

# INCREMENTO DE LA EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES DE SILICIO AMORFO POR LA INCORPORACIÓN DE ZONAS CON BANDA PROHIBIDA Y DOPAJE VARIABLES

E.Klimovsky<sup>(a)</sup> y F.A.Rubinelli<sup>(b)</sup>

(a) Facultad Regional Paraná, Universidad Tecnológica Nacional, Almafuerde 1033, 3100, Paraná Entre Ríos

(b) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral

(UNL), CONICET, Güemes 3450, (3000), Santa Fe, Argentina

*e-mail: pancho@intec.unl.edu.ar*

Luego de calibrar los parámetros de nuestro código D-AMPS ajustando curvas corriente – tensión y respuesta espectral en celdas solares p-i-n de silicio amorfo hidrogenado, lo utilizamos como herramienta de predicción para explorar posibles mejoras en las eficiencias de conversión de estas celdas. La implementación de perfiles continuos de boro (B) y de banda prohibida o “gap” decrecientes desde la interfaz p/i hacia el seno de la capa intrínseca redundan en un aumento de la eficiencia de conversión de la celda. Del mismo modo, la inclusión de perfiles de “gap” decrecientes desde la interfaz i/n hacia el seno de la capa intrínseca conllevan a una mejora de la eficiencia, pero no así perfiles similares de fósforo (P). Las simulaciones se realizaron utilizando el modelo de “Defect Pool” que predice una densidad de defectos no uniforme dentro de la capa intrínseca. El modelo de “Defect Pool” da lugar a predicciones cualitativas en coincidencia con las tendencias observadas experimentalmente mientras que el modelo convencional, que asume una densidad de estados uniforme dentro de cada capa del dispositivo, predice resultados que contradicen las evidencias experimentales.

Once the input parameters of our computer code D-AMPS were calibrated by fitting the current – voltage and the spectral response characteristics of amorphous silicon p-i-n solar cells we use our code as prediction tool to explore for possible improvements in the efficiency of these solar cells. The implementation of continuous profiles of boron (B) and gap decreasing from the p/i interface toward the intrinsic layer bulk result in an improvement of the solar cell efficiency. Likewise the incorporation of gap profiles that decrease from the i/n interface towards the bulk give rise to an enhancement of the solar cell efficiency while similar phosphorous (P) profiles introduce a deterioration in the solar cell efficiency. Our simulations relied in the use of the Defect Pool model that predicts a non uniform density of dangling bonds in the intrinsic layer. The Defect Pool model generates predictions in agreement with the experimental trends while the classical approach of assuming an uniform density of dangling bond in each device layer give rise to predictions in contradiction with the experimental evidence.

## I. INTRODUCCIÓN

Han sido publicados varios artículos en los que se demuestra que variaciones locales de las propiedades eléctricas de la capa intrínseca en las zonas vecinas a sus interfases dan lugar a una mejora en la eficiencia de las celdas solares de silicio amorfo hidrogenado (a-Si)<sup>(1-4)</sup>. La técnica de diseñar el óptimo perfil de las bandas de conducción  $E_c$  (eV) y de valencia  $E_v$  (eV) es conocida como Ingeniería del “gap” (banda prohibida). En celdas p-i-n de a-Si, donde la capa p es de carburo de silicio (a-SiC) y las otras capas son de a-Si, la incorporación de zonas de pequeño espesor con contenido decreciente de carbono en la interfaz p-aSiC/i-a-Si introducen una mejora del voltaje de circuito abierto (Voc) de al menos 30 meV mientras que la introducción controlada de Boro (B) en los primeros nm de la capa intrínseca introduce una mejora en el factor de llenado (FF)<sup>(1-3)</sup>. En

celdas de a-SiGe es práctica común graduar el “gap” de mayor a menor desde las interfaces p/i e i/n hacia el seno de la capa intrínseca debido a que propiedades eléctricas del a-SiGe<sup>(5,6)</sup> son inferiores a la de Si.

