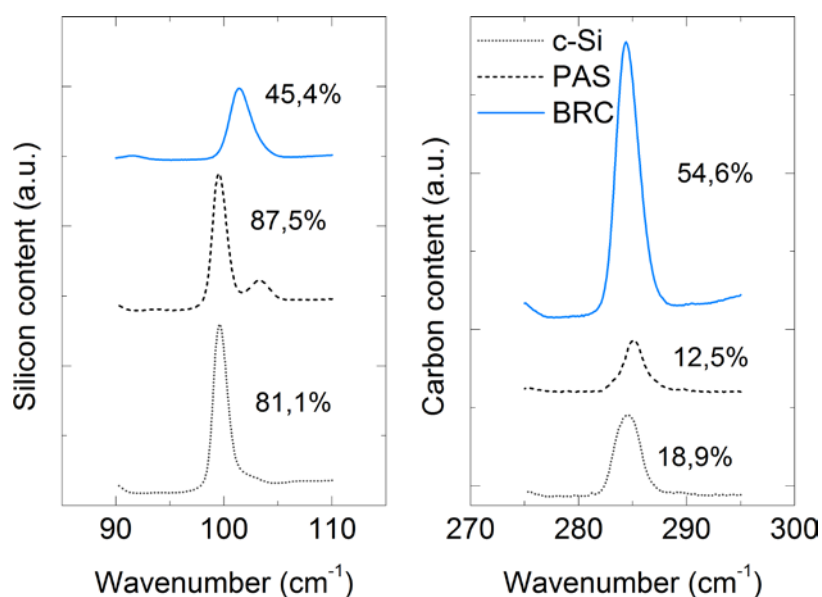


Figura 5-2: Medidas de XPS para calcular la concentración de silicio y carbono de las capas de $a\text{-SiC}_x$.

Continuando con el análisis estructural de las capas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ para diferentes concentraciones de carbono, se adquirieron los espectros de absorbancia en infrarrojo (FT-IR). De acuerdo a la bibliografía, las bandas de absorción en los espectros de cada muestra (figura 5-3) pueden relacionarse con enlaces atómicos y sus correspondientes modos de vibración (*wagging* o aleteo, y *stretching* o estiramiento) que se indican en la tabla 5-3. Los espectros IR de las capas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ tienen básicamente tres bandas de absorción principales en las regiones correspondientes a los números de onda entre $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ y $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Los picos observados en otras regiones se deben a oxígeno y humedad del ambiente.

Tabla 5-3: Posición y modo de movimiento de los enlaces atómicos entre Si-C obtenidas en la literatura [4]–[6].

| Enlace | Modo de vibración | Número de onda (cm^{-1}) |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Si-H_n | <i>Wagging</i> | 640 |
| Si-C | <i>Stretching</i> | 720 – 780 |
| Si-(CH)_n | <i>Wagging</i> | 950, 1000 |
| Si-CH_n | <i>Stretching</i> | 1250 – 1350 |
| Si-H₂ & C-Si-H | <i>Stretching</i> | 2090 |
| C-H_n | <i>Stretching</i> | 2800 – 3000 |

En la figura 5-3 los picos entre 1000 y 1500 cm^{-1} sólo se observan en la muestra con más concentración de carbono (reflector posterior), correspondiendo a cualquiera de los modos de vibración de los enlaces entre el silicio y el carbono hidrogenado ($\text{Si}-(\text{CH})_n$). De la misma manera, el espectro de absorbancia IR de la BRC muestra los picos correspondientes al enlace C-H_n alrededor de los 2900 cm^{-1} . La capa pasivante no presenta ningún pico en esta zona, como cabe

esperar de un contenido de carbono hidrogenado muy bajo en esta capa. Asimismo el pico entre los 1900 y 2100 cm^{-1} es mas grande en la capa pasivante, debido a la mayor concentración de silicio en esta capa.

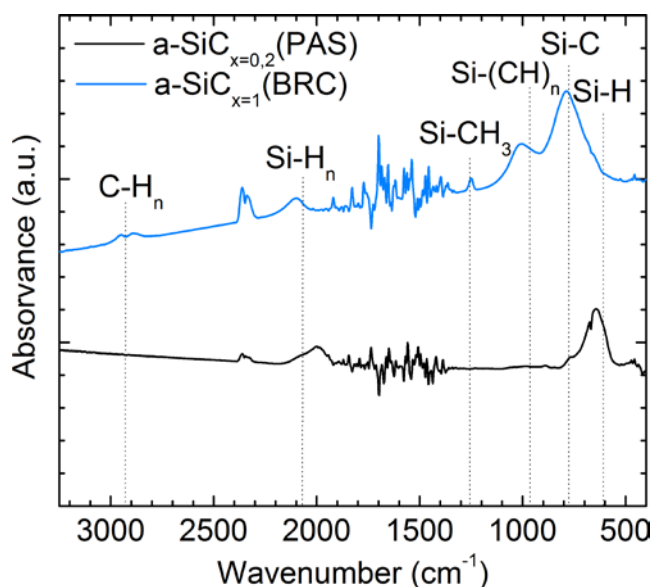


Figura 5-3: Medidas de FT-IR de las dos capas de $a\text{-SiC}_x$ para identificar los enlaces atómicos de cada material.

Estas medidas de XPS y FTIR contribuyen a identificar composicional y estructuralmente las capas desarrolladas como pasivante y reflector posterior en células solares de heterounión. Esta información puede ser muy útil de cara a reproducir los mismos resultados en otros equipos de depósito, por ejemplo a escala industrial.

5.1.2. Contacto puntual por láser-firing para la bicapa de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$

El contacto trasero de los dispositivos de heterounión que incorporan la estructura bicapa de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ se realiza mediante una técnica llamada laser-firing (LFC, laser-fired contact). Tras depositar una capa de aluminio, se hace incidir un haz láser que difunde localmente el aluminio a través de las capas de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ para formar contactos puntuales con la oblea. La capa de aluminio, además de ser el electrodo posterior del dispositivo, mejora la reflexión interna y actúa como fuente de átomos de aluminio para la creación de micro-aleaciones Al/Si en los contactos puntuales.

Los parámetros que influyen en la optimización del proceso LFC son múltiples: longitud de onda del láser, duración de los pulsos, potencia empleada, número de pulsos por punto, enfoque del láser sobre la muestra, distancia entre los contactos puntuales, etc. Como se comentó en el capítulo 3, para determinar las mejores condiciones del proceso láser conviene medir el tiempo de vida antes y después de su realización para analizar el daño causado en la pasivación superficial.

Otra medida indispensable para una buena optimización es la resistencia específica de contacto que se consigue con el proceso láser. Finalmente, pero no menos importante, debe considerarse el radio de los contactos puntuales y la distancia entre ellos para calcular la fracción de área contactada.

En esta tesis se ha trabajado principalmente con un láser infrarrojo (IR) modelo StarMark SMP 100II de Rofin. El proceso LFC se ha optimizado utilizando dos alternativas diferentes de electrodo posterior: una capa de aluminio evaporada térmicamente y papel de aluminio (foil) situado en contacto con la superficie posterior. En colaboración con el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (CL-UPM) también se ha investigado la utilización de otras fuentes láser. En particular, se ha utilizado un equipo Spectra-Physics Hippo que opera en el ultravioleta (UV) y un equipo SpectraPhysics X15SC (2ω) en el visible (VIS). En este caso, se ha investigado la influencia de la longitud de onda en la formación de contactos LFC utilizando sólo capas evaporadas de aluminio.

5.1.2.1. Variación de la fuente de aluminio del contacto por láser-firing

Como se ha comentado, la optimización del contacto posterior LFC variando la fuente de aluminio se realizó mediante un láser StarMark SMP 100II. Este equipo, bombeado por lámpara, es un láser pulsado que emite en el armónico fundamental de un cristal de Nd:YAG (1064 nm). Las condiciones de trabajo fijadas en el proceso LFC se recogen en la tabla 5-4. En este estudio se ha optimizado la potencia de la radiación láser, que se puede regular mediante la corriente que circula por la lámpara de bombeo. Los electrodos metálicos que se han considerado son una capa de aluminio (2 μm) evaporada térmicamente y papel de aluminio comercial (25 μm) colocado directamente en contacto con la superficie posterior. Para adherir bien el papel de aluminio se diseñó un soporte que aplicando vacío evita la formación de burbujas de aire entre el electrodo y la superficie posterior del dispositivo.

Tabla 5-4: Características de la fuente láser IR utilizada para el proceso LFC.

| Tipo de láser | Longitud de onda(nm) | Ancho de pulso (ns) | Frecuencia (kHz) | Distancia focal (mm) |
|---------------------------|----------------------|---------------------|------------------|----------------------|
| StarMark SMP 100 II Rofin | 1064 (IR) | 400 (LFC) | 8 | 254 mm |

Para caracterizar eléctricamente los contactos LFC deben prepararse muestras con un contacto óhmico de referencia a un lado y la estructura a estudiar en el otro. Así, se realizaron matrices de 3×3 contactos puntuales distribuidos dentro de electrodos metálicos de 0.5×0.5 cm². La distancia de 1 mm entre los contactos LFC es suficiente para considerarlos independientes, de manera que

la resistencia eléctrica medida es la equivalente a su asociación en paralelo ($R_{LFC}/9$). Como se comentó en el capítulo 3, la resistencia normalizada de cada contacto LFC puede aproximarse por:

$$r_{LFC} = R_{LFC} \times \pi r^2 \approx \rho_c + \frac{\pi}{4} \rho_b r \quad (5.2)$$

donde recordemos que r es el radio del contacto LFC, ρ_c su resistencia específica de contacto y ρ_b la resistividad de la oblea (base del dispositivo). Como se observa en la ecuación (5.2) la resistencia normalizada r_{LFC} tiene dos contribuciones: ρ_c , que depende directamente de la calidad del contacto LFC, y un término de resistencia distribuida (spreading) en la oblea hasta el contacto opuesto de referencia [7].

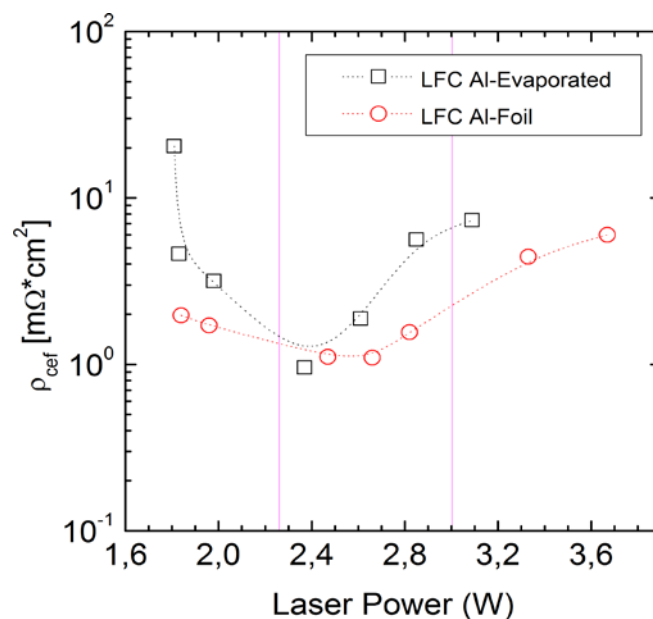


Figura 5-4: Resultados de la resistencia específica de contacto en función de la potencia del láser para las dos estrategias: capa de aluminio evaporado y papel de aluminio.

En la figura 5-4 se muestran los valores de ρ_c obtenidos al variar la potencia del láser entre 1.6 y 3.8 W. Los mejores valores de ρ_c en torno a 1 m Ω ·cm 2 corresponden a una potencia de 2.4 W en el caso de utilizar capas de aluminio evaporado y 2.7 W para el papel de aluminio. Para ambos tipos de electrodo el radio de estos contactos óptimos está alrededor de 40 μ m. Puede comprobarse que entonces un valor de ρ_c en torno a 1 m Ω ·cm 2 ya es inferior al límite impuesto en r_{LFC} por la propia resistencia distribuida en la oblea para un dopado típico de base ($\rho_b \sim 1 \Omega$ ·cm). De cara a fabricar células solares, el parámetro más relevante es en realidad la contribución del contacto posterior de base a la resistencia serie normalizada del dispositivo ($R_{S,b}$). Para calcular el valor de $R_{S,b}$ debe tenerse en cuenta la fracción de área contactada, que viene dada por:

$$f = \frac{\pi r^2}{p^2} \quad (5.3)$$

donde p (pitch) es la distancia entre los contactos puntuales LFC. De manera que:

$$R_{S,b} = R_{LFC} p^2 = \frac{r_{LFC}}{f} = \frac{1}{f} \left(\rho_c + \frac{\pi}{4} \rho_b r \right) \quad (5.4)$$

Para una fracción de área contactada típica del 0.5% ($p=1$ mm con $r \approx 40$ μm) en obleas de resistividad $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ se obtiene $R_{S,b}=0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, donde el 60% se debe al término de resistencia distribuida. Si se utilizan obleas menos dopadas con $\rho_b=2.5 \Omega \cdot \text{cm}$, el valor de $R_{S,b}$ aumenta a $1.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ donde ya casi el 90% se debe a la resistencia distribuida. En cualquier caso, los valores que se estiman para $R_{S,b}$ son suficientemente bajos como para fabricar células solares con un fill factor por encima del 75%.

Además de la calidad eléctrica de los contactos LFC, también es importante estudiar el efecto que causan en la pasivación superficial. Al realizar los contactos necesariamente habrá una degradación de la pasivación superficial, pero dada la baja fracción de área contactada se espera un efecto mucho menor que para un contacto tradicional. Para realizar este estudio se utilizaron obleas tipo p de resistividad $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$, con la estructura bicapa de pasivación y reflector posterior depositada simétricamente en ambas caras. En una primera muestra, se procesó una de las caras para obtener contactos LFC a partir de una capa de aluminio evaporado. En una segunda muestra, los contactos LFC se fabricaron utilizando papel de aluminio adherido a la superficie. Se obtuvieron imágenes de los contactos LFC mediante microscopía electrónica SEM (Scanning Electron Microscopy) con un equipo Zeis Neon 40. Como se puede observar en las imágenes de la figura 5-6, para las dos estrategias los contactos puntuales tienen un radio de unas $40 \mu\text{m}$. En ambos casos se utilizó una misma distancia de 1 mm para el proceso LFC, de manera que la fracción de área contactada es aproximadamente el 0.5%. Para realizar las medidas de tiempo de vida por QSSPC las muestras no pueden tener electrodos metálicos. Por tanto, después de realizar los contactos puntuales la capa de aluminio se atacó mediante un proceso químico. En el caso del papel de aluminio, éste pudo retirarse de forma sencilla estirando mecánicamente. En la figura 5-6 se representan las curvas de tiempo de vida efectivo medidas antes y después de realizar el proceso LFC con las dos estrategias de metalización. Para el proceso convencional con capas de aluminio evaporado el valor de τ_{eff} evaluado a un sol se reduce en aproximadamente un 60%. El efecto es algo menor para el caso de papel de aluminio, con una reducción de τ_{eff} en torno al 50%.

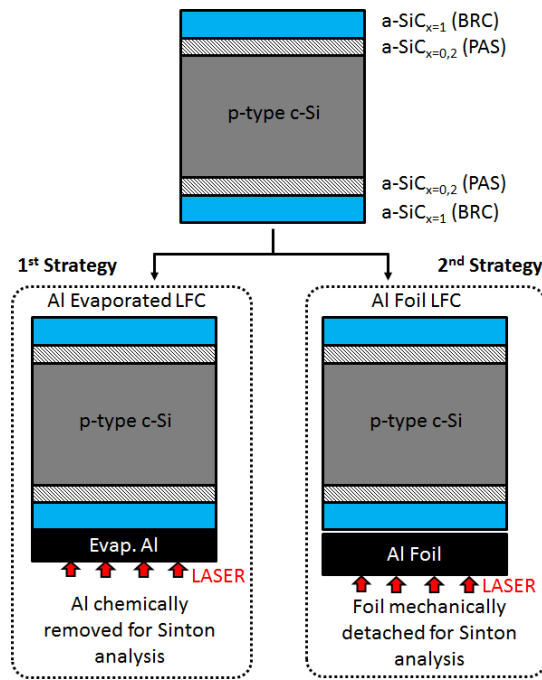


Figura 5-5: Diagrama de las estructuras test utilizadas para el estudio de la pérdida de pasivación debido al proceso láser para cada una de las estrategias de metalización.

