Publ. V Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)



# OBTENCION DE SILICIO COLUMNAR MEDIANTE EVAPORACION EN VACIO PARA SU APLICACION EN CELULAS SOLARES DE BAJO COSTE

I. Esquivias, T. Rodríguez. Cat. Tecnología-Lab. Semiconductores
E.T.S.I. Telecomunicación. C. Universitaria. Madrid-3

De entre los diversos métodos de abaratamiento de la energía solar de origen fotovoltaico, uno de ellos es la utilización de células solares de capa delgada de silicio policristalino.

En esta investigación se ha obtenido dicho material mediante evaporación en vacío con cañón de electrones. El material utilizado como sustrato ha sido acero inoxidable. Se han evaporado capas de Si de 5 a 20 µm de espesor a velocidades de 0.1 a 1 µm/min Para evitar la difusión del hierro en el silicio se han evaporado 0,5 µm de óxido de silicio ($SiO_2$) entre acero y Si. Se ha caracterizado morfológicamente la capa depositada a temperaturas del sustrato de 450 a 900°C, obteniéndose estructura de granos columnares a partir de 750°C. Para realizar células solares la estructura utilizada ha sido: Acero-$SiO_2$-metal-Si(n)-$SnO_2$. El metal tiene como objeto realizar el contacto trasero de la célula y favorecer la nucleación del Si en granos de mayor tamaño, se han utilizado como contacto posterior de la célula Al, Ni y Ti. El dopado se lleva a cabo evaporando Sb durante la evaporación del Si, obteniéndose resistividades tan bajas como 0,1 Ω-cm. El rendimiento obtenido en dichas células ha sido bajo, estándose optimizando en la actualidad.

## 1. Introducción.

Una de las aproximaciones para el abaratamiento de la energía solar de origen fotovoltaico es la realización de células solares de capa delgada de silicio policristalino. Hasta el momento la eficiencia obtenida en tales células ha sido baja, debido fundamentalmente a la recombinación en las fronteras intergranulares de los portadores generados por la luz. El principal esfuerzo en las investigaciones que se llevan a cabo actualmente en este campo se centra en obtener el material adecuado para la realización de células de un mayor rendimiento. Los mejores resultados han sido obtenidos por Chu y Col. (1), con rendimientos de un 9,5% en células de silicio policristalino depositado por CVD sobre sustrato de silicio metalúrgico recristalizado. Diversos investigadores obtienen el silicio por evaporación en vacío (2-4), siendo la eficiencia máxima del 2% (3). Este procedimiento presenta la ventaja de que se puede fabricar la célula solar sin romper el vacio del sistema.

En esta comunicación se presenta los progresos realizados en la obtención de capas delgadas de silicio policristalino por evaporación en vacío mediante haz de electrones. El trabajo ha estado encaminado fundamentalmente al estudio de la morfología del material en función de los parámetros que intervienen en la evaporación.

El material utilizado como sustrato ha sido acero inoxidable debido a su rigidez, bajo costo y coeficiente de dilatación térmico similar al del silicio. El acero inoxidable presenta el inconveniente de la rápida difusión del hierro en el silicio a la temperatura de deposición, actuando aquel como centro de recombinación de impurezas. Para obviar este fenómeno se ha depositado una capa intermedia de óxido de silicio entre el acero y el silicio para actuar como barrera de difusión. Otros materiales utilizados como capa intermedia han sido niquel y titanio, en este caso con el fin de que la unión de la célula solar sea directamente la barrera Schottky formada por el siliciuro del metal. También se ha evaporado Si sobre una capa de aluminio pa-

ra que la formación de eutéctico Al-Si aumenta la difusión superficial de los átomos de silicio y que se nucleen granos de mayor tamaño.

El silicio ha sido dopado evaporando simultaneamente antimonio. Con el fin de comprobar si el material presente efecto fotovoltaico se han realizado células solares de heterounión depositando sobre el silicio una capa de óxido de estaño por "spraying". Se ha comprobado la existencia de fotovoltaje y fotocorriente, siendo estos de valores bajos al no estar optimizadas dichas células.

## 2. Método Experimental.

El silicio se obtiene por evaporación mediante haz de electrones en un vacío de $10^{-6}$ Torr (sistema de vacío VARIAN). El cañón de electrones (AIRCO TEMESCAL) permite la evaporación secuencial de cuatro materiales distintos y puede coevaporarse otro material por efecto Joule (dopantes del silicio). Las capas son depositadas sobre sustratos mantenidos a la temperatura deseada por una estufa de lámparas de halógenos. El espesor es controlado por un medidor de espesores (SLOAN). Una descripción más detallada del equipo utilizado puede encontrarse en (4). El silicio que se evaporó era silicio policristalino con una resistividad mayor que 400 Ω-cm. El espesor de las capas de silicio obtenido ha variado entre 5 y 20 μm. La velocidad de evaporación ha sido de 0,1 a 1 μm/min. Se ha trabajado en un rango de temperatura de los sustratos de 450 a 900°C. Esta medida tiene un error estimado de ± 30°C debido a la existencia de una resistencia térmica entre los sustratos y el portasustrato.