Las evidencias experimentales publicadas y la disponibilidad en nuestro código D-AMPS<sup>(7)</sup> de los modelos más modernos para describir la densidad de enlaces colgantes o “dangling bonds” (DB) nos motivaron a investigar con simulaciones numéricas las posibles mejoras que el graduado del “gap” y de la densidad de dopaje en regiones de la zona intrínseca cercanas a las interfases p/i e i/n introducen en la eficiencia de la celda. La versión actual del código D-AMPS permite variar en forma continua tanto las variables eléctricas como las ópticas dentro de cada capa de la celda solar.

## II. METODOLOGÍA:

Se calibraron los parámetros eléctricos y ópticos de D-AMPS ajustando las curvas corriente – tensión (I-V) a oscuras y bajo iluminación y la respuesta espectral (SR) en condiciones de cortocircuito en celdas solares p-i-n de a-Si crecidas con la técnica PECVD en Utrecht University, Países Bajos. Las celdas fueron depositadas sobre vidrios cubiertos con SnO<sub>2</sub>, en la configuración “super-strate”. Su estructura completa es la siguiente: SnO<sub>2</sub>/p-aSiC/i-a-Si/n-a-Si/Ag. Tres capas de pequeño espesor (0.5 nm) con contenido decreciente de carbón fueron incluidas en la interfaz p/i. Se depositaron capas intrínsecas con diferentes espesores: 215, 500 y 1000 nm. Los coeficientes de absorción óptica y los índices de refracción fueron determinados por la técnica de [R@T](#). La densidad total de DB ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) y la pendiente de cola de Urbach (48 meV) de la capa intrínseca fueron extraídas con la técnica de CPM. Las energías de activación de las capas dopadas p y n determinadas a partir de la conductividad a oscuras resultaron de 0.47 eV y de 0.24 eV, respectivamente.

La densidad de DB en las capas de la celda solar p-i-n fue representada con el modelo de “Defect Pool” (DPM)<sup>(8-10)</sup>, que propone un equilibrio termodinámico entre la densidad de DB, los enlaces débiles o “weak bonds” Si—Si (WB) y los enlaces Si-H. La densidad de DB en equilibrio resulta de minimizar la entropía del sistema compuesto por estos enlaces. La densidad de DB que predice el modelo de DPM es altamente no uniforme dentro de la capa intrínseca resultando mayor cerca de las interfaces p/i e i/n que en el seno de la capa intrínseca, es decir es función de la posición del nivel de Fermi relativa a las bandas de conducción y valencia (ver Figuras 1 y 2). En la

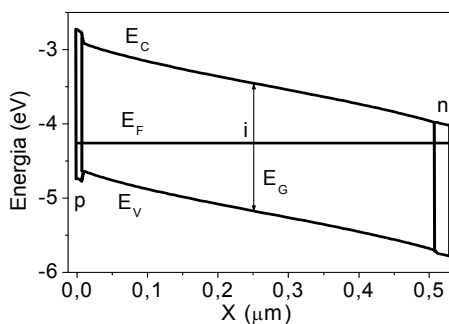


Figura 1: Diagrama de bandas en equilibrio termodinámico de una celda solar p-i-n de a-Si.

década pasada era práctica común suponer que la densidad de DB en la capa intrínseca era completamente uniforme (modelo UDM)<sup>(4)</sup>. En la Figura 2 se comparan las densidades de DB resultantes de ajustar con los modelos DPM y

UDM las curvas I-V y SR de la celda p-i-n de a-Si que contiene una capa intrínseca de 500 nm. Entre ambos modelos escogimos el de DPM debido a que el modelo de UDM no nos permite justificar la implementación de perfiles de “gap” en la capa intrínseca de celdas p-i-n de a-SiGe, al predecir eficiencias menores ante su inclusión en contradicción con las evidencias halladas experimentalmente<sup>(11-13)</sup>.