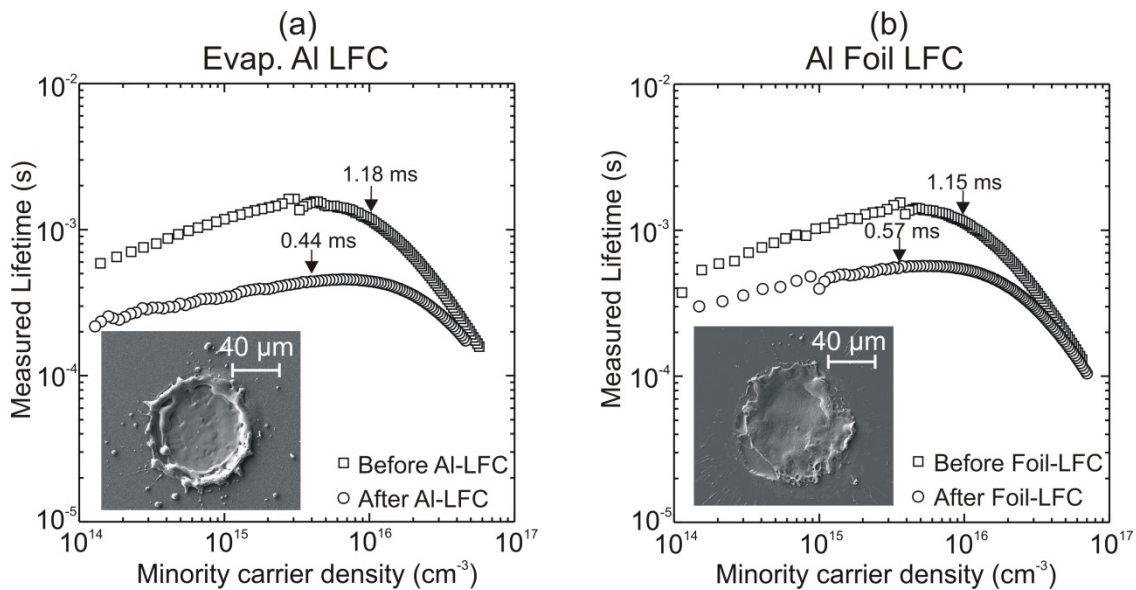


Figura 5-6: Tiempo de vida de las estructuras test, antes y después del proceso LFC, para las dos estrategias, con Al evaporado (a) y con Al-foil (b). Las imágenes interiores muestran fotografías SEM de los puntos LFC típicos para cada caso.

Assumiendo que la degradación que se observa en el tiempo de vida efectivo se debe a un aumento de la velocidad de recombinación superficial en la cara tratada con láser (S_{final}), la ecuación 5.1 puede reescribirse como:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} \approx \frac{S_{inicial}}{W} + \frac{S_{final}}{W} \quad (5.5)$$

De manera que comparando las medidas antes y después del proceso LFC podemos estimar S_{final} :

$$S_{final} \approx \frac{W}{\tau_{eff}} - S_{inicial} \quad (5.6)$$

En la tabla 5-5 se comparan estos valores para las dos estrategias LFC de metalización investigadas en este apartado. La velocidad de recombinación superficial aumenta claramente en ambos casos, aunque el efecto es algo menor cuando se utiliza papel de aluminio. Este hecho podría deberse a una interacción más suave entre el láser y la superficie de la oblea, puesto que el papel de aluminio es mucho más grueso que la capa evaporada. Además, también cabría esperar una mejor disipación del calor generado en el proceso LFC. En cualquier caso, los valores de S_{final} en la superficie tratada con láser todavía son muy buenos. Como se explicó en el capítulo 2, una pasivación efectiva de la base requiere $S_{final} \ll D_n/W$ que para obleas de resistividad ($\rho_b \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$) y espesor habituales ($W \approx 300 \mu\text{m}$) resulta en un valor de referencia en torno a 10^3 cm/s .

Tabla 5-5: Velocidades de recombinación superficial antes y después del tratamiento LFC en obleas de resistividad $2.5 \Omega \text{cm}$ para las dos estrategias de metalización.

| <i>Laser Treatment</i> | <i>initial</i> τ_{eff} (ms) | <i>final</i> τ_{eff} (ms) | <i>S_{inicial}</i> (cm/s) | <i>S_{final}</i> (cm/s) |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| <i>Evap. Al LFC</i> | 1.18 | 0.44 | 10.5 | 61.9 |
| <i>Al Foil LFC</i> | 1.15 | 0.57 | 10.8 | 47.2 |

5.1.2.2. Influencia de la longitud de onda del láser

Una vez estudiado en detalle el proceso LFC con el láser IR de nuestro laboratorio, procedimos a investigar en colaboración con el Centro Laser de la UPM la influencia de la longitud de onda de la fuente láser [8]. En este caso, los contactos LFC a través de la estructura de pasivación con a-SiC_x:H se realizaron utilizando capas de aluminio evaporado. El estudio se realizó para fuentes láser pulsadas radiando en el visible (VIS) a una longitud de onda de 532 nm y en el ultravioleta (UV) a 355 nm. Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior, los procesos LFC se optimizaron utilizando muestras con un contacto óhmico de referencia a un lado y áreas metalizadas aisladas entre sí de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ al otro. En las distintas regiones de electrodo se ensayaron diferentes condiciones de tratamiento láser y se midió la resistencia eléctrica de los contactos (R_{LFC}). Como se explicó anteriormente, a partir de esta medida puede calcularse la resistencia específica de contacto (ρ_c) utilizando la ecuación (5.2). En la figura 5-7 se observa que los mejores valores de ρ_c se obtuvieron para una potencia de 180 mW con el láser VIS ($\rho_c = 0.91 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) y de 300 mW con el UV ($\rho_c = 0.57 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). También se muestran imágenes de microscopía confocal que permiten medir el radio de los contactos puntuales y observar su morfología. Los contactos LFC optimizados con los láseres VIS y UV tienen un radio en torno a $10 \mu\text{m}$, siendo bastante más pequeños que los realizados con el láser IR ($r \approx 40 \mu\text{m}$). Como se

comentó en el apartado anterior, lo que realmente determina la calidad eléctrica de los contactos LFC es la resistencia serie atribuible al contacto de base ($R_{S,b}$). Para calcular $R_{S,b}$ debe tenerse en cuenta la fracción de área contactada ($f = \pi r^2 / p^2$), como se indicó previamente en la ecuación (5.4). En la tabla 5-6 se resumen las mejores condiciones del proceso LFC para que se han seleccionado para la fabricación de dispositivos completos con los dos láseres.

En el caso del láser UV una f del 0.9% (pitch de 180 μm) es suficiente para obtener un buen valor de $R_{S,b}$ de sólo 0.28 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (76% debido a la resistencia distribuida) y 0.11 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (40% de resistencia distribuida) en sustratos de 2.5 y 0.5 Ωcm , respectivamente. Para el láser VIS también se obtuvieron $R_{S,b}$ muy bajas con una f del 1% (pitch de 200 μm), 0.30 (70% de resistencia distribuida) y 0.13 Ωcm^2 (33% de resistencia distribuida) para cada resistividad. Es importante remarcar que, fijada una fracción de área contactada, el menor radio de los contactos VIS y UV permite reducir la componente de resistencia distribuida en la oblea (ecuación 5.4).

Tabla 5-6: Parámetros optimizados para el proceso LFC con las fuentes láser usadas en este estudio.

| Tipo fuente láser | Ancho de pulso (ns) | Potencia (mW) | Diámetro del punto (μm) | Pitch (μm) | f_c (%) | ρ_c ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$) | $R_{s,b}$ (Ωcm^2) | |
|-------------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------|--|-----------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | | | $\rho = 2,5$ | $/ 0,5$ (Ωcm) |
| 532 nm (VIS) | 15 | 180 | 23 | 200 | 1 | 0.91 | 0.30 | 0.13 |
| 355 nm (UV) | 12 | 300 | 19 | 180 | 0,9 | 0.57 | 0.28 | 0.11 |

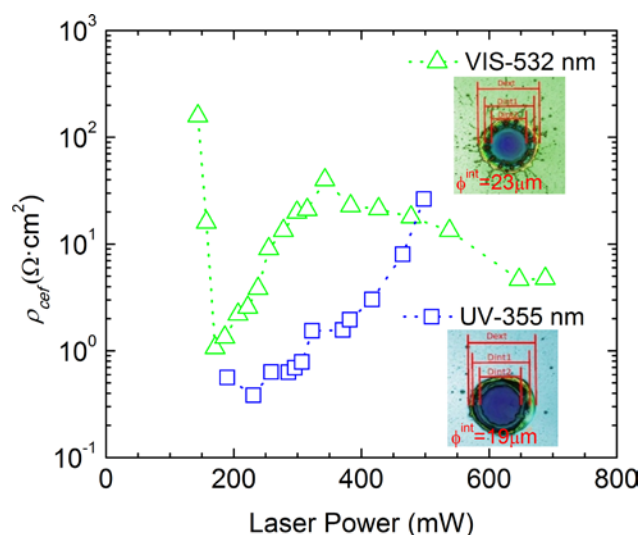


Figura 5-7: Resultados de la resistencia específica de contacto en función de la potencia del láser para las dos fuentes láser estudiadas en este apartado.

Finalmente, se procedió a estudiar la variación que los contactos puntuales fabricados con los láseres UV y VIS causan en la pasivación superficial. Para este estudio se midió por QSSPC el

tiempo de vida efectivo en precursores de dispositivo, previamente al depósito de los contactos metálicos. Posteriormente, una vez completadas las células solares, su caracterización eléctrica habitual (curvas J-V y EQE) se completó con la adquisición de las características QSSV_{OC} (técnica Suns-V_{OC}). Como se dedujo detalladamente en el Capítulo 3, a partir de las curvas QSSV_{OC} puede calcularse el τ_{eff} final en dispositivos acabados utilizando la ecuación (5.7):

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} = \frac{\left(\sqrt{N_A^2 + 4n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right)} - N_A \right) / 2}{\frac{1J_{sc}}{qW}} \quad (5.7)$$

Comparando el tiempo de vida medido en los precursores con el de los dispositivos acabados puede evaluarse el impacto del proceso LFC en la pasivación superficial. Este estudio también se realizó en obleas tipo p de resistividades 0.5 y 2.5 Ωcm . La figura 5-8 compara los tiempos de vida de los precursores (línea continua) con los calculados a partir de las medidas de QSSV_{OC} (discontinua) para las dos resistividades.

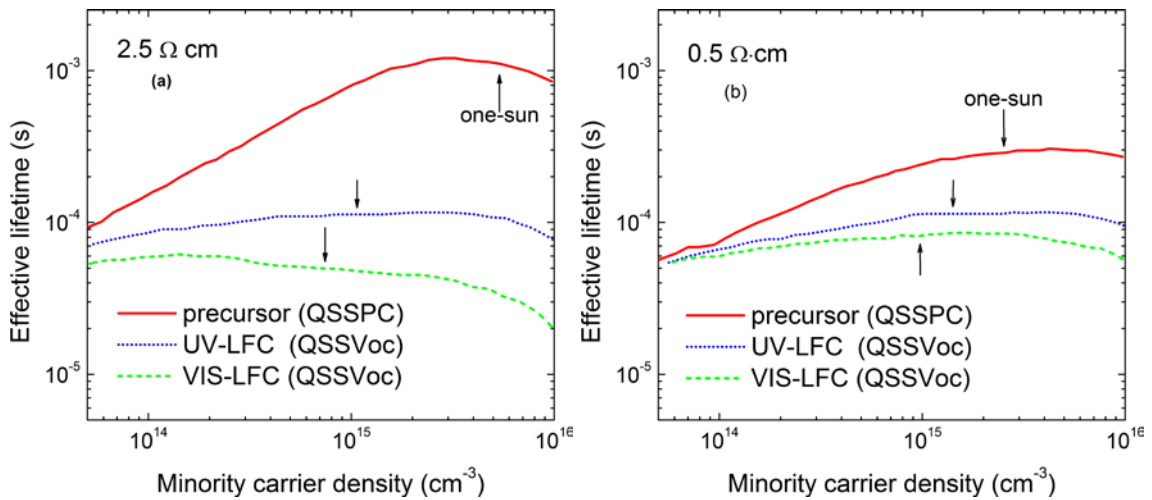


Figura 5-8: Tiempo de vida efectivo medido en los precursores (líneas continuas) y en dispositivos acabados con las fuentes láser UV (puntos) y VIS (guiones), para las dos resistividades de oblea consideradas.

En primer lugar, conviene señalar la importante diferencia entre el tiempo de vida que se mide en los precursores de dispositivo según sea el dopado de la oblea. El valor de τ_{eff} a un sol está en torno a 1 ms para la oblea de 2.5 Ωcm , pero este valor se reduce a 400 μs en el caso de 0.5 Ωcm . Este efecto se debe a una mayor recombinación en el volumen para las obleas más dopadas, en las que también puede resultar más difícil pasivar la superficie. En segundo lugar, se observa una evidente degradación en el tiempo de vida con ambas fuentes láser y para las dos resistividades. Este resultado manifiesta la degradación que tanto el proceso láser como los pasos de metalización causan en la pasivación superficial. Debe tenerse en cuenta que la presencia del electrodo metálico puede afectar en la pasivación superficial, incluso en las zonas no afectadas por el láser. Aparte de un posible daño en la capa pasivante durante el depósito del metal, también

podría inducirse una curvatura de bandas cerca de la superficie que aumente la recombinación superficial. En cualquier caso, en ambas resistividades el tiempo de vida final es significativamente mejor para los contactos LFC realizados con la fuente UV. Puesto que las fracciones de área contactadas son muy similares (Tabla 5-6), podemos concluir que el proceso con el láser UV causa un daño menor en la superficie comparado con el láser VIS.

5.2. Optimización de la estructura de pasivación con Alúmina

Como alternativa a la pasivación de la superficie posterior basada en capas de $a\text{-SiC}_x\text{H}$, se investigó una estructura alternativa de pasivación con alúmina (Al_2O_3). Este material añade a la pasivación química, por saturación de enlaces en la superficie de la oblea, un efecto adicional de pasivación física por efecto de campo. Las capas de alúmina suelen contener una elevada carga fija negativa, que en obleas tipo p dan lugar a una acumulación de huecos cerca de la superficie. Al reducirse en esa región la concentración de portadores minoritarios (electrones), también disminuye consecuentemente la recombinación superficial.

Como ya se comentó en el capítulo 2, en este trabajo las capas de alúmina se depositaron mediante la técnica de ALD (Atomic Layer Deposition) en su variante térmica. En esta técnica de depósito no se crea ningún plasma, las especies reaccionan químicamente sobre la superficie de la oblea a 300 °C dentro de una cámara de vacío. De esta manera la alúmina crece simultáneamente sobre ambas caras de la oblea, obteniéndose directamente muestras simétricas. Cuando deba depositarse el emisor en la cara frontal, la alúmina puede atacarse fácilmente mediante un ataque en ácido fluorhídrico diluido al 2%.

Este estudio se ha realizado en obleas tipo p de resistividad 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$. Antes de depositar la alúmina se realiza un proceso de limpieza RCA, aunque en este caso no se hace el último baño en HF. Hemos comprobado que los resultados de pasivación con Al_2O_3 acaban siendo mejores si se mantiene en la interfaz con la oblea la delgada capa de SiO_2 que se forma durante el paso RCA2. Justo después del depósito por ALD, la pasivación que ofrece la capa de alúmina no es demasiado buena. Para activar sus propiedades pasivantes debe realizarse un tratamiento térmico adecuado. Este paso de recocido se optimizó en trabajos anteriores [10], resultando las mejores condiciones una temperatura de 425 °C durante 10 minutos en un horno a presión atmosférica con un flujo de *forming* gas. En la tabla 5-7 se indica el tiempo de vida medido por QSSPC y la correspondiente velocidad de recombinación superficial con una capa de Al_2O_3 de 50 nm, antes y después del tratamiento térmico. Como se puede observar, el valor de τ_{eff} mejora más de un orden de magnitud con el tratamiento térmico, reduciéndose S_{eff} a un excelente valor de sólo 12 cm/s. La razón de este incremento se debe a la activación de la carga fija negativa en la alúmina que mejora la

pasivación por efecto de campo. De estos resultados se concluye sin lugar a dudas la necesidad de este tratamiento térmico.

Tabla 5-7: Parámetros característicos de pasivación para la capa de alúmina antes y después del tratamiento térmico.

| Alúmina | τ_{eff} | Impl- V_{oc} | S_{eff} |
|----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| Recién depositada | 83 | 642 | 169 |
| Tratada térmicamente | 1150 | 734 | 12 |

5.2.1. Estructura bicapa con $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-SiC}_x\text{:H}$

A efectos prácticos, una bicapa de Al_2O_3 y $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ puede resultar muy adecuada para la fabricación de células solares [11]. En esta estructura la capa de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ utilizada es del tipo reflector posterior, con un mayor contenido de carbono ($x \sim 1$). La función de la capa de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$, que se deposita sobre la de Al_2O_3 , es doble. En primer lugar, mejora la reflexión interna de la radiación que no se absorbe en un primer paso por la oblea, dándole una segunda oportunidad de generar fotocorriente. Una excelente opción para esta estructura es 50 nm de Al_2O_3 más 50 nm de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$, formando una bicapa de un espesor total de 100 nm. Así se combina la excelente pasivación de la alúmina con una alta reflexión interna en el infrarrojo. La capa de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ también cumple una segunda función, al simplificar el proceso de fabricación protegiendo la capa de Al_2O_3 en pasos posteriores. Como se ha comentado anteriormente, durante el depósito por ALD la alúmina crece simultáneamente sobre las dos superficies de la oblea. Por tanto, para depositar el emisor de heterounión deberá eliminarse la capa de Al_2O_3 de la cara frontal mediante un ataque en HF diluido. Durante este paso la capa de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$, que no se ve afectada por el baño de HF, resulta muy útil para proteger la alúmina que pasiva la superficie posterior.

En la figura 5-9 se muestra la evolución del tiempo de vida y del correspondiente $\text{implied-}V_{\text{oc}}$ a lo largo de un proceso de fabricación: después de depositar la alúmina (ambas caras de la oblea), tras el recocido en *forming gas* (375 °C), después de depositar la capa de $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ en la superficie posterior, ya con el emisor de heterounión sobre la cara frontal, tras el depósito del electrodo de ITO y, finalmente, después de un suave recocido a 160 °C. Es importante resaltar la importancia de los tratamientos térmicos, tanto el que activa la pasivación de las capas de alúmina como el de recuperación del daño producido en el paso de Sputtering.