El acero inoxidable utilizado ha sido tipo 430 (14% Cr, 12% C). Las capas intermedidas de $SiO_2$, Ni, Ti y Al se han obtenido evaporandolas en el mismo sistema. El espesor de las mismas variaba entre 200 y 5000 A.

La morfología del material obtenido ha sido estudiada mediante microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico y difracción de rayos X.

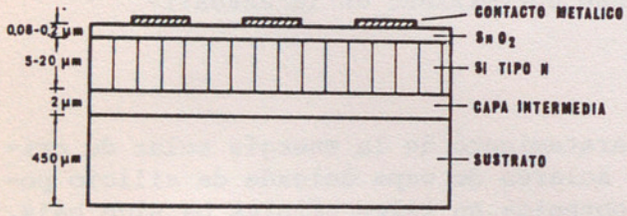


Fig. 1

Se han realizado células solares cuya estructura está representada en la Fig. 1. El $SnO_2$ forma heterounión con el Si, sirviendo al mismo tiempo de capa antirreflexiva. La obtención y propiedades de dicho material está estudiada en (5). El contacto metálico superior utilizado ha sido cromo-aluminio.

## 3. Resultados.

El parámetro que afecta fundamentalmente la morfología del material es la temperatura del sustrato. La velocidad de evaporación no tiene ninguna influencia sobre la morfología del material en el rango de trabajo.

A temperaturas inferiores a 450°C el material es amorfo. A temperaturas superiores aparecen los picos de difracción correspondientes a las direcciones <111>, <220> y <311> (Fig. 2a). La mayor intensidad corresponde al plano <220> , lo que indica que dicha dirección tiende a ser preferencial. En el margen de temperaturas del sustrato de 450 a 750°C la relación de las intensidades de los picos <111> y <311> a <220> varía entre el 10 y el 30%, siendo del 160% para silicio orientado aleatoriamente. La predominancia de la dirección <220> se explica por ser el plano de mínima energía (6). En este rango de temperaturas los granos tienen forma "tapered" variando su tamaño de 1 a 10 μm. La Fig. 3 muestra una fotografía de un corte transversal de una capa de Si evaporado sobre $SiO_2$ en dicho rango. Los granos tienen estructura fibrosa, penetrando la apariencia de agregados de granos más pequeños.

A temperaturas de sustrato superiores a 750°C hay un cambio brusco en la estructura obtenida. El pico de difracción <111> desaparece y la relación entre las intensidades <311> y <220> disminuye sensiblemente (Fig. 2b). Los granos pasan a ser columnares tal y como se muestra en la Fig. 4, fotografía de un corte transversal de una

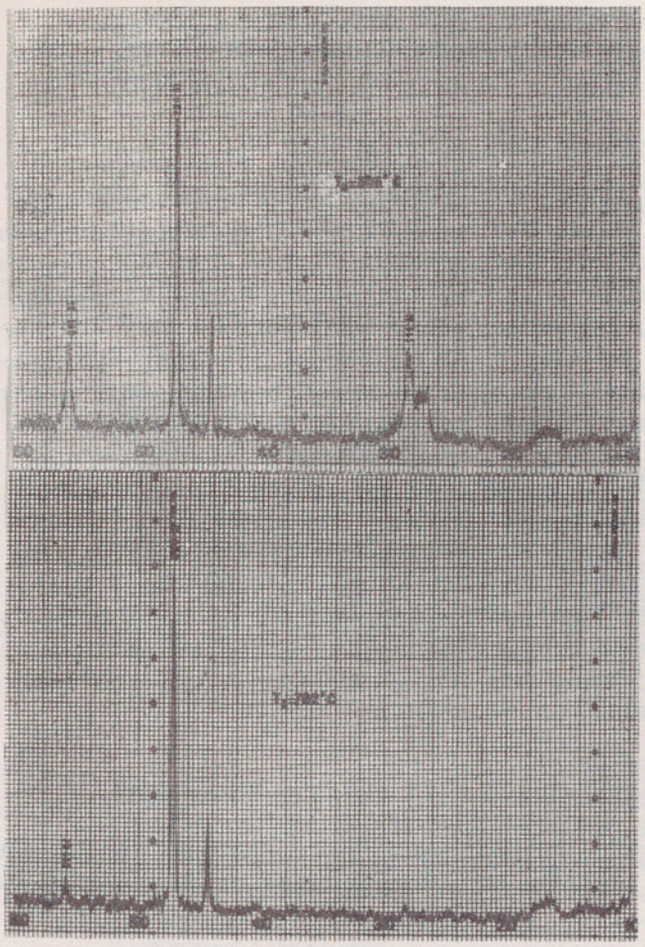

Fig. 2 (a y b)