Utilizando los parámetros resultantes de nuestros ajustes estudiamos la dependencia de la eficiencia de conversión en el estado inicial de una celda p-i-n de a-Si con respecto a la introducción de perfiles de “gap” y de dopaje tanto linealmente como exponencialmente decrecientes desde las interfaces p/i e i/n hacia el seno de la capa intrínseca. Las simulaciones se realizaron con la versión del modelo de DPM propuesto por Schuum<sup>(10)</sup>. Se adoptó la opción de que sólo un enlace de Si-H participe

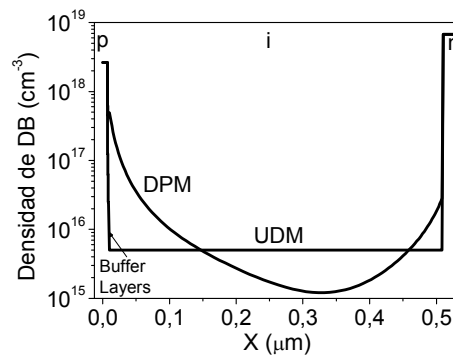


Figura 2: Densidad de DB resultante de ajustar las curvas I-V y SR de una celda p-i-n de a-Si de 500 nm de espesor. UDM: modelo de densidad de DB uniforme; DPM: modelo de “Defect Pool”.

en la reacción química entre DB’s y WB’s debido a que las otras opciones (cero o dos) dan lugar a densidades de DB no razonables<sup>(10)</sup>. Se adoptó el criterio de dividir los saltos de energía presentes en la interfaz p/i (el “gap” de a-SiC es de 2.0 eV y el de a-Si es de 1.72 eV) por igual entre las bandas de conducción y de valencia (ver Figura 1) y se asumieron bandas planas en los contactos para prevenir que la corriente quede limitada por los contactos.

### III. RESULTADOS:

En primer lugar graduamos linealmente el “gap” en una región contigua a la interfaz p/i de espesor  $W(i_1)$  asumiendo que el resto de la zona intrínseca, de espesor  $W(i_2)$ , posee un “gap” constante de 1.72 eV. El espesor de la capa intrínseca  $W(i)$  viene dado por  $W(i) = W(i_1) + W(i_2) = 500 \text{ nm}$ . Nuestras simulaciones indican

que existe un espesor óptimo que maximiza la eficiencia de aproximadamente  $W(i_1) \sim 30$  nm (ver Figura 3). Se observa un aumento del Voc en la celda (ver tabla I, celda  $C_{EGL}$ ) causado por el mayor “gap” presente en la zona  $i_1$  que reduce allí las pérdidas por recombinación. El “gap” lineal en la zona  $i_1$  introduce también una redistribución de la carga y del campo eléctrico en equilibrio debido a que el nivel de Fermi se aleja (acerca) de la banda de valencia en la zona  $i_1$  ( $i_2$ ) (DPM crea menos DB en  $i_1$  y más DB en  $i_2$ ). Se advierte un debilitamiento del campo eléctrico cerca de la interfaz p/i y un refuerzo del mismo en el seno de la capa intrínseca. Se observa el curioso fenómeno de un aumento (una disminución) simultáneo del campo eléctrico y de las pérdidas por recombinación en la zona  $i_2$  (zona  $i_1$ ) a diferencia de lo que ocurre en el modelo de UDM. Para espesores menores (mayores) al óptimo se obtiene una reducción del Voc (FF). Estos resultados indican que las simulaciones reproducen cualitativamente las tendencias observadas experimentalmente de una mejora del Voc cuando se introducen capas con el “gap” graduado en la interfaz p/i <sup>(1-4)</sup>. La introducción de perfiles exponenciales de “gap” en la interfaz p/i redundan en mejoras similares pero no idénticas. Se produce una redistribución parecida del campo eléctrico pero ahora el campo se refuerza (debilita) más intensamente en el seno (la interfaz p/i) que con el perfil lineal del “gap”. Asumimos una dependencia del tipo  $E_G(p) \cdot \exp(-x/C \cdot W(i))$  donde  $E_G(p)$  es el “gap” de la capa p, x es la profundidad medida desde la interfaz p/i y C es una constante que define la pendiente de la exponencial. El valor óptimo de la eficiencia se obtiene para un espesor  $W(i_1) \sim 50$  nm y para  $C \sim 0.4$  (ver Tabla I y Figura 3). Se observa nuevamente una mejora importante en el Voc, pero además sube ligeramente el FF. Similarmente a lo observado con el perfil lineal, espesores menores o