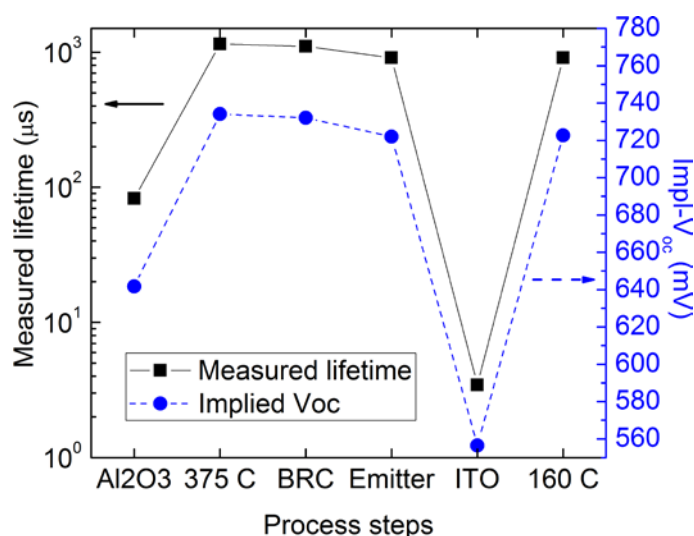


Figura 5-9: Tiempo de vida efectivo y V_{oc} implícita a un sol en los distintos pasos de fabricación de las células solares de heterounión con la pasivación posterior de Al_2O_3 y $a-SiC_x:H$.

5.2.2. Estrategia de laser-firing antes de metalización

El proceso de contactado láser cuando se utilizan estructuras bicapa de $Al_2O_3/a-SiC_x:H$ se realiza justo antes de la metalización del electrodo posterior. En este caso, es la propia capa de Al_2O_3 la que proporciona los átomos de aluminio que se difunden para formar los contactos puntuales. Sin la gruesa capa metálica, el proceso LFC puede realizarse a menor potencia de forma mucho más controlada. Así se consigue formar microrregiones p^+ que, actuando a modo de local-BSF, permiten reducir sensiblemente la recombinación en la zona contactada.

La optimización del proceso LFC se realiza como en los casos anteriores, con la única diferencia que el electrodo metálico se deposita una vez ya se han difundido los contactos puntuales. Se ha realizado el mismo estudio para medir la resistencia específica de contacto (ρ_c) variando la potencia del láser. En la figura 5-10 se comparan los valores de ρ_c para el proceso LFC convencional sobre capas evaporadas de Al con el desarrollado para las estructuras con capas de Al_2O_3 . Se observa que en ambos casos pueden obtenerse valores de ρ_c suficientemente bajos ($\sim 1 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$) como para crear contactos óhmicos de calidad. En la tabla 5-8 se resumen los parámetros del proceso LFC para realizar contactos en células solares pasivadas con alúmina. Utilizando el láser IR (1064 nm) de nuestro laboratorio las condiciones óptimas son un ancho de pulso de 100 ns y una potencia de 0.75 W, con una frecuencia de repetición de 4 kHz. Como puede apreciarse, la duración del pulso láser y la potencia son claramente inferiores en el proceso LFC optimizado para estructuras de pasivación con alúmina. No es necesario fundir la gruesa capa de metal y los átomos de Al están directamente sobre el silicio en la capa de Al_2O_3 , sin necesidad de atravesar capas de $a-SiC_x:H$ como en el proceso tradicional. Las imágenes de

microscopía indican un diámetro en torno a 50 μm para los contactos puntuales, significativamente más pequeños que los realizados con el mismo láser a partir de capas de aluminio evaporado.

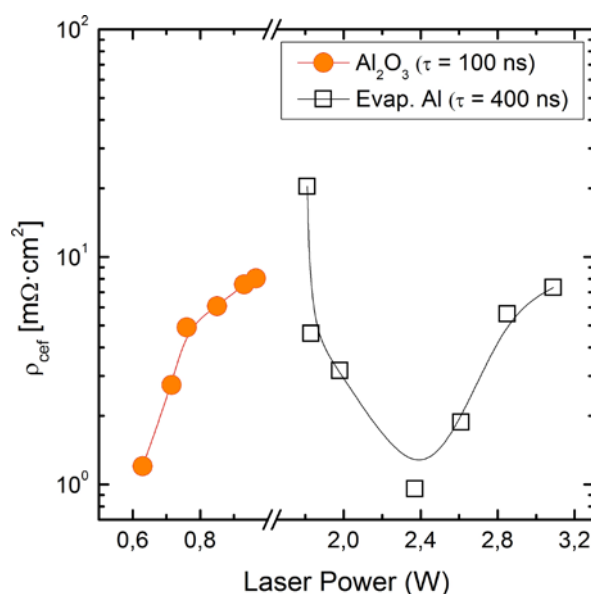


Figura 5-10: Valores de la resistencia específica de contacto en función de la potencia del láser para las dos estructuras de pasivación posterior.

Tabla 5-8: Parámetros del proceso LFC optimizado para estructuras de pasivación con capas de alúmina.

| Tipo de láser | Longitud de onda (nm) | Ancho de pulso (ns) | Frecuencia (kHz) | Potencia (W) | Diámetro del punto (\varnothing_{int}) |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|--------------|--|
| StarMark SMP 100 II Rofin | 1064 (IR) | 100 (LD) | 4 | 0.75 | 50 μm |

5.3. Degradación durante el proceso láser

El proceso LFC puede considerarse de baja temperatura en el sentido de que no se calienta toda la muestra, por lo que lo hace compatible con estructuras de heterounión. No obstante, es evidente que para formar los contactos puntuales localmente sí se alcanzan temperaturas elevadas. Por tanto, debido a la alta conductividad térmica del silicio cristalino, puede haber una afectación térmica que se extienda bastante más allá de la zona contactada con el láser. La degradación que por este motivo pueda sufrir la pasivación superficial alrededor del contacto puntual ya se tiene en cuenta al medir el tiempo de vida después del proceso LFC. No obstante, el aumento de temperatura también puede acabar afectando al emisor de heterounión depositado en la cara opuesta. Para investigar esta posibilidad se realizó un estudio sobre dos muestras variando el orden del proceso de fabricación. Se escogió una estructura de pasivación posterior con alúmina, puesto que al realizar el proceso láser antes de la metalización resulta más fácil medir el tiempo

de vida por QSSPC. En cualquier caso, se espera que el daño inducido por el láser sea comparable o incluso superior para las estructuras de pasivación basadas en a-SiC_x:H.

En particular, los precursores de dispositivo investigados en este análisis se fabricaron sobre obleas pulidas tipo p de resistividad 2.5 Ω·cm. La estructura final de las dos muestras es idéntica, consta de un emisor de heterounión en la cara frontal y de una bicapa Al₂O₃/a-SiC_x:H en la posterior. Sin embargo, en una primera muestra se realizó el proceso láser antes de depositar el emisor (figura 5-11 a). En la segunda muestra, por el contrario, el proceso láser se realizó al final con el emisor ya depositado en la cara frontal (figura 5-11 b). Entre cada paso de fabricación se midió el tiempo de vida efectivo de las dos muestras con la finalidad de poder analizar la evolución de la pasivación superficial en los dos casos. Estos resultados se resumen en la figura 5-12 donde, para mayor claridad, a los distintos pasos de fabricación se les ha etiquetado con la secuencia de numeración indicada en la figura 5-11.

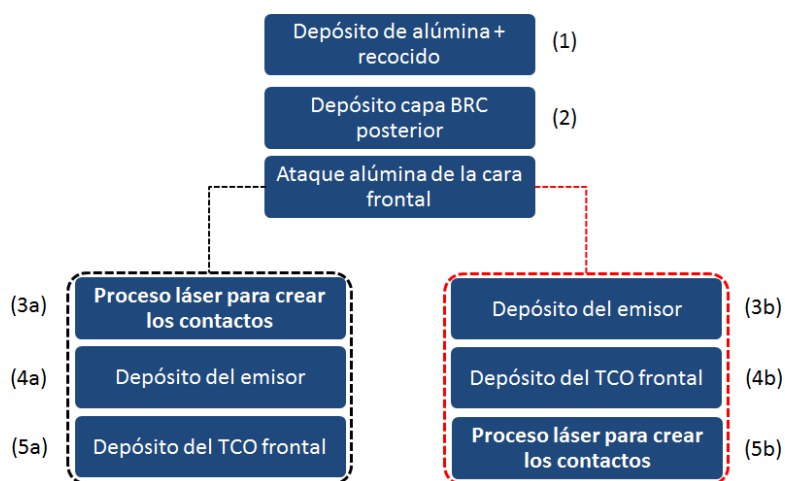


Figura 5-11: Secuencia de fabricación de dos dispositivos variando el orden del paso de contactado láser.

Los valores de τ_{eff} en los pasos de fabricación 1 y 2 son equivalentes, puesto que hasta aquí las dos secuencias de fabricación coinciden. Como puede verse, la pasivación superficial que proporciona la alúmina depositada sobre ambas superficies de la oblea es excelente ($\tau_{eff}=1.5$ ms). El tiempo de vida todavía mejora un poco más ($\tau_{eff}=1.6$ ms) después de depositar el reflector posterior de a-SiC_x:H en la cara posterior ($\times \sim 1$). En este punto se eliminó la capa de alúmina de la superficie frontal, siguiendo cada una de las muestras una secuencia de fabricación distinta. En el primer caso (a) no se muestra el valor de τ_{eff} en el paso 3, tras el proceso LFC, puesto que su valor queda absolutamente limitado por la superficie frontal sin pasivar. Tras depositar el emisor, el valor de τ_{eff} vuelve a incrementarse hasta 0.7 ms. Este valor disminuye ligeramente hasta un valor final de 0.6 ms al final de la secuencia de fabricación, con el depósito del ITO y un posterior recocido de recuperación. En referencia al segundo proceso (b) el tiempo de vida medido en el paso 3, tras depositar el emisor, es muy elevado ($\tau_{eff}=1.3$ ms). Este valor se mantiene todavía

elevado ($\tau_{eff}=1.1$ ms) después de depositar el ITO y realizar un recocido de recuperación. Sin embargo, disminuye drásticamente a 0.4 ms cuando se finaliza la secuencia de fabricación con el proceso LFC.

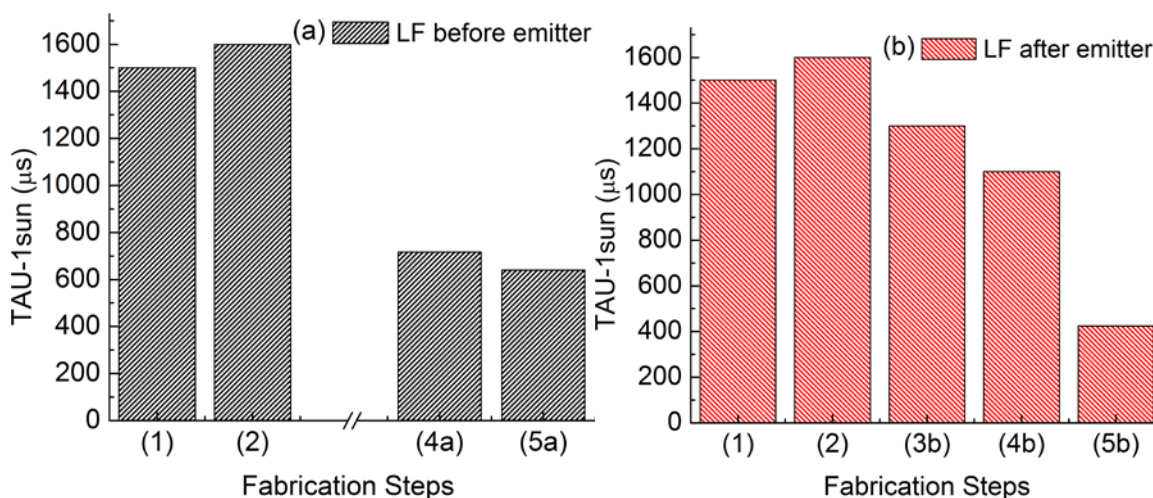


Figura 5-12: Tiempo de vida efectivo a un sol medido mediante QSSPC en los distintos pasos de fabricación, variando el orden en que se ha hecho el paso de contactado láser, (a) antes del emisor, y (b) después del emisor.

En las dos muestras se observó que tanto el depósito del electrodo de ITO como el proceso LFC causan una reducción en el valor de τ_{eff} . En cualquier caso, la conclusión más relevante tras comparar las dos secuencias de fabricación es la diferencia en el tiempo de vida final de ambos precursores. En este sentido el valor de τ_{eff} es un 30% mayor en el paso 5 de la muestra (a), caso en el que emisor se deposita posteriormente al proceso láser. Este resultado sugiere que el proceso LFC podría estar induciendo una degradación en la calidad del emisor para el caso (b).

En la literatura pueden encontrarse referencias de otros grupos que también han reportado un daño en la pasivación superficial causado por tratamientos láser en la cara opuesta de la oblea [13]. Este efecto se ha atribuido a ondas de presión propagándose en la oblea hasta la superficie opuesta, causando un daño estructural (stress) que aumenta la recombinación superficial. En nuestro caso nos parece mucho más plausible un efecto térmico atendiendo a la larga duración del pulso láser (400 ns) en nuestro sistema IR. Este sobrecalentamiento es particularmente perjudicial en las células solares de heterounión, puesto que el emisor se deposita a baja temperatura (300°C).

El estudio presentado en este apartado se completó fabricando dispositivos completos, de nuevo en obleas tipo p de 2.5 Ω -cm, pero con la superficie frontal texturizada. Se compararon las mismas secuencias de fabricación indicadas en la figura 5-11, finalizando las células solares con el depósito de los electrodos metálicos correspondientes. Las características J-V medidas en oscuridad y para iluminación AM1.5 se muestran en la figura 5-13 (línea discontinua), con los parámetros eléctricos correspondientes recogidos en la tabla 5-9. La eficiencia de conversión fotovoltaica es claramente mayor (16.7%) para el dispositivo fabricado siguiendo la secuencia (a),

de acuerdo con el estudio previo en base a medidas de tiempo de vida en precursores (figura 5-12). La mayor eficiencia se debe a unos valores más altos de V_{OC} y FF cuando el paso láser se realiza antes de depositar el emisor. Es especialmente remarcable el incremento de 25 mV en la tensión de circuito abierto. En la característica J-V medida en oscuridad (gráfica interna de la figura 5-13) también se advierte una menor corriente de saturación, como se puede esperar de una mejor pasivación superficial. En los dispositivos completos también se realizaron medidas de $QSSV_{OC}$, de las que se deducen las curvas pseudo J-V sin el efecto de la resistencia serie (figura 5-13, línea continua). A partir de estas curvas puede calcularse el pseudo-FF, que sin el efecto de la resistencia serie es muy indicativo de la calidad de la estructura de heterounión. Este valor vuelve a ser claramente superior (pFF=77.3%) para la célula solar obtenida según la secuencia de fabricación (a).

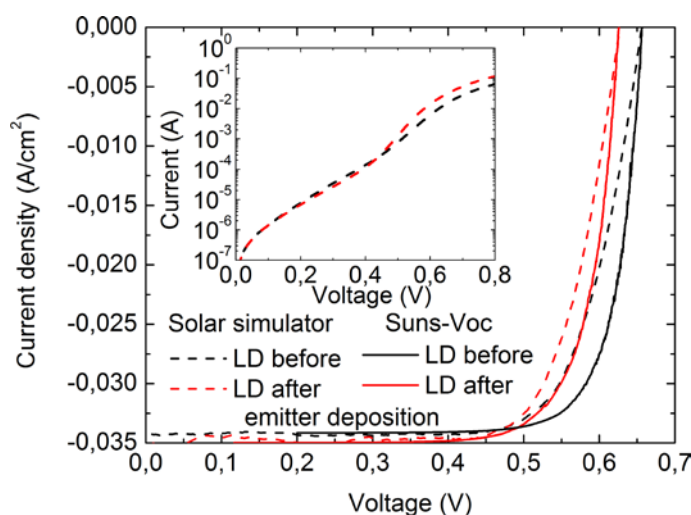


Figura 5-13: Tiempo de vida efectivo medido en los precursores (líneas) y medidas Q_{ss} - V_{oc} en los dispositivos acabados (triángulos).

Tabla 5-9: Parámetros eléctricos de los dispositivos de heterounión completos siguiendo los dos procesos de fabricación comparados en este estudio.

| | J_{sc} (mA/cm ²) | V_{oc} (mV) | FF (%) | Pseudo-FF (%) | Eff (%) |
|------------------------------|--------------------------------|---------------|--------|---------------|---------|
| LF antes del emisor | 34,2 | 657 | 74,3 | 77,3 | 16,7 |
| LF después del emisor | 34,2 | 630 | 73,1 | 76,9 | 15,7 |

Para acabar, las medidas de $QSSV_{OC}$ también se utilizaron para el calcular el valor de τ_{eff} en los dispositivos acabados [14]. En la figura 5-14 se comparan estos valores finales de τ_{eff} con los medidos en los respectivos precursores para los pasos de fabricación 5 (a) y (b), justo antes de la metalización final. Como era previsible, los valores de τ_{eff} en las células solares acabadas se reducen respecto a los precursores. Este resultado podría deberse a una pérdida de pasivación por efecto de campo cuando el electrodo posterior de aluminio contacta la base del dispositivo. O

bien, por una degradación de las propias capas pasivantes durante los procesos de metalización. En cualquier caso, el valor final de τ_{eff} en los dispositivos completos vuelve a ser mejor cuando el proceso LFC se realiza sin haber depositado todavía el emisor. Todos estos resultados apuntan a que el tratamiento láser acaba afectando también a la superficie frontal, posiblemente por la difusión del calor a través de la oblea de silicio cristalino. .