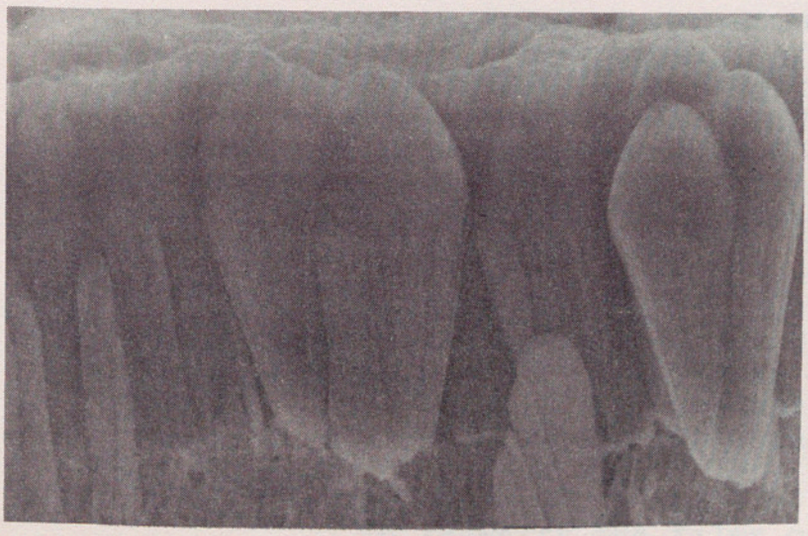

Fig. 3

capa de silicio evaporada sobre $SiO_2$.

Los resultados anteriores nos indican que entre 450 y 750°C nos encontramos en la zona denominada 1 por Morcham & Demishin (7), de granos con forma "tapered", y a partir de 700°C pasamos a la zona 2, de granos columnares. Los márgenes de temperatura de las zonas no coinciden con los encontrados por M. & D. Estos autores dan el valor de $T_s/T_m = 0,3$ para la transición entre zonas, siendo $T_s$ la temperatura del sustrato y $T_m$ el punto de fusión del material. Sin embargo la temperatura de transición encontrada por nosotros coincide con la que da Thornton (8) para materiales obtenidos por pulverización catódica ($T_s/T_m \simeq 0,5$).

La capa intermedia utilizada afecta muy poco la estructura y tamaño de grano obtenido. Los granos mayores, para una misma temperatura se obtienen con Al, y a continuación Ti, $SiO_2$ y Ni por ese orden. El Al presenta el problema de que no es posible trabajar con él a temperaturas superiores a su punto de fusión, 660°, pues al fundirse la tensión superficial no es suficiente para evitar que la capa se separe del sustrato.

El silicio se ha dopado con antimonio (tipo n). La resistividad del silicio se puede variar entre los márgenes de practicamente intrínseco a 0,1Ω-cm.

Se realizaron células solares de acuerdo con la estructura de la Fig. 1 y se ha comprobado la aparición de efecto fotovoltaico. Se procesaron simultáneamente una oblea de silicio monocristalino con las muestras de silicio policristalino con capa intermedia metálica.

Bajo AM1 la tensión en circuito abierto ($V_{oc}$) obtenida ha sido de 70 mV y la corriente de cortocircuito ($I_{sc}$) de 8 mA/cm$^2$. La célula de referencia (sin capa de óxido interfacial) presentaba $V_{oc} \simeq 200$ mV y $I_{sc} \simeq 28$ mA/cm$^2$. Estos resultados

Fig. 4

nos indican que en el caso de una unión pn el rendimiento de nuestras células sería del 1,5%, valor que se podria incrementar considerablemente al pasivar las fronteras de grano.

4. Conclusiones.

Se ha desarrollado un sistema de obtención de capas delgadas de silicio policristalino mediante evaporación física y se ha caracterizado morfologicamente el material obtenido. En el rango de temperaturas del sustrato de 450° a 700°C los granos son tipo "tapered" con gran cantidad de defectos. A partir de 750°C los granos son columnares. Se ha puesto a punto el proceso de dopado de silicio evaporado con antimonio, la mínima resistividad obtenida ha sido de 0,1 Ω.cm. Se ha puesto de manifiesto la factibilidad de fabricar células solares con este material (estructura columnar), si bien para obtener rendimientos que se puedan acercar al objetivo del 10% es necesario pasivar las fronteras de grano.

Agradecemos al Departamento de Cristalomineralogia de la Universidad Complutense de Madrid la ayuda prestada en la realización de los diagramas de difracción de rayos X.

Bibliografía.

(1) T.L. Chu y Col. Proc. 13th IEEE Photov. Spec. Conf. Washington DC (1978).

(2) P.H. Fang y L. Ephrath. Appl. Phys. Lett. V. 25, p 583 (1974).

(3) K. Feldman y col. J. of Electr. Mat. V.7 p. 309 (1978).

(4) T. Rodríguez y I. Esquivias. II Col. Inter. Energía Solar. Barcelona (1979).

(5) T. Rodríguez y J. Sanz. Final Report U.S-Spain Cooperative Science Program. Marzo 1979.

(6) P. Rai-Choudhury y P.L. Hower. J. Electrochem. Soc. V. 120, p 1761 (1973).

(7) B.A. Morcham y A.V. Demchishin. Phys. Met. Metallogr. V. 28, p 83 (1969).

(8) J.A. Thornton. Ann. Rev. Mater. Sci. V 7, p 239 (1977).