gradúa el “gap” o el dopaje empleando DPM: (L) perfil lineal y (E) perfil exponencial

mayores de  $W(i)$  llevan a una reducción del Voc (FF).

TABLA I: Voc, FF, Jsc y eficiencias obtenidas al incorporar perfiles de “gap” y de dopaje: ( $C_{REF}$ ) celda de referencia, ( $C_{EGL}$ ) perfil lineal del “gap”, ( $C_{EGE}$ ) perfil exponencial del “gap”, ( $C_{NAL}$ ) perfil lineal de B, ( $C_{EGE}$ ) perfil exponencial de B, ( $C_{GNAE}$ ) perfil exponencial de ambos, ( $C_{TE}$ ) perfil exponencial de todos los parámetros eléctricos,  $W(i_1)$  y  $W^*(i_1)$ : espesores reales y efectivos de la zona donde se realiza el perfil.

Parámetros	$C_{REF}$	$C_{EGL}$	$C_{EGE}$
Voc (V)	0.853	0.888	0.891
FF	0.655	0.651	0.655
Jsc(mAcm <sup>-2</sup> )	18.16	18.09	18.09
Eff (%)	10.32	10.48	10.57
$W(i_1)$ (nm)	-	30	50
$W^*$ (nm)	-	-	20
$C_{NAL}$	$C_{NAE}$	$C_{EGNAE}$	$C_{TE}$
0.846	0.842	0.856	0.857
0.717	0.715	0.728	0.697
17.96	17.96	17.76	18.00
10.91	10.82	11.08	10.77
15	45	40	20
-	6.75	8	8

En segundo lugar estudiamos la dependencia de la eficiencia de la celda ante la introducción de perfiles lineales y exponenciales de B en las proximidades de la interfaz p/i. Se obtiene un valor óptimo de  $W(i_1)$  para un perfil lineal de B, resultando el mismo de  $\sim 15$  nm (ver Figura 3). La presencia de B en la capa intrínseca da lugar a una redistribución del campo eléctrico, observándose también una disminución cerca de la interfaz p/i y un refuerzo en el seno de la capa intrínseca. El agregado de B en las proximidades de la interfaz p/i se puede visualizar como una extensión de la capa p dentro de la zona intrínseca. A diferencia de lo que observamos graduando el “gap”, la introducción de B nos lleva a un aumento del FF y a una disminución del Voc y de la Jsc (ver tabla I). El B aproxima el nivel de Fermi a la banda de valencia, lo que conlleva al modelo de DPM a crear más DB cerca de la interfaz p/i contrarrestados por la presencia del B. Estos DB extras cerca de la interfaz p/i aumentan las pérdidas por recombinación en esa zona bajando el Voc y la Jsc. El refuerzo del campo eléctrico en el seno de la capa intrínseca da lugar a un mayor FF. Espesores de  $W(i_1)$  por encima (debajo) del óptimo nos llevan a una disminución de la Jsc (FF). El Voc se mantiene casi invariante. Cuando se adopta un perfil exponencial de B en la interfaz p/i obtenemos