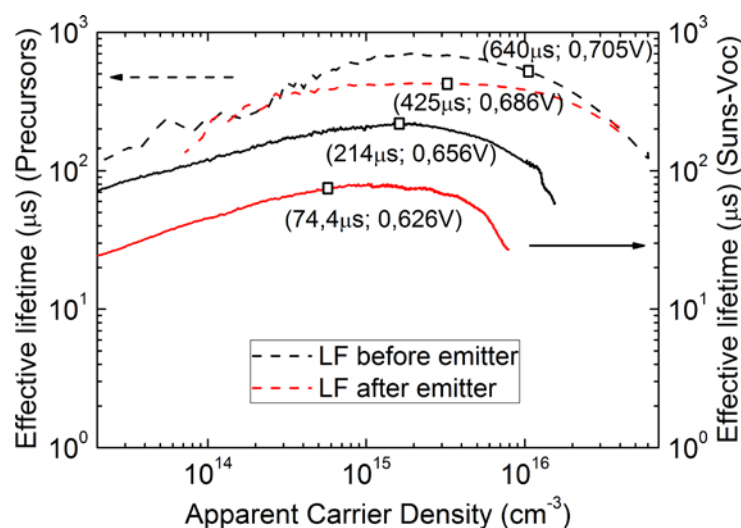


Figura 5-14: Tiempo de vida efectivo medido en los precursores por QSSPC (líneas discontinuas), comparado con el que se obtiene para dispositivos acabados de medidas de QSSV_{OC} (líneas continuas).

Referencias

- [1] R. A. Sinton, "A Quasi-Steady-State Open-Circuit Voltage Method for Solar Cell Characterization," in *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2000, pp. 1152–1155.
- [2] B. Fischer, "Loss Analysis of Crystalline Silicon Solar Cells using Photoconductance and Quantum Efficiency Measurements," 2003.
- [3] C. A. Bennett, *Principles of physical optics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [4] B. Akaoglu, K. Sel, I. Atilgan, and B. Katircioglu, "Carbon content influence on the optical constants of hydrogenated amorphous silicon carbon alloys," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, no. 8, pp. 1257–1267, Apr. 2008.

- [5] I. Pereyra, M. N. P. Carreño, M. H. Tabacniks, R. J. Prado, and M. C. A. Fantini, “The influence of ‘starving plasma’ regime on carbon content and bonds in a-Si_{1-x}C_x:H thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 5, p. 2371, Sep. 1998.
- [6] S. W. King, J. Bielefeld, M. French, and W. A. Lanford, “Mass and bond density measurements for PECVD a-SiC_x:H thin films using Fourier transform-infrared spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3602–3615, Nov. 2011.
- [7] C. Molpeceres, M. I. Sánchez, M. Morales, D. Muñoz-Martín, S. Lauzurica, I. Martín, P. Ortega, M. Colina, C. Voz, and R. Alcubilla, “Parameterization of local laser doping and laser-fired contacts for high efficiency c-Si solar cells,” *Phys. Procedia*, vol. 39, pp. 693–701, Jan. 2012.
- [8] C. Molpeceres, M. I. Sánchez-Aniorte, M. Morales, D. Muñoz, I. Martín, P. Ortega, M. Colina, C. Voz, and R. Alcubilla, “Influence of wavelength on laser doping and laser-fired contact processes for c-Si solar cells,” in *SPIE Solar Energy + Technology*, 2012, p. 847308.
- [9] P. Ortega, A. Orpella, I. Martín, M. Colina, G. López, C. Voz, M. I. Sánchez, C. Molpeceres, and R. Alcubilla, “Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 2, pp. 173–180, Mar. 2012.
- [10] G. López, P. R. Ortega, C. Voz, I. Martín, M. Colina, A. B. Morales, A. Orpella, and R. Alcubilla, “Surface passivation and optical characterization of Al₂O₃/a-SiC_x stacks on c-Si substrates,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. i, pp. 726–31, Jan. 2013.
- [11] I. Martín, P. Ortega, M. Colina, A. Orpella, G. López, and R. Alcubilla, “Laser processing of Al₂O₃/a-SiC_x:H stacks: a feasible solution for the rear surface of high-efficiency p-type c-Si solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 5, p. n/a–n/a, Apr. 2012.
- [12] J. Hofstetter, C. del Canizo, S. Ponce-Alcantara, and A. Luque, “Optimisation of SiN_x:H anti-reflection coatings for silicon solar cells,” in *2007 Spanish Conference on Electron Devices*, 2007, pp. 131–134.
- [13] F. Haase, S. Kajari-Schroder, U. Romer, T. Neubert, J.-H. Petermann, R. Peibst, N.-P. Harder, and R. Brendel, “Increased Front Surface Recombination by Rear-Side Laser Processing on Thin Silicon Solar Cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 3, pp. 976–984, Jul. 2013.
- [14] M. J. Kerr, A. Cuevas, and R. a. Sinton, “Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 1, p. 399, 2002.

6. Optimización de células solares

En este capítulo se van a analizar los resultados en células solares completas de heterounión de silicio. Los estudios previos para su optimización ya se han explicado en los capítulos 4 y 5, aplicando aquí la tecnología desarrollada a la fabricación de dispositivos completos. De no indicarse otra cosa, las capas y procesos utilizados son los que se han identificado como óptimos en los capítulos anteriores. En particular el equipo utilizado para los procesos LFC es el IR de nuestro laboratorio, excepto en el estudio específico sobre la influencia de la longitud de onda de la fuente láser. La completa caracterización óptica y eléctrica de las células solares, como se ha descrito en el capítulo 3, permitirá identificar los mejores dispositivos de heterounión.

6.1. Importancia de la pasivación posterior

En capítulos anteriores de esta tesis se ha insistido en la importancia de la pasivación superficial para conseguir un buen rendimiento en los dispositivos fotovoltaicos. Para demostrar este hecho se finalizaron dispositivos sin las capas de pasivación y reflector posterior, que se compararon con los que sí la incluyen. Este estudio se realizó en obleas tipo p de resistividades 0.5 y 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$. En la figura 6-1 se muestran las características eléctricas medidas en oscuridad y bajo iluminación estándar AM1.5, recogiendo los correspondientes parámetros eléctricos de las cuatro muestras en la tabla 6-1.

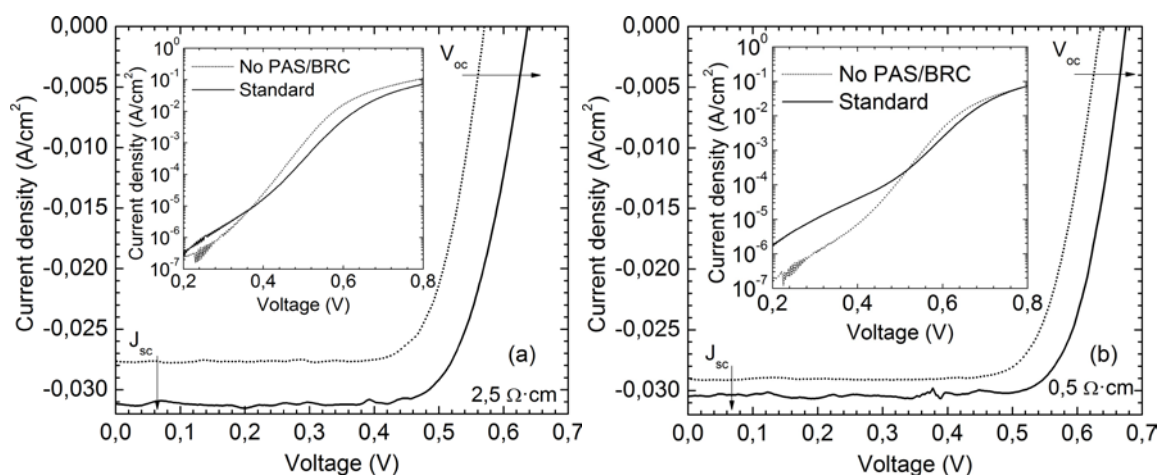


Figura 6-1: Características J-V medidas en oscuridad (gráficas interiores) y en condiciones estandar de iluminación AM1.5 para muestras sin (líneas de puntos) y con (líneas continuas) estructura PAS/BRC, en obleas de resistividad $2.5 \Omega\text{cm}$ (a) y $0.5 \Omega\text{cm}$ (b).

Tabla 6-1: Parámetros eléctricos de las células solares con y sin estructura PAS/BRC posterior en obleas de dos resistividades.

| Resistividad (Ωcm) | 2.5 | | 0.5 | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Sin PAS/BRC | Con PAS/BRC | Sin PAS/BRC | Con PAS/BRC |
| J_{sc} (mA/cm²) | 27.7 | 31.2 | 29.04 | 30.5 |
| V_{oc} (V) | 0.571 | 0.637 | 0.636 | 0.675 |
| FF (%) | 75.4 | 73.5 | 76.3 | 77.4 |
| Eficiencia (%) | 11.9 | 14.6 | 14.1 | 15.9 |

En ambas resistividades se aprecia una gran mejoría al pasivar la superficie trasera. En las células solares con la estructura pasivante y reflector posterior se observa un incremento en el valor de J_{sc} entre 1 y 3 mA/cm². Muy probablemente este aumento se debe al reflector posterior, que permite aprovechar más radiación solar al hacerla pasar de nuevo por la oblea. En referencia a la tensión en circuito abierto, el beneficio de pasivar la superficie posterior es todavía más importante. En obleas de resistividad $2.5 \Omega\text{-cm}$ el valor de V_{oc} aumentó más de 50 mV, mientras que para $0.5 \Omega\text{-cm}$ el incremento es de casi 40 mV.

En cambio, en el factor de forma no se aprecia un efecto demasiado claro. Si bien en obleas de $2.5 \Omega\text{-cm}$ el FF de los dispositivos con pasivación posterior disminuye casi un 2%, para $0.5 \Omega\text{-cm}$ se observa una mejora en torno al 1%. El factor de forma se ve habitualmente afectado por la resistencia serie del dispositivo, a la que contribuyen tanto el contacto posterior de base como también el electrodo frontal. Probablemente, en las obleas de mayor resistividad el FF puede verse

penalizado por la resistencia serie del contacto de base ($R_{s,b}$) que resulta tras el proceso LFC. De todas maneras, las diferencias observadas son pequeñas y podrían deberse a motivos experimentales.

Podemos concluir que, como se esperaba, las células solares son claramente más eficientes cuando incluyen la estructura PAS/BRC en la superficie posterior. La mejora es muy significativa, el valor de η aumenta un 2.7% en 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ y un 1.8% en 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$

En las curvas J-V medidas en oscuridad también se aprecia una mejora en la calidad de los diodos. La región exponencial de la característica de los dispositivos que incluyen pasivación posterior se desplaza hacia la derecha, lo que indicaría una disminución de la densidad de corriente de saturación (J_0). Para confirmar este efecto, se ajustaron detalladamente las curvas de acuerdo a un modelo de doble diodo:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{V-R_s J}{n_1 V_t}} - 1 \right) + J_{0r} \left(e^{\frac{V-R_s J}{n_2 V_t}} - 1 \right) + \frac{V-R_s J}{R_p} \quad (6.1)$$

De este ajuste se obtienen los parámetros característicos del dispositivo que aparecen en la ecuación 6.1: las densidades de corriente de saturación de los dos diodos (J_0 , J_{0r}), sus correspondientes factores de idealidad (n_1 , n_2), así como las resistencias serie y paralelo (R_s , R_p). Los resultados de estos ajustes se recogen en la tabla 6-2, para dispositivos sin y con pasivación posterior. Para ambas resistividades la densidad de corriente de saturación del primer diodo disminuye al incluir la estructura PAS/BRC posterior. Este es el motivo por el que la pasivación superficial hace aumentar la tensión en circuito abierto de las células solares.

Este resultado se puede explicar considerando que el valor de J_0 para el diodo de difusión está dominado por su componente de base, que se reduciría al disminuir la velocidad de recombinación superficial en la cara posterior (ver Capítulo 2). Por el contrario los valores de J_{0r} para el diodo de recombinación aumentan al incluir la estructura PAS/BRC posterior. El valor de J_{0r} está determinado por la recombinación en la zona de carga de espacio y en la interfaz del emisor de heterounión. Es este sentido, el emisor de los dispositivos con pasivación posterior podría haberse degradado durante el depósito de la estructura PAS/BRC a 250 °C. Los factores de idealidad de los diodos correspondientes se pudieron fijar en $n_1=1$ y $n_2=2$, excepto para la oblea de resistividad 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ en que un buen ajuste requiere un valor mayor de n_2 .

Por último, la resistencia serie aumenta ligeramente en 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ al incluir la estructura PAS/BRC con contactos LFC. Sin embargo, es algo menor en la célula solar con la misma estructura fabricada sobre obleas de 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$. En todo caso, a la resistencia serie también contribuye significativamente el electrodo frontal de ITO con una rejilla metálica de plata. Suele haber cierta

dispersión experimental entre los depósitos de ITO o debido a la utilización de diferentes máscaras de sombra.

Tabla 6-2: Parámetros del ajuste a dos diodos de las curvas J-V en oscuridad de las muestras sin y con estructura PAS/BRC para obleas de dos resistividades.

| Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 2.5 | | 0.5 | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Sin PAS/BRC | Con PAS/BRC | Sin PAS/BRC | Con PAS/BRC |
| J_0 (pA/cm^2) | 3.76 | 0.64 | 0.49 | 0.16 |
| n_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| J_{0r} (nA/cm^2) | 2.27 | 6.59 | 11.9 | 168 |
| n_2 | 2 | 2 | 2.59 | 2.84 |
| R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 1.52 | 1,88 | 1.78 | 1.37 |

6.2. Sustrato pulido y sustrato texturizado

En el capítulo 4 se presentó un detallado estudio para optimizar el emisor de heterounión. Se concluyó que como capa n de a-Si:H el dopado más adecuado es un 0.2% de fosfina en fase gas, que resulta en una resistividad de $26.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y una energía de la banda prohibida de 1.62 eV. También se optimizó el grosor de las capas en el emisor de heterounión, tanto sobre sustrato pulido como texturizado, a partir de medidas de QSSPC. El mejor espesor se fijó en 4 nm de capa intrínseca de a-SiC_x:H (x~0.2) y 15 nm de capa dopada n de a-Si:H. Paralelamente, se advirtió que en muestras texturizadas la mayor superficie efectiva a recubrir resulta en una disminución del ritmo de depósito. Por tanto, para obtener una estructura de capas del mismo espesor debe aumentarse el tiempo de depósito en un factor 1.7. Este valor coincide con el incremento de superficie que se puede estimar geoméricamente para los sustratos texturizados.

Asimismo, para comparar el comportamiento final se finalizaron células solares de heterounión a partir de los mejores precursores en obleas pulidas y texturizadas. Seguidamente se caracterizaron las células solares con el fin de analizar su comportamiento óptico y comparar sus parámetros eléctricos. En la figura 6-2 se muestran la característica J-V de células solares fabricadas en sustrato pulido y texturizado, con los correspondientes parámetros fotovoltaicos recogidos en la leyenda interior.

Como era de esperar, la mejor característica es la del dispositivo fabricado sobre un sustrato texturizado. La diferencia más relevante es el incremento de $5,4 \text{ mA/cm}^2$ en el valor de J_{SC} al texturizar la superficie frontal. Como se explicó en el capítulo 2, esta mejora se debe a una disminución de las pérdidas por reflexión de la luz incidente. La luz reflejada una primera vez en la cara de una pirámide lo hace en un ángulo tal que vuelve a incidir sobre otra pirámide. Así se consigue que la fracción de luz que entra en la célula solar sea mayor. La tensión en circuito abierto también aumenta 15 mV , más de lo que cabría por el aumento en el valor de J_{SC} , indicando que el emisor de heterounión mantiene su calidad sobre superficie texturizada. También se alcanza un factor de forma razonablemente bueno ($FF=73,4 \%$), que podría mejorarse reduciendo la resistencia serie del electrodo frontal. En consecuencia, se logró una remarcable mejora en la eficiencia de conversión fotovoltaica (η) con el sustrato texturizado ($17,2 \%$) en comparación con el pulido ($14,8 \%$).

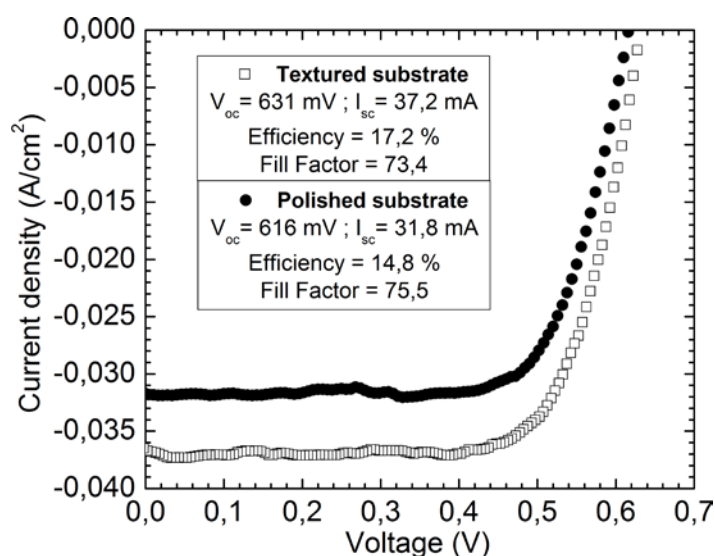


Figura 6-2: Comparación de las medidas J-V bajo iluminación estándar AM1.5 de células solares de heterounión fabricadas en sustrato pulido (círculos) y texturizado (cuadrados). Los parámetros eléctricos de las curvas se recogen en la leyenda interior.

Asimismo, la comparación de las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) evidencia que la respuesta del dispositivo fabricado sobre sustrato texturizado es mucho más amplia que sobre sustrato pulido (figura 6-3). Este efecto se puede atribuir a la disminución de la radiación reflejada en la superficie frontal. Para analizar con más detalle este efecto se midió la reflexión de ambos dispositivos desde su cara frontal (gráfica interior de la figura 6-3). Estas medidas confirman una menor reflexión en todo el espectro, siendo el efecto más relevante al alejarse de la longitud de onda de 600 nm . Recordemos que el espesor del electrodo de ITO en la cara frontal se ajusta para actuar como antirreflejo en esa región del espectro, donde la densidad de fotones del espectro solar es mayor.

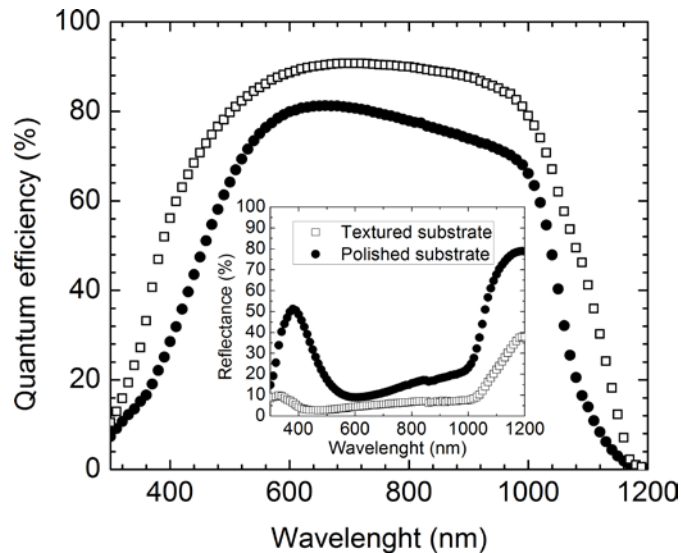


Figura 6-3: Comparación de las medidas de EQE y reflectancia (gráfica interior) de dispositivos de heterounión en sustrato pulido (círculos) y texturizado (cuadrados).

6.3. Tratamiento térmico sobre el TCO

La necesidad de una capa de TCO para reducir la resistencia del emisor y permitir la colección de la fotocorriente generada por las células solares de heterounión ya se justificó en el capítulo 2. Igualmente, en el capítulo 4 se advirtió que durante el proceso de Sputtering para depositar el TCO se produce una degradación importante del tiempo de vida de los precursores. Afortunadamente, esta pérdida puede revertirse completamente con un tratamiento térmico a temperaturas moderadas. En el capítulo 4 se investigaron tratamientos en diferentes ambientes, variando tanto el tiempo como la temperatura de recocido. De este estudio se concluyó que un recocido a 160 °C durante una hora permite recuperar la calidad inicial de las estructuras de heterounión.

En este apartado se recogen los resultados en dispositivos acabados a partir de los precursores utilizados para los estudio de tiempo de vida. En primer lugar, se considera una muestra sin tratamiento térmico después del depósito del TCO. En realidad, durante el proceso fotolitográfico que delimita el área activa de los dispositivos, la muestra se recuece a 105°C durante 30 minutos para curar la resina. Pero como se observó en el capítulo 4, este tratamiento térmico no es suficiente para recuperar la calidad inicial del emisor de heterounión.

Las otras dos muestras sí han sido tratadas térmicamente de forma específica después del depósito del TCO. Los recocidos se han realizado a 160°C durante una hora, variando entre los dos casos el ambiente durante el tratamiento. Una de las muestras se recoció en un horno a presión atmosférica purgado con *forming* gas, mientras que la otra se trató en una cámara de vacío con un flujo de

nitrógeno de 25 sccm manteniendo una presión de 1 mbar en la cámara. Se midieron las características J-V de estas células solares bajo iluminación estándar AM1.5, recogiendo los correspondientes parámetros fotovoltaicos en la tabla 6-3.

Tabla 6-3: Parámetros eléctricos de tres células solares de heterounión: sin tratamiento y con tratamientos térmicos (160 °C, 1 h) en distintos ambientes para recuperar el daño producido por el paso de Sputtering.

| Dispositivo | V_{oc} (mV) | J_{sc} (mA/cm²) | FF (%) | η (%) |
|-------------------------|----------------------------|---|---------------|--------------|
| Sin tratar | 616 | 30.3 | 75.5 | 14.1 |
| Recocido (horno) | 640 | 31.9 | 63.4 | 12.9 |
| Recocido (vacío) | 644 | 32.7 | 76.6 | 16.1 |

Estos resultados dejan claro que el tratamiento térmico es necesario para obtener valores de V_{OC} más elevados en los dispositivos finales. Los valores de J_{SS} también aumentan significativamente en las muestras tratadas térmicamente, debido a que las pérdidas por recombinación son más bajas y las capas de ITO recocidas más transparentes. Sin embargo, a partir de los valores de FF se evidencia que el tratamiento térmico en el horno es perjudicial. Seguramente, aún con la purga de *forming* gas, la capa de ITO acaba oxidándose. El correspondiente incremento en la resistencia cuadro del electrodo frontal sería la principal causa del bajo valor del FF en este dispositivo.

En consecuencia, el precursor tratado térmicamente en la cámara de vacío es el que resulta en un célula solar con los mejores parámetros eléctricos. La eficiencia de conversión fotovoltaica de esta célula solar (η=16.1%) es un 2% mayor que la del dispositivo sin tratamiento térmico. El valor final de V_{OC} medido en el dispositivo final (644 mV) es significativamente menor que la *implied*-V_{OC} prevista en las medidas de QSSPC del capítulo 4 (718 mV). Esta diferencia se debe básicamente al efecto de contactar el dispositivo, que por otra parte es necesario para poder extraer la fotocorriente. En particular, la recombinación superficial aumenta en los contactos puntuales posteriores que se fabrican con el proceso LFC [1].

En la figura 6-4 se comparan las curvas J-V bajo iluminación de la mejor célula solar recocida en la cámara de vacío con la del dispositivo sin tratamiento térmico específico. Resulta evidente la mejora de todos los parámetros fotovoltaicos del dispositivo que llevan a un aumento absoluto del 2% en la eficiencia de conversión. Asimismo, en la gráfica interior se muestran las correspondientes curvas EQE y se compara la reflectancia del electrodo frontal. La diferencia entre los espectros de reflexión podrían deberse a un cambio en la microestructura de la capa de ITO, de acuerdo con lo observado en el capítulo 4.

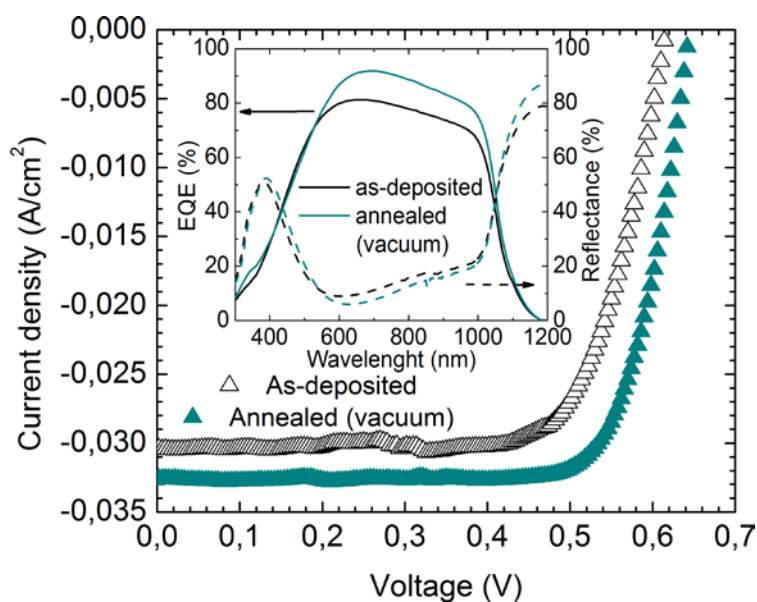


Figura 6-4: Característica J-V bajo iluminación estándar AM1.5 de dos dispositivos de heterounión sin y con tratamiento térmico. La gráfica interior muestra la EQE y la reflectancia de las mismas células solares.

La mejora observada en la curva EQE después del tratamiento térmico ocurre en el rango de longitudes de onda entre 550 y 1050 nm. Para longitudes de onda más cortas, la EQE se ve limitada por la absorción en el emisor donde prácticamente todos los pares electrón hueco acaban recombinando. En la región de longitudes de onda largas, las curvas EQE de las dos células solares son muy similares. De hecho, la estructura del contacto posterior es idéntica para ambos dispositivos. En la región intermedia de longitudes de onda, la menor respuesta del dispositivo sin tratamiento térmico se explica por el daño causado en la interfaz durante el depósito de ITO. En la célula solar que sí se trató, la EQE mejora tanto por la reducción en la reflectancia como por la recuperación del tiempo de vida.

6.4. Variación de la distancia entre contactos puntuales

Una vez optimizado el proceso LFC para obtener contactos puntuales de calidad, el siguiente aspecto a estudiar es su distribución geométrica más adecuada en estructuras completas de célula solar. En este análisis se consideraron dos disposiciones diferentes: en la primera los contactos puntos están distribuidos en una red cuadrada, mientras que en la segunda se distribuyen siguiendo una red hexagonal. Al mismo tiempo se varió la distancia de separación, que teniendo en cuenta el tamaño de los puntos determina la fracción de área contactada. El equipo láser utilizado en este estudio fue el IR de nuestro laboratorio, con las condiciones optimizadas en el capítulo 5 para la estructura posterior PAS/BRC de $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ y una capa de aluminio evaporado.

Tabla 6-4: Características del proceso láser utilizado para optimizar la distribución de contactos puntuales.

| Tipo de láser | Longitud de onda (nm) | Ancho de pulso (ns) | Frecuencia (kHz) | Potencia (W) |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|--------------|
| StarMark SMP 100II Rofin | 1064 | 400 | 8 | 2.4 |

Manteniendo fijas estas condiciones del láser (tabla 6-4), se varió la distancia (pitch) entre los contactos puntuales desde 0.6 hasta un máximo de 1.2 mm en pasos de 0.2 mm. El estudio se realizó de forma paralela para distribuciones de contactos puntuales en red cuadrada y hexagonal. Los parámetros eléctricos de las células solares, fabricadas sobre obleas tipo p de resistividad 0.5 Ω -cm, se muestran en la figura 6-5.

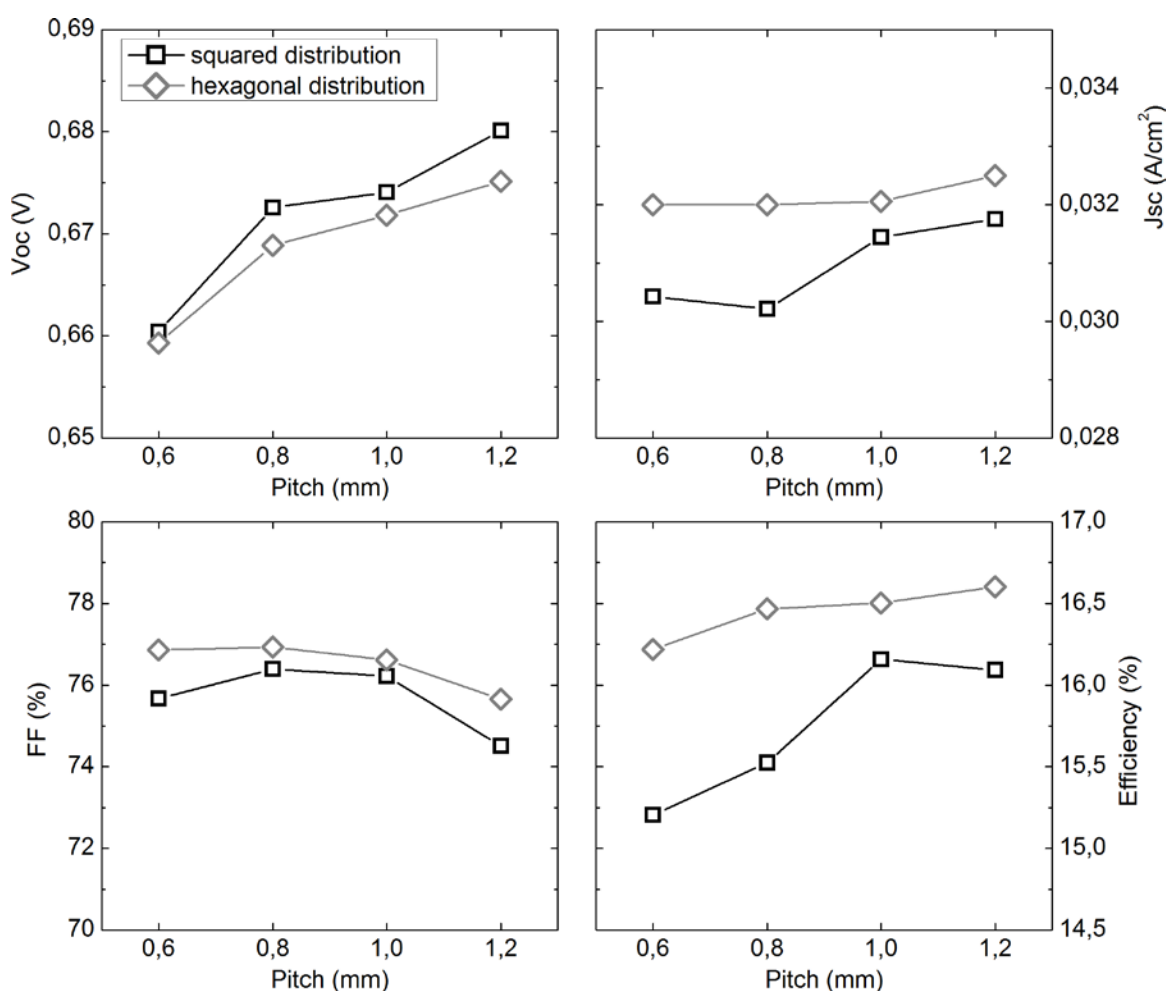


Figura 6-5: Dependencia de los parámetros eléctricos en función de la distancia entre contactos puntuales, variando también su distribución geométrica (cuadrícula o red hexagonal).

Como primer resultado se observa que, independientemente del pitch, la red hexagonal permite alcanzar eficiencias más altas. Todos los parámetros fotovoltaicos son mejores excepto la tensión

en circuito abierto, que es ligeramente mayor para una red cuadrada. Pero la diferencia es tan pequeña que se ve compensada por el resto de parámetros a favor de la red hexagonal.

La tendencia general es una mejora de los dispositivos al incrementar la distancia de separación entre los contactos láser. El parámetro que más claramente aumenta es la tensión en circuito abierto, puesto que al disminuir el área contactada hay una menor afectación en la pasivación superficial de la estructura de a-SiC_x:H [2]. La corriente en corto circuito también aumenta con el pitch, sobre todo para la distribución en red cuadrada, aunque el efecto no es tan importante. Por el contrario, el factor de forma disminuye ligeramente al incrementar la distancia entre los contactos láser. La fracción de área contactada disminuye al aumentar el pitch, lo que causa un aumento de la resistencia serie debida al contacto de base [3]. Este aumento de la resistencia serie es el que acabaría repercutiendo en el valor del FF.

La eficiencia de conversión fotovoltaica (η), que tienen en cuenta los tres parámetros, aumenta con el pitch. La diferencia no es muy importante para una distribución en red hexagonal, sólo aumenta un 0.4%, pero para la red cuadrada el valor de η mejora casi un 1%. El incremento de η refleja que aunque el FF disminuya al separar los contactos, este efecto se ve compensado por los valores más altos de V_{OC} y J_{SC} .

Como conclusión de este estudio, para las células solares con contactos posteriores LFC realizados con el láser IR, se ha seleccionado una distribución en red hexagonal con una distancia entre puntos de 1 mm. Esta es una buena elección de compromiso para conseguir un alto valor de V_{OC} sin penalizar el FF por el aumento de la resistencia serie.

6.5. Al evaporado y Al foil con láser IR

Tras el análisis en precursores realizado en el capítulo 5, se finalizaron los correspondientes dispositivos variando la fuente de aluminio (capa evaporada o papel de aluminio) para el proceso LFC. En los precursores se estudió primero la resistencia de contacto en función de la energía del láser durante el proceso LFC. Una vez optimizado el contacto eléctrico, se estudió el efecto en la pasivación superficial de los precursores al variar la fuente de aluminio. Como conclusión se fijó que la energía óptima para la fuente láser IR es de 2.4 W con capas de aluminio evaporado y 2.7 W para la opción de papel de aluminio. Además, aunque ambas velocidades de recombinación superficial son muy buenas, se obtiene un valor algo menor con el papel de aluminio ($S_{eff}=47.2$ cm/s) en comparación con la tradicional capa de aluminio evaporado (61.9 cm/s).