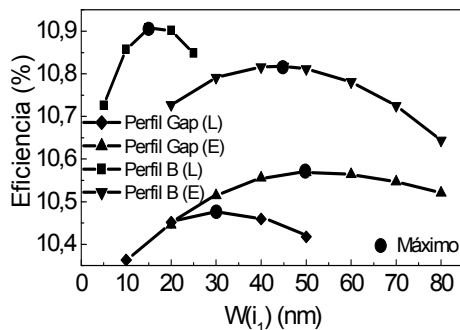


Figura 3: Dependencia de la eficiencia de conversión de una celda p-i-n de a-Si de 500 nm con el espesor  $W(i_1)$  de la zona contigua a la interfaz p/i donde se

un espesor óptimo  $W(i_1) \sim 45$  nm con una constante  $C \sim 0.15$  pero la mejora obtenida en la eficiencia es menor a la obtenida con un perfil lineal de B (ver Figura 3). Experimentalmente los perfiles de B resultantes de implantación iónica o de difusión presentan una dependencia exponencial con el espesor <sup>(14)</sup>. El perfil exponencial de B da lugar a un campo menos intenso en el seno de la capa intrínseca comparado al del perfil lineal, lo que reduce en una disminución relativa del Voc y del FF.

En tercer lugar investigamos el impacto en la eficiencia de la implementación conjunta de perfiles de “gap” y de B. La mayor eficiencia se obtuvo variando en forma conjunta y exponencial del “gap” y del B. El espesor óptimo resultó:  $W(i_1) \sim 40$  nm ( $C \sim 0.20$ ) (Tabla I). Combinando la graduación del “gap” y el B se obtiene una mejora simultánea del FF y del Voc, siendo más pronunciada la mejora del primero. Espesores  $W(i_1)$  inferiores (superiores) a 40 nm dan lugar a un deterioro del FF (Jsc). Este tipo de perfiles combinando “gap” y B simultáneamente refuerzan el campo eléctrico en el seno de la capa intrínseca (mayor FF) y reducen las pérdidas por recombinación en la interfaz p/i (mayor Voc).

En las simulaciones realizadas se varió en forma continua el “gap” y la concentración de B en la zona  $i_1$  sin alterar parámetros eléctricos como las secciones eficaces, las movilidades, las pendientes de las colas de banda, las densidades efectivas de estados, etc. En la situación más realista donde se gradúan en forma continua todos estos parámetros se obtiene un espesor óptimo diferente  $W(i_1) \sim 20$  nm ( $C \sim 0.40$ ) pero se conserva el espesor al cual la exponencial decae en un 66%;  $W^*(i_1) = C \times W(i_1) = 0.4 \times 20$  nm = 8 nm ( $0.2 \times 40$  nm = 8 nm).

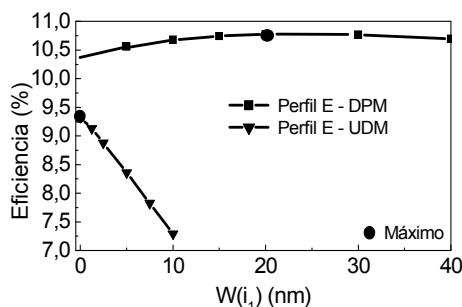


Figura 4: Dependencia de la eficiencia de conversión de una celda p-i-n de a-Si de 500 nm con el espesor  $W(i_1)$  de la zona contigua a la interfaz p/i donde se gradúan todos los parámetros eléctricos: (UDM) modelo de densidad de DB uniforme y (DPM) modelo de “Defect Pool”.

Si bien no es posible graduar el “gap” en la interfaz i/n en el dispositivo bajo estudio,

adoptando un “gap” ficticio y mayor en la capa n observamos que un perfil de “gap” en la zona de la capa intrínseca próxima a la interfaz i/n da lugar también a una mejora de la eficiencia, que proviene del aumento de la Jsc y del FF (el Voc permanece aproximadamente constante). La introducción de concentraciones de P en los nm de la capa intrínseca contiguos a la interfaz i/n da lugar a un deterioro de la eficiencia.