Para confirmar estas observaciones se completaron células solares con ambas estrategias de metalización, en obleas tipo p de resistividad 0.5 y 2.5 Ω -cm con la superficie frontal texturizada.

Las características eléctricas J-V se midieron en oscuridad y bajo iluminación estándar AM1.5. El comportamiento fotovoltaico de estas células solares se resume en la tabla 6-5, donde se comparan en ambas resistividades las dos estrategias de metalización para el proceso LFC.

Las mejores células solares son las fabricadas en obleas de $0.5 \Omega\cdot\text{cm}$, debido a la mayor tensión en circuito abierto y factor de forma de estos dispositivos. En particular, la eficiencia más alta ($\eta=18.05\%$) se obtiene con un proceso LFC aplicado a papel de aluminio. Conviene remarcar que el V_{OC} de 690 mV está próximo a los mayores valores reportados en estructuras de doble heterounión sobre obleas tipo p [4], [5]. Teniendo en cuenta que el valor de V_{OC} es un indicador de la buena calidad de la pasivación superficial, no se observan diferencias significativas entre las dos estrategias de metalización. Sin embargo, sí parece aumentar el valor de J_{SC} cuando se utiliza papel de aluminio como electrodo posterior. Este efecto podría estar relacionado con una mayor reflexión interna en la cara posterior, como se mostrará más adelante.

Tabla 6-5: Parámetros eléctricos de las células solares fabricadas en obleas de diferente resistividad con las estrategias de aluminio evaporado y papel de aluminio como electrodo posterior.

| Resistividad (Ωcm) | 2.5 | | 0.5 | |
|---|------------|--------------|------------|--------------|
| Estrategia láser | Al foil | Al evaporado | Al foil | Al evaporado |
| J_{sc} (mA/cm^2) | 35.9 | 34.7 | 34.2 | 33.4 |
| V_{oc} (V) | 0.644 | 0.645 | 0.690 | 0.688 |
| FF (%) | 73.7 | 72.8 | 76.5 | 77.4 |
| Eficiencia (%) | 17.04 | 16.29 | 18.05 | 17.79 |

Las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) y reflectancia (R) también se midieron para obtener más información sobre las dos estrategias. La figura 6-6 compara estas curvas para las células solares fabricadas en obleas de $2.5 \Omega\cdot\text{cm}$. En esta figura se observa que la muestra con un electrodo de papel de aluminio tiene una respuesta claramente mayor en el infrarrojo, en comparación con la tradicional capa de aluminio evaporado. Aunque este efecto podría deberse a una mejor pasivación de la cara posterior, como se ha comentado ambas células solares presentaban valores de V_{OC} muy similares. Alternativamente, la mayor EQE en el infrarrojo también podría justificarse por una mayor reflexión interna en este rango de longitudes de onda. Esta posibilidad se confirmaría atendiendo al claro aumento observado en el espectro de reflectancia para longitudes de onda por encima de 1000 nm. En la bibliografía puede encontrarse una explicación para el incremento de reflexión interna observado en las muestras con papel de aluminio [6], que se debería a la fina capa de aire que queda entre la capa pasivante y el papel de aluminio. Este efecto estaría de acuerdo con el ligero aumento en el valor de J_{SC} que se observa en las células solares fabricadas con la opción de papel de aluminio. De hecho, a partir de las curvas

de EQE y un espectro AM1.5 tabulado puede calcularse la diferencia que se espera en el valor de J_{SC} dependiendo de la estrategia de metalización. Este cálculo permite estimar un aumento en torno a 0.8 mA/cm^2 en el valor de J_{SC} para el papel de aluminio en comparación con la capa evaporada. Dentro del error experimental, esta estimación concuerda con la diferencia en el valor de J_{SC} para las características eléctricas medidas con el simulador solar (tabla 6-5).

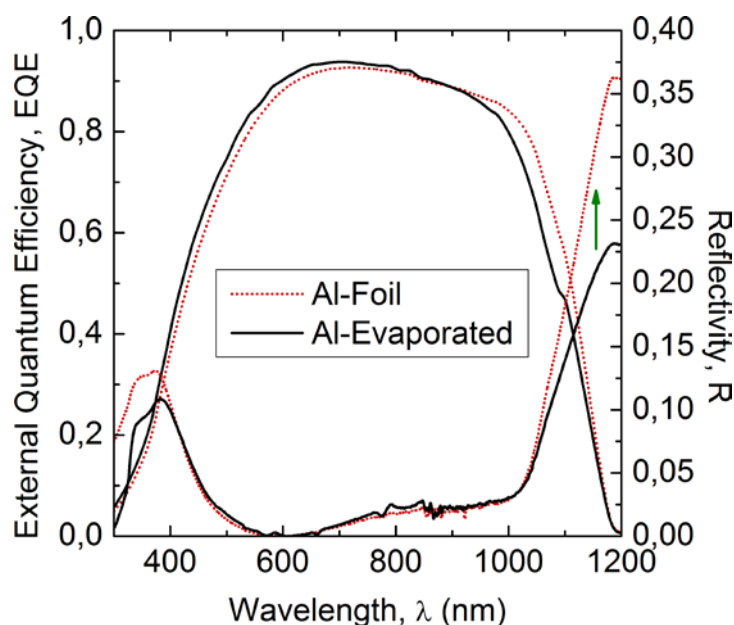


Figura 6-6: Espectros de EQE y reflectancia de las células solares fabricadas en obleas de $2.5 \Omega\text{-cm}$ para las dos estrategias de metalización en el proceso LFC. Para los dispositivos fabricados en obleas de $0.5 \Omega\text{-cm}$ el comportamiento es muy similar.

Los dispositivos acabados también se caracterizaron mediante la técnica $QSSV_{OC}$, que permite comparar sus características eléctricas con pseudo curvas J-V donde se elimina el efecto de la resistencia serie. En la figura 6-7 se comparan estas curvas tanto en oscuridad (gráfica interior) como bajo iluminación para la mejor célula solar, fabricada en una oblea de $0.5 \Omega\text{-cm}$ con un electrodo de papel de aluminio. La zona exponencial de la pseudo curva J-V en oscuridad se ajustó con un modelo de un diodo, obteniéndose una baja densidad de corriente de saturación ($J_0=39.5 \text{ pA/cm}^2$) y un factor de idealidad razonablemente bueno ($n=1.31$). El correspondiente pseudo factor de forma (pFF) alcanza un valor del 81.2%, que indica el alto potencial de estos dispositivos.

En la tabla 6-6 se recogen estos parámetros para las cuatro muestras estudiadas, comparando las dos estrategias de metalización para obleas de las dos resistividades. Estos resultados evidencian que ambas estrategias producen contactos de buena calidad, ya que el pFF es muy parecido en todos los casos. Los parámetros del ajuste al modelo de un diodo son también similares para cada resistividad, independientemente de la estrategia de metalización para el proceso LFC. Asimismo, la resistencia serie (R_S) total de los dispositivos se ha calculado de acuerdo a [7]:

$$R_s = \frac{V_{oc}}{J_{sc}} \left(1 - \frac{FF}{pFF} \right) \quad (6.2)$$

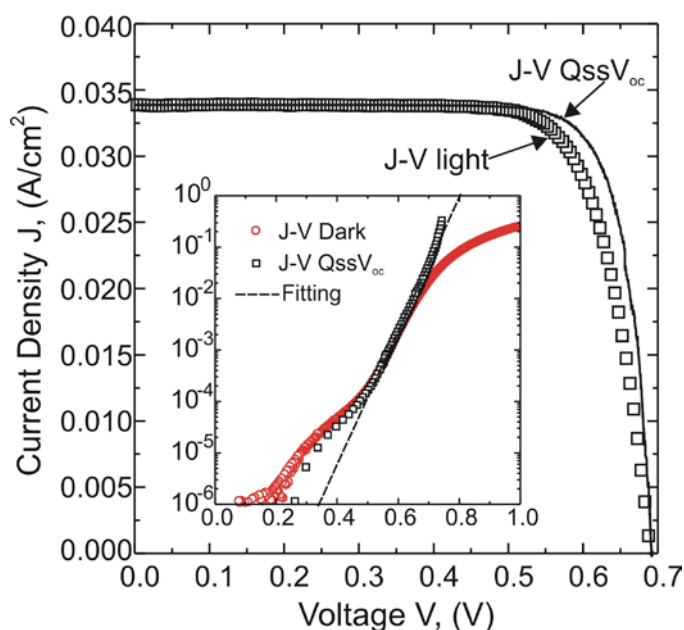


Figura 6-7: Curva J-V medida bajo iluminación estándar (AM1.5) comparada con la pseudo curva J-V que se deduce de las medidas de QSS-Voc, para la célula solar fabricada con papel de aluminio en una oblea de resistividad 0.5 Ω -cm. La gráfica interior muestra la correspondiente comparación de las curvas J-V en oscuridad.

Los valores de R_s obtenidos con las dos estrategias de metalización en el proceso LFC (tabla 6-6) son también muy parecidos, volviéndose a confirmar la alta calidad del electrodo posterior en ambos casos. Aun así, se observa que en obleas de resistividad 2.5 Ω -cm los valores de R_s son significativamente mayores comparados con los de resistividad más baja. Este resultado indicaría que la R_s total viene dominada por la contribución del contacto de base, motivo por el que los valores del FF son inferiores en las células solares fabricadas en obleas de resistividad 2.5 Ω -cm (tabla 6-5).

Tabla 6-6: Parámetros del ajuste al modelo de un diodo de las pseudo curvas J-V deducidas de las medidas de QSS-Voc, para células solares fabricadas en obleas de diferente resistividad y con distintas estrategias de metalización láser.

| Resistivity (Ω -cm) | Estrategia láser | J_0 (pA/cm ²) | n | p-FF (%) | R_s (Ω -cm ²) |
|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------|----------|-------------------------------------|
| 2.5 | Al Foil | 16.9 | 1.18 | 82.4 | 1.89 |
| | Al evaporado | 28.5 | 1.21 | 82.1 | 2.11 |
| 0.5 | Al Foil | 39.5 | 1.31 | 81.2 | 1.17 |
| | Al evaporado | 38.7 | 1.31 | 81.5 | 1.04 |

A partir de las medidas de QSSV_{oc} también se puede calcular el tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) para los dispositivos completos, como se explicó detalladamente en el capítulo 3. En la figura 6-8 se

comparan para las dos resistividades las curvas de τ_{eff} inicial en los precursores (QSSPC) con las de los dispositivos completos (QSSV_{OC}). En estas gráficas se advierte un comportamiento muy diferente entre las dos resistividades. En las células solares fabricadas sobre obleas de 2.5 Ω -cm el tiempo de vida de los precursores es mucho mayor que el de los dispositivos completos, para ambas estrategias de metalización. Los valores de τ_{eff} finales son muy parecidos a los niveles de irradiancia que operan normalmente los dispositivos. Para baja inyección, en cambio, con papel de aluminio se obtienen tiempos de vida más altos que con capas de aluminio por evaporación. Este resultado concuerda con el estudio de la pasivación tras procesos LFC que se realizó en muestras simétricas en capítulo 5, aunque los valores de τ_{eff} en los dispositivos acabados son ligeramente inferiores. Esta diferencia se puede deber a la influencia del emisor de heterounión en la superficie delantera.

Otro factor a tener en cuenta en este análisis es que las medidas de QSSV_{OC} se realizan sobre los dispositivos acabados, incluyendo los contactos metálicos. Estos pueden afectar negativamente a la pasivación por efecto de campo de las superficies y reducir los valores de τ_{eff} . Este efecto sería menos importante para la estrategia basada en papel de aluminio, ya que en este caso el contacto del metal con la superficie posterior de la oblea se da sólo en la pequeña fracción de área contactada por el láser.

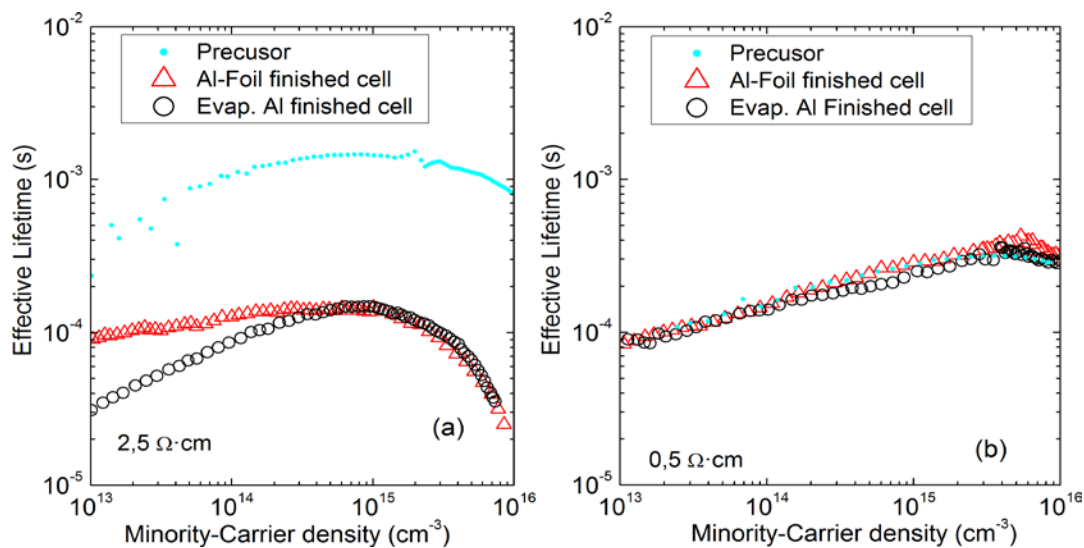


Figura 6-8: Tiempo de vida efectivo en función del exceso de portadores en precursores (QSSPC) y dispositivos completos (QSSV_{OC}) con las dos estrategias de metalización láser en sustratos de 2.5 Ω -cm (a) y 0.5 Ω -cm (b).

Finalmente, para los dispositivos desarrollados sobre obleas de 0.5 Ω -cm no se observan cambios significativos entre los valores de τ_{eff} de los precursores y de los dispositivos acabados. Estos resultados indicarían que es en realidad la calidad del emisor de heterounión el factor que limita el rendimiento de estas células solares. De todos modos, la baja velocidad de recombinación en la

superficie posterior que permiten las dos estrategias de metalización son suficientes para alcanzar valores de V_{OC} muy elevados (~ 690 mV) y eficiencias de conversión alrededor del 18%.

6.6. Variación de la longitud de onda de la fuente láser en el proceso LFC

El último estudio realizado sobre la estructura de pasivación con a-SiC_x:H es la influencia de la longitud de onda del láser utilizado para el proceso LFC. En el capítulo 5 ya se explicaron con detalle las características de las dos fuentes láser utilizadas en este estudio, la visible (VIS) y la ultravioleta (UV) que emiten en 532 nm y 355 nm respectivamente. A partir del estudio de la resistencia específica de los contactos puntuales se optimizó la potencia a utilizar durante el proceso LFC. También se analizó el efecto que estos procesos tienen en la pasivación superficial de la cara posterior, a partir de la comparación de los tiempos de vida medidos en precursores y en dispositivos acabados. De estos estudios se concluyó que las muestras procesadas con el láser UV presentaban una menor resistencia específica de contacto, a la vez que la pasivación superficial también se veía menos afectada por el proceso LFC.

En este apartado se presentarán las caracterizaciones eléctricas y ópticas de los dispositivos acabados con estas dos fuentes láser. En la figura 6-9 se muestran las curvas J-V de las células solares de heterounión desarrolladas con el láser UV para las dos resistividades. Las correspondientes curvas pseudo J-V calculadas a partir de las medidas de $QSSV_{OC}$ también se representan en la misma figura para su comparación (línea discontinua). Como ya se ha dicho en estudios anteriores, estas curvas no están afectadas por la resistencia serie y dan información sobre la calidad intrínseca de estas estructuras. En las gráficas interiores se muestran las curvas J-V en oscuridad de las mismas muestras. En la región de alta inyección estos datos se pueden ajustar según un modelo del diodo ideal ($n \approx 1$), para obtener la densidad de corriente de saturación (J_0) y la resistencia serie (R_S). Estos parámetros, junto con los correspondientes a las curvas J-V bajo iluminación, se recogen en la tabla 6-7 para las muestras desarrolladas con los láseres UV y VIS en las dos resistividades.

A partir del ajuste de las curvas J-V en oscuridad se puede apreciar que los valores de J_0 son claramente mayores para los dispositivos fabricados en obleas de $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ de resistividad. Este resultado sugiere una contribución de la componente de base en J_0 más importante en estos dispositivos. Comparando las dos fuentes láser, independientemente de la resistividad, se aprecia que el valor de J_0 es significativamente menor para el láser UV. Esta diferencia está de acuerdo con la menor recombinación superficial que se observó analizando las curvas de tiempo de vida en el capítulo 5. Los valores de resistencia serie son moderados en todos los dispositivos ($R_S \sim 1$

Ωcm^2), pero bastante mayores que las contribuciones esperadas para el contacto de base ($R_{s,b} \sim 0,1-0,3 \Omega\text{cm}^2$) que se calcularon en el capítulo 5. Consecuentemente, sólo un 10% de la resistencia serie total se puede atribuir al contacto de base cuando se utilizan obleas de 0.5, mientras que para 2.5 $\Omega\text{-cm}$ este porcentaje aumenta a un 20% debido a la mayor resistencia distribuida. Estos resultados confirman que para ambas fuentes láser los contactos eléctricos son bastante buenos. De hecho, para reducir la resistencia serie se debería mejorar el contacto frontal con un TCO más conductor o modificando el diseño de la malla metálica.

Analizando los parámetros eléctricos de las curvas J-V bajo iluminación, son los dispositivos fabricados en obleas más dopadas (0.5 $\Omega\text{-cm}$) los que alcanzan mayores eficiencias de conversión fotovoltaica (η). Este resultado está claramente relacionado con los altos valores de tensión en circuito abierto (V_{OC}), que a su vez están de acuerdo con las bajas J_0 de estos dispositivos. En concreto, para la célula solar fabricada con el láser UV se obtiene una V_{OC} de 680 mV y una η del 17.5%. Estos son los valores más altos obtenidos en este estudio sobre la influencia de la fuente láser. Los valores de V_{OC} y J_{SC} en el dispositivo en que el proceso LFC se hizo con láser VIS son más bajos, seguramente debido a que una mayor velocidad de recombinación superficial en este caso. En este dispositivo sólo el factor de forma es mejor, lo que permitió que su eficiencia llegase hasta el 17.4%. Para los contactos realizados con ambas fuentes láser la resistencia serie es muy parecida, por lo tanto la diferencia entre los FF seguramente se deberá a diferencias experimentales en el electrodo frontal. La tendencia en los dispositivos fabricados sobre sustratos menos dopado (2.5 $\Omega\text{-cm}$) es muy parecida a la de las muestras anteriores. El valor de V_{OC} es casi 20 mV mayor en la muestra desarrollada con el láser UV.

A partir de las medidas de $QSSV_{OC}$ se pudieron calcular las curvas pseudo J-V sin el efecto de la resistencia serie. Estas características ideales permiten calcular unas eficiencias de conversión fotovoltaica máximas del 18 y 19% en obleas de 2.5 y 0.5 $\Omega\text{-cm}$, respectivamente.

Tabla 6-7: Parámetros eléctricos de las células solares fabricadas en obleas de dos resistividades, variando la fuente láser (VIS y UV) en proceso LFC.

| Dispositivos | | Parámetros JV oscuridad | | Parámetros JV en iluminación | | | |
|--------------|--------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|------------------|-----------|------------|
| Resistividad | Fuente láser | J_0 (pA/cm^2) | R_s (Ωcm^2) | J_{SC} (mA/cm^2) | V_{OC} (mV) | FF (%) | η (%) |
| 2,5 ohm cm | UV | 0.71 | 1.7 | 34.5 | 635 | 74.3 | 16.3 |
| | VIS | 1.18 | 1.5 | 34.0 | 616 | 75.5 | 15.8 |
| 0,5 ohm cm | UV | 0.11 | 1.5 | 34.8 | 680 | 73.9 | 17.5 |
| | VIS | 0.19 | 1.0 | 33.7 | 667 | 77.4 | 17.4 |

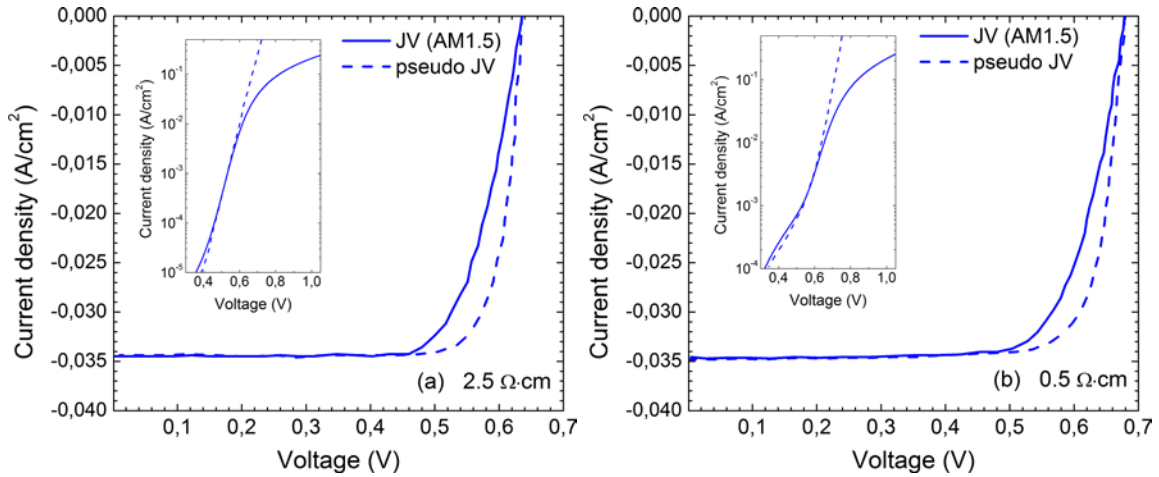


Figura 6-9: Características J-V medidas bajo iluminación estándar AM1.5 (líneas) para células solares de heterounión fabricadas con el láser UV en el proceso LFC, para dispositivos desarrollados sobre obleas tipo p de resistividad 2.5 Ω·cm (a) y 0.5 Ω·cm (b). Las curvas de las características pseudo-JV calculadas a partir de las medidas de QSSVoc (discontinua) muestran el comportamiento de los mismos dispositivos sin el efecto de la resistencia serie. En la gráfica interior se muestran las correspondientes curvas J-V en oscuridad.

Tanto las características eléctricas como las medidas de tiempo de vida sugieren que la pasivación de la superficie posterior es mejor en las células desarrolladas con el láser UV. Sin embargo estas medidas dan información de toda la estructura del dispositivo, de manera que los resultados podrían verse influenciados por diversos factores. Por este motivo se procedió a calcular la velocidad de recombinación superficial efectiva (S_{rear}) de la cara posterior, parámetro que determina directamente la calidad de la estructura LFC del contacto trasero. Para obtener los valores de S_{rear} se analizaron las medidas de eficiencia cuántica interna (IQE) de las células solares en el rango de longitudes de onda largas. En la figura 6-10 se comparan las curvas IQE correspondientes a los cuatro dispositivos, acabados con las dos fuentes láser en obleas de diferente resistividad. La principal diferencia se observa entre 800 y 1200 nm, donde los dispositivos fabricados con el láser UV muestran una IQE ligeramente mejor para ambas resistividades. En las figuras interiores se representa el inverso de IQE en función de la longitud de penetración de la luz a esa longitud de onda (α^l) para el rango de longitudes de onda entre 800 y 950 nm. Como se explicó en el capítulo 3, a partir de un ajuste según la ecuación (6.3) puede obtenerse la longitud de difusión efectiva (L_{eff}) de los portadores minoritarios en la oblea de c-Si [8].

$$\frac{1}{IQE} = 1 + \alpha^{-1} \left(\frac{\cos \theta}{L_{eff}} \right) \quad (6.3)$$

En este caso se ha tenido en cuenta que la superficie frontal está texturizada, de manera que la luz incidente atraviesa la oblea con un cierto ángulo θ respecto al plano. En obleas de c-Si con corte (100) y texturización en pirámides según la dirección (111) se puede calcular un ángulo $\theta \sim 41,8^\circ$.

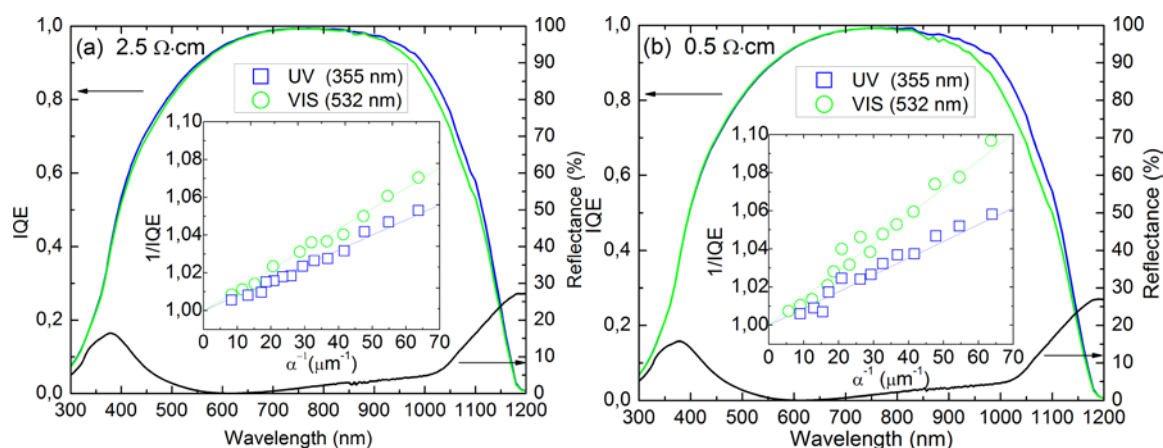


Figura 6-10: Características IQE y espectros de reflectancia de dispositivos de SHJ fabricados con láser UV y VIS para el proceso LFC sobre obleas tipo p de resistividad 2.5 Ωcm (a) y 0.5 Ωcm (b). Las graficas interiores muestran el inverso de la IQE frente el inverso de la absorción en las longitudes de onda comprendidas entre 850 y 900 nm.

Los valores de L_{eff} obtenidos con estos ajustes se recogen en la tabla 6-8. Las longitudes de difusión son mayores que el grosor de la oblea ($W=280 \mu\text{m}$) en cualquiera de los casos, pero se confirma que el mejor resultado corresponde a los dispositivos fabricados con el láser UV. Además, estos datos se pueden utilizar para calcular la S_{rear} según [9]:

$$S_{rear} = \frac{D_b}{L_b} \times \frac{L_b - L_{eff} \cdot \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)}{L_{eff} - L_b \cdot \tanh\left(\frac{W}{L_b}\right)} \quad (6.4)$$

Dónde D_b es el coeficiente de difusión de los portadores minoritarios en la base del dispositivo (electrones, sustrato tipo p). La longitud de difusión en volumen viene dada por $L_b = \sqrt{D_b \tau_b}$, dónde τ_b es el tiempo de vida en volumen de los portadores minoritarios en la oblea. El valor de D_b depende del dopado de la oblea, a temperatura ambiente se puede tomar $30.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ para $2.5 \Omega\cdot\text{cm}$ y $23.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ para $0.5 \Omega\cdot\text{cm}$. En las obleas de alta calidad FZ usadas en este trabajo, el valor de τ_b sólo está limitado por la recombinación intrínseca del c-Si (Auger y banda-banda). De manera que pueden considerarse los siguientes valores de τ_b : 14 ms para obleas de $2.5 \Omega\cdot\text{cm}$ y 0.8 ms para $0.5 \Omega\cdot\text{cm}$ [10].

Tabla 6-8: Resultados de la longitud de difusión efectiva y velocidad de recombinación superficial en la cara posterior de dispositivos fabricados con láseres UV y VIS en dos resistividades.

| Muestras | | L_{eff} (μm) | S_{rear} (cm/s) |
|--------------|--------------|-----------------------------|-------------------|
| Resistividad | Fuente láser | | |
| 2.5 ohm cm | UV | 924 | 472 |
| | VIS | 686 | 752 |
| 0.5 ohm cm | UV | 842 | 358 |
| | VIS | 514 | 900 |

Los valores de S_{rear} calculados con la ecuación 6.4 se recogen en la tabla 6-8, confirmándose el mejor comportamiento de los dispositivos acabados con el láser UV. Los valores de S_{rear} en estos dispositivos están entre 300 y 500 cm/s, mientras que para el láser VIS el valor de S_{rear} es prácticamente el doble. Los valores de S_{rear} informan de la recombinación superficial efectiva que resulta en el cara posterior, donde hay regiones muy bien pasivadas y también contactos puntuales LFC con una alta velocidad de recombinación [11]. Teniendo en cuenta que el área contactada es muy parecida independientemente de la fuente láser ($f \sim 1\%$), la diferencia entre los valores de S_{rear} se explicaría por una mejor calidad de los contactos puntuales producidos con la fuente láser UV.

6.7. Comparación de las dos estructuras de pasivación posterior

En referencia a la estructura de pasivación con alúmina, en el capítulo 5 ya se mostraron resultados previos en precursores. Inicialmente se estudió la pasivación superficial con alúmina de obleas de c-Si tipo p de resistividad 2.5 Ω -cm. En los precursores de célula solar se logró un tiempo de vida efectivo (τ_{eff}) de 908 μ s, cuya correspondiente tensión en circuito abierto implícita alcanzaba 720 mV. Posteriormente se optimizaron las condiciones del proceso de contactado LFC. Como ya se mencionó en el capítulo 5, el proceso láser en esta estructura se realiza justo antes del depósito de la capa de aluminio evaporado. Por tanto, es la propia capa de Al_2O_3 la que actúa como fuente de átomos de aluminio para formar el contacto puntual. El láser utilizado ha sido el IR de nuestro laboratorio, para el que con un potencia de 0.75 W se obtuvo la menor resistencia específica de contacto.

En este apartado se comparan las mejores células solares de heterounión pasivadas con alúmina con las análogas desarrolladas con a-SiC_x:H en su totalidad. De nuevo se utilizaron obleas tipo p de dos resistividades (2.5 y 0.5 Ω cm), texturizando en todos los casos la superficie frontal. Las características J-V de estas muestras se midieron tanto en oscuridad como bajo condiciones de iluminación estándar (figura 6-11) para analizar los parámetros correspondientes. En la tabla 6-9 se recogen estos resultados para las cuatro muestras.

Como se ha justificado a lo largo de esta tesis, la tensión en circuito abierto (V_{OC}) es el parámetro más representativo en cuanto a la calidad de las células solares. Comparando entre sí los dispositivos fabricados sobre obleas de distinta resistividad, se concluye que en 0.5 Ω -cm se obtienen valores de V_{OC} mayores que en 2.5 Ω -cm. La densidad de corriente de saturación del diodo ideal, que es la que determina el valor del V_{OC} , tiene las contribuciones del término de emisor y de base, $J_0 = J_{0e} + J_{0b}$. Los resultados obtenidos en nuestros dispositivos indican que la

contribución más importante se puede atribuir al término de base, que como se indicó en el capítulo 2 depende del dopado de la oblea (N_A) y de la velocidad de recombinación en la superficie posterior (S_{back}):

$$J_{ob} = q \frac{D_n n_i^2}{W N_A} \frac{S_{back}}{S_{back} + \frac{D_n}{W}} \quad (6.5)$$

Por tanto, en obleas más dopadas (mayor N_A) se tendrá una J_{ob} menor para la misma velocidad de recombinación superficial. Esta observación está de acuerdo con los resultados experimentales, puesto que obtenemos valores más altos de V_{OC} sobre las obleas más dopadas con la misma estructura de pasivación.

Tabla 6-9: Comparación de los parámetros eléctricos de los dispositivos de heterounión utilizando estructuras de pasivación con alúmina y a-SiC_x:H para las dos resistividades.

| Resistividad (Ωcm) | 2.5 | | 0.5 | |
|---|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| | Alúmina | a-SiC _x :H | Alúmina | a-SiC _x :H |
| J_{sc} (mA/cm²) | 35.6 | 34.7 | 36.2 | 33.4 |
| V_{oc} (V) | 0.673 | 0.645 | 0.683 | 0.688 |
| FF (%) | 73.7 | 72.6 | 74.3 | 77.3 |
| Eficiencia (%) | 17.6 | 16.2 | 18.4 | 17.7 |

En términos generales, examinando los parámetros eléctricos se puede concluir que la pasivación con la estructura de alúmina es preferible a la de a-SiC_x:H. En las células solares fabricadas en obleas de 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ la V_{OC} aumenta 28 mV, debido a que la alúmina pasiva mejor la superficie que la estructura de a-SiC_x:H. En cambio, en las muestras de 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ el efecto de la pasivación no se observa tan claramente en la V_{OC} . Esto podría deberse al aumento en el valor de N_A , que acabaría siendo más determinante que la velocidad de recombinación de la superficie posterior (S_{rear}). Es decir, obtener un valor bajo de S_{rear} ya no sería tan importante para reducir J_{ob} , de manera que la calidad de la pasivación afectaría menos en el V_{OC} final.

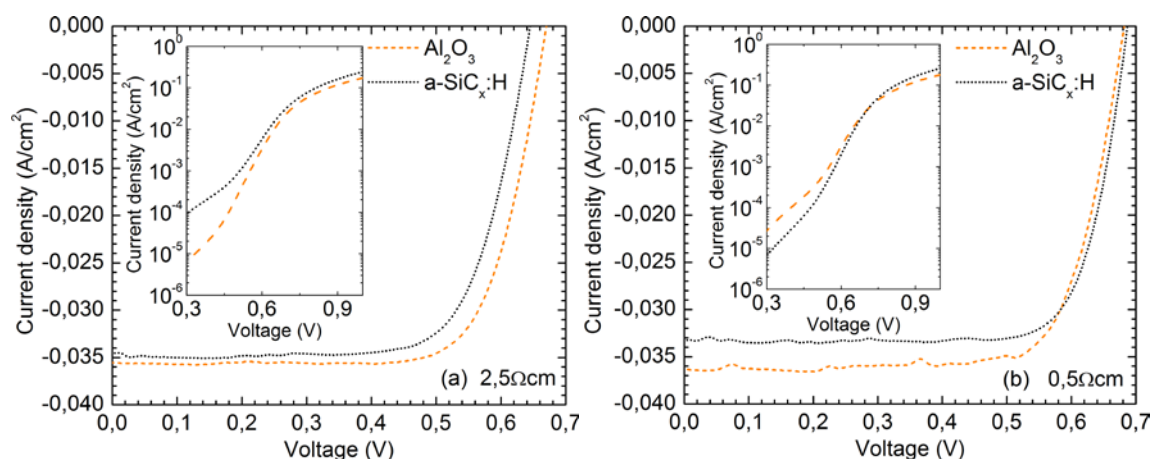


Figura 6-11: Comparación de las características J-V medidas en oscuridad (graficas interiores) y en condiciones estandar de iluminación AM1.5, para muestras con estructura de pasivación por alúmina y por a-SiC_x:H, en obleas de resistividad 2.5 $\Omega\text{-cm}$ (a) y 0.5 $\Omega\text{-cm}$ (b).