Cálculos preliminares realizados en celdas de a-Si en el estado estabilizado muestran que el modelo de DPM también es capaz de predecir un espesor óptimo para perfiles de “gap” y de B realizados en las cercanías de la interfaz p/i. Cuando en nuestro código se gradúan en forma simultánea todos los parámetros eléctricos (pendientes de colas, movilidades, etc) la utilización del modelo de UDM en la celda p-i-n de a-Si, a diferencia del modelo de DPM, nos lleva a predecir una eficiencia máxima para  $W(i_1) \rightarrow 0$  (ver Figura 4), lo que contradice los resultados experimentales publicados. El modelo de DPM nos brinda la tendencia correcta, pero más estudios son necesarios para lograr una buena coincidencia cuantitativa <sup>(1-3)</sup>. Es necesario suponer la presencia de una interfaz p/i defectuosa en la celda (con una densidad de DB de alrededor de  $\sim 2 \times 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>) antes de introducir el perfil del “gap” para lograr un buen acuerdo. La deposición de la capa  $i_1$  tendría el efecto de pasivar los defectos presentes en la interfaz p/i.

#### IV. CONCLUSIONES:

La introducción de perfiles de “gap” y de B en celdas solares p-i-n de a-Si en la región de la capa intrínseca contigua a la interfaz p/i redundan en mejoras en su eficiencia de conversión. Perfiles de “gap” en las cercanías de la interfaz i/n dan también lugar a una mejora de la eficiencia, pero no sucede lo mismo con los perfiles de P. Nuestros resultados fueron obtenidos utilizando el modelo de “Defect Pool” para representar la densidad de estados colgantes. Las predicciones realizadas con el modelo de “Defect Pool” están de acuerdo con los resultados experimentales publicados. En cambio, una densidad de estados uniforme en todas las capas de la celda nos lleva a realizar predicciones que contradicen las evidencias experimentales. Más trabajo es necesario para obtener una correspondencia cuantitativa con los resultados experimentales.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por los proyectos PIP 5286 de CONICET, y PIP 2002 11-12523 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Agradecemos a los miembros del grupo de Utrecht University por suministrarnos los datos experimentales.

Referencias:

- 1- P.Sichanugrist, M.Kumada, M.Konagai, K.Takahashi, y K.Komri, Journal of Applied Physics, **54**, 6705 (1983).
- 2- R.R.Arya, A.Catalano, and R.S.Oswald, Applied Physic Letters, **49**, 1089 (1986)
- 3- K.S.Lim, M.Konagai y K. Takahashi, Journal of Applied Physics, **56**, 538 (1992).
- 4- P.Chaterjee, Journal of Applied Physics, **79**, 7341 (1996).
- 5- S.Guha, J.Yang, A.Pawlikiewicz, T.Glatfelter, R.Ross, y S.R.Ovshinsky, Applied Physics Letter, **54**, 2330 (1989).
- 6- D.Lundszien, F.Finger y H.Wagner, Applied Physics Letter, **80**, 1655 (2002).
- 7- F. A. Rubinelli, J.K.Rath, and R.E.I.Schropp, Journal of Applied Physics, **89**, 4010 (2001).
- 8- M. J. Powel and S. C. Deane, Physical Review B, **48**, 10815 (1993).
- 9- M. J. Powel and S. C. Deane, Physical Review B, **53**, 10121 (1996).
- 10- G. Schumm, Physical Review B, **49**, 2427 (1994).
- 11- S.Guha, J.Yang, A.Pawallikiewicz, and T.Glatfelter, Applied Physics Letter, **54**, 2330 (1989).
- 12- R.J.Jiménez, F.A.Rubinelli, W. M.Arnoldbik, J.K.Rath, and R.E.I.Schropp, Solar Energy Materials & Solar Cells, **81**, 73 (2004).
- 13- F.A.Rubinelli, R.J.Jiménez, J.K.Rath, and R.E.I.Schropp, Journal of Applied Physics, **91**, 2409 (2002).
- 14- H. Haruki, H. Sakai, M. Kamiyama and Y. Uchida, Solar Energy Materials, **8**, 441 (1982).