Por otra parte, el incremento en J_{SC} obtenido para ambas resistividades al utilizar alúmina es demasiado elevado para deberse sólo a una mejor pasivación superficial. Parece más probable que a esta diferencia también contribuya algún factor adicional. Esta hipótesis se confirma al comparar los espectros de EQE y reflectancia en la figura 6-12 para las células solares fabricadas en $2.5 \Omega\text{-cm}$, los resultados en $0.5 \Omega\text{-cm}$ son similares. Al utilizar alúmina la respuesta es mejor en todo el espectro. En la región infrarroja, a la mejora en IQE también parece contribuir una mayor reflexión interna cuando se utiliza la pasivación con alúmina. Sorprendentemente, también es mejor la respuesta a longitudes de onda corta. En este caso, se podría deber a diferencias experimentales que varían la calidad del emisor de heterounión. En particular, cuando se utiliza pasivación con alúmina el emisor de heterounión se deposita después de la estructura de la cara posterior. En cambio, en la pasivación con a-SiC_x:H el emisor de heterounión se deposita antes y está presente durante todo el proceso de la cara posterior.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior, a partir de las medidas de IQE se calcularon tanto la longitud de difusión efectiva (L_{eff}) como la velocidad de recombinación en la superficie posterior (S_{rear}). En la tabla 6-10 se recogen estos parámetros para las cuatro muestras estudiadas. En este caso se observa que, coincidiendo con los resultados anteriores, en las muestras con pasivación por alúmina se consiguen valores de S_{rear} mucho menores que para la pasivación de a-SiC_x:H. La menor recombinación superficial se debe principalmente a que el proceso láser en las estructuras con alúmina se realiza a una potencia muy inferior. Como se explicó en el capítulo 5, la capa de alúmina ya está en contacto con el silicio, no es necesario fundir una gruesa capa de aluminio y atravesar una estructura de capas hasta la oblea. En consecuencia, el impacto causado en la pasivación superficial es menor que para la estructura tradicional de a-SiC_x:H.

Tabla 6-10: Resultados de la longitud de difusión efectiva y velocidad de recombinación superficial en las células solares con contactos LFC a través de estructuras de pasivación basadas en alúmina y a-SiC_x:H.

| Muestras | | L _{eff} (μm) | S _{rear} (cm/s) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Resistividad | Fuente láser | | |
| 2.5 ohm cm | Alúmina | 2150 | 161 |
| | a-SiC _x :H | 670 | 781 |
| 0.5 ohm cm | Alúmina | 1200 | 206 |
| | a-SiC _x :H | 590 | 674 |

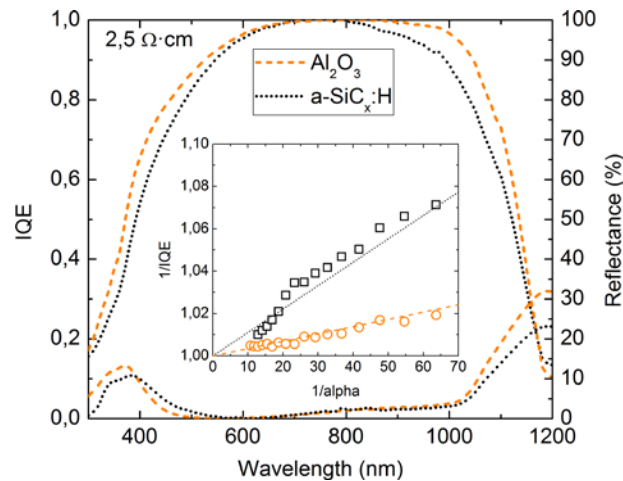


Figura 6-12: Comparación de las curvas IQE y de la reflectancia de células solares con pasivación posterior basada en alúmina y a-SiC_x:H, para obleas de resistividad 2.5 Ω·cm.

Finalmente, cabe destacar que la mejor eficiencia de conversión fotovoltaica la proporcionan los dispositivos con pasivación por alúmina. El valor de η mejora en torno a un 1% para ambas resistividades, beneficiándose del aumento en los valores de V_{OC} y J_{SC} . En cambio, como en ocasiones anteriores, en el valor del FF no se observa una tendencia clara. Mejora al utilizar pasivación con alúmina en obleas de resistividad 2.5 Ω·cm, pero ocurre al contrario para sustratos de 0.5 Ω·cm. No obstante, las diferencias son pequeñas y en el valor del FF también influyen múltiples factores que pueden variar debido a motivos experimentales, como por ejemplo la resistencia serie introducida por el electrodo frontal.

Referencias

- [1] P. Ortega, I. Martín, G. Lopez, M. Colina, A. Orpella, C. Voz, and R. Alcubilla, “p-type c-Si solar cells based on rear side laser processing of Al₂O₃/SiC_x stacks,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 106, pp. 80–83, Nov. 2012.

- [2] M. Colina, I. Martín, C. Voz, A. Morales-Vilches, P. Ortega, G. López, A. Orpella, M. García-Molina, D. Muñoz-Martín, M. I. Sánchez-Aniorte, C. Molpeceres, and R. Alcubilla, "Optimization of Laser Processes for Local Rear Contacting of Passivated Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 234–243, 2014.
- [3] I. Martín, M. Labrune, A. Salomon, P. Roca i Cabarrocas, and R. Alcubilla, "Laser fired contacts applied to the rear surface of heterojunction silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 11, pp. 3119–3123, Nov. 2011.
- [4] C. De Wolf, Stefaan; Descoedres, Antoine; C. Holman, Zachary; Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review," *Green*, vol. 2, no. 1, pp. 7–24, 2012.
- [5] A. Descoedres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, and C. Ballif, ">21% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cells on n- and p-Type Wafers Compared," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 83–89, Jan. 2013.
- [6] J. Nekarda, M. Graf, A. Rodofili, A. Wolf, and R. Preu, "Laser-based foil rear side metallization for crystalline silicon solar cells," in *SPIE Solar Energy + Technology*, 2012, p. 847307.
- [7] A. L. Fahrenbruch and R. Bube, *Fundamentals Of Solar Cells (Academic)*. New York: Elsevier, 1983, pp. 220–222.
- [8] P. A. Basore, "Extended spectral analysis of internal quantum efficiency," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*, 1993, pp. 147–152.
- [9] M. Spiegel, B. Fischer, S. Keller, and E. Bucher, "Separation of bulk diffusion length and back surface recombination velocity by improved IQE-analysis," in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, 2000, pp. 311–314.
- [10] M. J. Kerr and A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 4, p. 2473, Feb. 2002.
- [11] W. Brendle, V. X. Nguyen, A. Grohe, E. Schneiderlöchner, U. Rau, G. Palfinger, and J. H. Werner, "20.5% efficient silicon solar cell with a low temperature rear side process using laser-fired contacts," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 7, pp. 653–662, Nov. 2006.

7. Conclusiones

En esta tesis se han desarrollado con éxito células solares de heterounión de silicio sobre obleas de c-Si tipo p de dos resistividades (0.5 y 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$). Como emisor se ha optimizado una estructura de capas a-SiC_x:H(i)/a-Si:H(n) depositadas a baja temperatura mediante PECVD. Para el electrodo posterior se ha utilizado una estrategia de contactos puntuales, a través de una estructura bicapa de pasivación y reflector posterior con a-SiC_x:H intrínseco. También se ha considerado la alternativa de pasivación con capas de alúmina, depositada por ALD, en combinación con un reflector posterior de a-SiC_x:H. Estas estructuras de célula solar requieren una única capa dopada en el emisor, factor de interés industrial y que simplifica su desarrollo en equipos de depósito monocámara. Los contactos puntuales en la cara posterior se realizan mediante un proceso láser (LFC) que difunde localmente el aluminio para crear micro-regiones p⁺. La importancia de esta técnica LFC radica en su fácil adaptación para producir este tipo de dispositivos a gran escala.

En referencia a la pasivación superficial, se puede concluir que tanto el carburo de silicio como la alúmina permiten obtener muy buenos tiempos de vida ($\sim 1\text{ms}$, en obleas de 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$). En cualquier caso, es esencial realizar una limpieza RCA para eliminar impurezas y acondicionar la superficie de la oblea justo antes de depositar las capas de pasivación. En las obleas más dopadas el tiempo de vida es menor, limitado en parte por la propia recombinación en el volumen del c-Si. Aun así, las células solares fabricadas sobre obleas más dopadas alcanzan en general rendimientos más elevados. El principal motivo es el aumento de la tensión en circuito abierto, que está relacionado con la menor densidad de corriente de saturación (J_0) en estos dispositivos. El valor de J_0 estaría dominado por su componente de base, contribución que disminuye en las obleas más dopadas haciéndose menos determinante la recombinación superficial.

Para la optimización de las capas de a-SiC_x:H, tanto dopadas como intrínsecas, se variaron las concentraciones de los gases precursores y la temperatura de depósito. La energía de la banda prohibida (E_g) del a-SiC_x:H depositado mediante PECVD presenta una clara dependencia con la temperatura de depósito. Al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de hidrógeno incorporada en el material, reduciéndose también el valor de E_g . La temperatura de depósito identificada como óptima para las capas de a-SiC_x:H es 300 °C, que permite reducir la densidad de

trampas y estados localizados en la banda prohibida. Otra conclusión en referencia a las capas de a-SiC_x:H es que la incorporación de carbono aumenta el valor de E_g y favorece la formación de heterouniones más abruptas.

La variación del nivel de dopado en las capas de a-Si:H(n) no afecta apreciablemente a la absorbancia óptica, sin observarse tampoco una variación importante en el valor de E_g . En las medidas de tiempo de vida sí se observan diferencias significativas, identificándose como óptima una concentración de fosfina en fase gas del 0.2%.

Para transferir las estructuras de heterounión a obleas de c-Si texturizadas debe tenerse en cuenta que deberá adaptarse el tiempo de depósito. El ataque anisotrópico sobre obleas de c-Si con orientación (100) da lugar a estructuras piramidales cuyas caras están orientadas en la dirección (111). Sobre esta superficie, para obtener capas del mismo grosor que en sustratos pulidos fue necesario aumentar un factor 1.7 los tiempos de depósito. Este valor coincide con el incremento de superficie efectiva a recubrir, que puede calcularse atendiendo a la geometría particular de la superficie texturizada. Aunque no se consiguió reproducir completamente los tiempos de vida obtenidos en sustratos pulidos, las células solares fabricadas en obleas texturizadas son las que presentan un mejor comportamiento óptico y eléctrico.

Como electrodo frontal y capa antirreflejo se estudiaron dos alternativas de óxido conductor transparente (TCO), el AZO y el ITO. Con el primero se obtuvieron resistividades demasiado altas, alrededor de $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$, que no son válidas para su aplicación en dispositivos. El principal problema fue la imposibilidad tecnológica, en nuestro equipo de Sputtering, de depositar capas de AZO a una temperatura de sustrato elevada. Para el ITO depositado a temperatura ambiente sí pudieron obtenerse resistividades del orden de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. Por tanto, fue este último el electrodo transparente que se seleccionó para la fabricación de células solares.

En cuanto a la estabilidad del emisor de heterounión a-SiC_x:H(i)/a-Si:H(n), se observó que tratamientos a temperaturas superiores a la de depósito acababan degradando la pasivación superficial. Por tanto, en la medida de lo posible, todos los procesos posteriores al depósito del emisor deberían realizarse a temperaturas inferiores a 300°C. Además de la temperatura, tratamientos posteriores o el depósito de otras capas también pueden degradar la calidad de la estructura. El caso más claro es el depósito del TCO por la técnica de Sputtering. Durante el desarrollo de esta tesis se observó que la radiación del plasma y el bombardeo de iones altamente energéticos producen una importante degradación de la pasivación superficial. Afortunadamente, los valores iniciales del tiempo de vida pueden recuperarse completamente mediante un recocido de una hora a 160°C en ambiente de nitrógeno (presión de 1 mbar). El análisis estructural mediante XRD mostró que las capas de ITO, inicialmente amorfas, acaban recristalizando durante el

tratamiento térmico. Este cambio estructural parece aumentar la transparencia del electrodo de ITO, a la vez que reduce su resistencia cuadro.

En relación al proceso LFC, con el láser IR de nuestro laboratorio se estudiaron distintas opciones variando la estructura de pasivación y reflector posterior, así como la fuente de aluminio utilizada en el contacto trasero. Una primera observación referente al proceso es que la formación de contactos puntuales ($r \approx 40 \mu\text{m}$) inevitablemente causa cierta degradación en la pasivación de la superficie posterior. No obstante, con una adecuada optimización del proceso, puede mantenerse una baja velocidad de recombinación superficial efectiva ($S_{eff} < 100 \text{ cm/s}$). La potencia del láser debe ajustarse cuidadosamente para conseguir una baja resistencia de contacto sin aumentar excesivamente la recombinación superficial. Por otra parte, se observó que la energía del láser disipada en la muestra durante el proceso puede también afectar a la calidad del emisor en la superficie frontal. Este deterioro de la estructura frontal puede evitarse cambiando el proceso de fabricación, de manera que los contactos LFC se realicen antes de depositar el emisor.

En el caso de utilizar una bicapa PAS/BRC de a-SiC_x:H, la mejor eficiencia se obtuvo en las células solares con un electrodo posterior de papel de aluminio para realizar el proceso LFC. La resistencia específica de contacto que se consigue es muy similar a la de un proceso estándar con capas de aluminio evaporado ($\sim 1 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$), pero se preserva algo mejor la pasivación superficial de la cara posterior. Este resultado podría explicarse por el mayor grosor del papel de aluminio ($\sim 25 \mu\text{m}$), que protegería y disiparía mejor el calor durante el proceso láser. Además, fuera de la región de los contactos, el papel de aluminio no está en contacto directo con las capas de pasivación. Por otra parte, las medidas de EQE también indican una mayor reflexión interna en el infrarrojo cuando se usan electrodos de papel de aluminio en lugar de capas evaporadas. Los parámetros eléctricos de las células solares muestran valores de V_{OC} muy similares, pero una mayor J_{SC} con los electrodos de papel de aluminio.

En colaboración con el Centro Láser de la UPM también se estudió el proceso LFC con fuentes láser de longitud de onda visible (VIS) y ultravioleta (UV). Con estos equipos se obtuvieron resistencias específicas de contacto similares a las del láser IR, pero con la ventaja de que los contactos puntuales son bastante más pequeños ($r \approx 10 \mu\text{m}$). Esta posibilidad permite reducir la parte de resistencia serie distribuida en la oblea, sin variar la fracción de área contactada. En cuanto a la pasivación superficial, el láser UV es el que menos degradación causó en el tiempo de vida. Esto se traduce en una menor densidad de corriente de saturación (J_0), que finalmente resulta en un valor de V_{OC} más alto en las células solares. El valor de J_0 en los dispositivos estaría dominado por su contribución de base, que es menor cuanto más baja sea la velocidad de recombinación en la superficie posterior.

La introducción de una capa pasivante de alúmina en la cara posterior permitió fabricar las mejores células solares de heterounión. En precursores de dispositivo, la calidad de la pasivación superficial es similar a la que se obtiene con una bicapa de a-SiC_x:H ($S_{inicial} \approx 10$ cm/s). Sin embargo, tras el proceso LFC se observa una clara diferencia a favor de la estructura con alúmina. La velocidad de recombinación superficial en dispositivos que incorporan alúmina ($S_{final} \approx 100-200$ cm/s) es muy inferior a la de los fabricados con estructuras de a-SiC_x:H ($S_{final} \approx 600-800$ cm/s). El motivo principal de esta mejora es que la alúmina permite realizar los contactos puntuales antes del paso de metalización, utilizando potencias mucho menores en el proceso LFC. Así el daño causado por el láser en la pasivación superficial se reduce de forma muy significativa.

En resumen, se ha desarrollado una tecnología completa de fabricación de células solares de heterounión. Se ha optimizado la estructura del emisor de heterounión, además del electrodo frontal y capa antirreflejo. También se han investigado diferentes estructuras para la pasivación de la superficie posterior y para conseguir un buen reflector posterior. En las células solares de heterounión desarrolladas en esta tesis se ha implementado, de forma original, un proceso LFC para la realización de contactos puntuales en la cara posterior. La tecnología desarrollada también incluye la texturización y acondicionamiento de las obleas, así como diferentes tratamientos que permiten mejorar la calidad de los dispositivos. Como conclusión final, la mejor célula solar fabricada durante esta tesis alcanzó una eficiencia de conversión fotovoltaica del 18.4%. Finalmente, comentar que en la recta final de esta tesis se inició una investigación original que no se ha incluido en esta memoria. Se han fabricado células solares de heterounión sobre oblea tipo n, utilizando como emisor capas de óxidos de metales de transición. Estos materiales, ampliamente investigados en el campo de la electrónica basada en semiconductores orgánicos, actúan como capas transportadoras de huecos muy efectivas (hole transport layers). Los dispositivos preliminares fabricados utilizando óxido de molibdeno (MoO₃) alcanzaron eficiencias de conversión del 15%, proveyéndose un amplio margen de mejora en múltiples aspectos de esta nueva tecnología.