

Tesis de Posgrado

Celdas fotovoltaicas de silicio cristalino : Simulación, diseño, elaboración y caracterización

Venier, Guillermo Luis

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Venier, Guillermo Luis. (1997). Celdas fotovoltaicas de silicio cristalino : Simulación, diseño, elaboración y caracterización. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2910_Venier.pdf

Cita tipo Chicago:

Venier, Guillermo Luis. "Celdas fotovoltaicas de silicio cristalino : Simulación, diseño, elaboración y caracterización". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2910_Venier.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

**Celdas fotovoltaicas de Silicio Cristalino: Simulación,
Diseño, Elaboración y Caracterización**

Autor

Guillermo Luis Venier

Director de Tesis

Julio César Durán

Lugar de Trabajo

Departamento de Física
Comisión Nacional de Energía Atómica

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas
-Enero 1997-

Nº 2 0 1 0 7

512

RESUMEN

Se desarrollaron modelos teóricos a fin de optimizar el diseño de dispositivos fotovoltaicos de silicio monocristalino. En especial, se analizó la dependencia de la eficiencia de las celdas con algunos parámetros de relevancia como por ejemplo la concentración de dopante y la profundidad de juntura, y se implementó además un método para encontrar la grilla de contacto óptima.

En cuanto a la parte experimental, se encaró el proceso de elaboración de celdas de silicio cristalino, el cual no registraba antecedentes en el país. Ello dio lugar al desarrollo y adaptación de diversas técnicas, entre las que cabe destacar: preparación de muestras, difusión de dopantes, depósito de contactos mediante fotolitografía y aplicación de tratamientos antirreflectantes, alcanzándose buen control sobre las mismas. En particular, se pusieron a punto dos métodos de difusión propuestos recientemente en la bibliografía, investigándose sus principales características y ventajas relativas. Los desarrollos realizados dieron lugar al diseño, elaboración y caracterización de celdas solares de hasta un 15% de eficiencia. Un conjunto importante de los dispositivos construidos se utilizó en la confección de un panel para ensayo de celdas en el espacio que será incluido en un satélite argentino.

En lo que concierne a la caracterización del material, se desarrollaron teórica y experimentalmente dos métodos novedosos para la estimación de dos parámetros fundamentales en el comportamiento de un dispositivo fotovoltaico, como son la longitud de difusión de portadores minoritarios y la velocidad de recombinación superficial. Las principales características de los métodos propuestos radican en su simplicidad y bajo requerimiento de equipamiento, así como en la determinación de los parámetros en el dispositivo final.

ABSTRACT

Theoretical models were developed in order to optimize the design of single crystal silicon photovoltaic devices. As an example, the dependence of the cell efficiency on certain relevant parameters -i.e. surface dopant concentration and junction depth- was analysed, implementing a method of finding the optimum contact grid.

As for the experimental part, the process of manufacturing crystalline silicon cells - which showed no antecedents in the country- was started. This allowed the development and adaptation of several techniques, such as sample preparation, diffusion of dopants, deposition of electrical contacts through photolithography and AR coating, achieving a good degree of control over them. In particular, two methods of diffusion, recently proposed in the bibliography, were set up and adjusted, investigating their main features and relative advantages. The developments performed gave place to the design, elaboration and characterization of cells up to an efficiency of 15%. Un important set of these devices were used to put up a module for cell testing in espace, to be included in an Argentinian satellite.

In what concerns to the characterization of the material, two new methods of estimating two fundamental parameters in any device performance (i.e. diffusion length and surface recombination velocity) were developed, theoretically and experimentally. Their main features lie on simplicity, low equipment requirement, and determination of the parameters right in the final device.

ÍNDICE

PREFACIO	1
----------------	---

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1.1 Principios de la radiación electromagnética.....	5
1.2 Electrostática de una juntura p-n	6
1.3 Inyección de portadores	10
1.4 Difusión en regiones cuasi-neutrales.....	11
1.5 Características bajo iluminación.....	15
1.6 Parámetros de salida	16
1.7 Límites en la eficiencia	17
1.8 Pérdidas en la eficiencia.....	18
Referencias	21

CAPÍTULO 2 DISEÑO, ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS CONVENCIONALES

2.1 Introducción	22
2.2 Diseño y optimización.....	23
2.3 Elaboración de celdas de silicio monocristalino.....	30
2.3.1 Características de las obleas utilizadas.....	30
2.3.2 Limpieza y preparación de las obleas.....	31
2.3.3 Oxidación	32
2.3.4 Técnica fotolitográfica para la apertura de ventanas.....	33
2.3.5 Difusión y generación de la junturas	35
2.3.6 Depósito de los contactos metálicos.....	39
2.3.7 Engrosamiento de los contactos	41
2.3.8 Depósito de capa antirreflectante	41
2.4 Medición y caracterización eléctrica.....	42
2.5 Análisis de resultados.....	44
2.6 Conclusiones.....	49
Apéndice I: celdas solares de silicio para uso espacial.....	52
Apéndice II: resistencia de capa	55
Referencias	58

CAPÍTULO 3 DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE DIFUSIÓN A PARTIR DE LA DEPENDENCIA ENTRE LA CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO Y EL ESPESOR DE LA CELDA

3.1 Introducción	60
3.2 J_{sc} y su relación con diversos parámetros: fundamentos del método propuesto	61
3.3 Modelo teórico	61
3.4 Aplicación del modelo a resultados de simulaciones teóricas.....	66
3.5 Aplicación del modelo a resultados experimentales.....	70
3.6 Conclusiones.....	73
Referencias.....	74

CAPÍTULO 4 CELDAS SOLARES CON DIFUSIONES LOCALIZADAS: UNA ALTERNATIVA PARA LA CARACTERIZACIÓN

4.1 Introducción	75
4.2 Antecedentes relacionados con el tema.....	76
4.2.1 Celdas solares con contactos posteriores interdigitados	76
4.2.2 Medición de la longitud de difusión por EBIC	78
4.3 Modelo teórico	80
4.4 Elaboración de las muestras	83
4.5 Resultados experimentales.....	84
4.6 Conclusiones.....	86
Referencias	87

CONCLUSIONES GENERALES.....	88
------------------------------------	-----------

AGRADECIMIENTOS.....	90
-----------------------------	-----------

PREFACIO

El desarrollo de las fuentes no convencionales de energía, tales como la solar, eólica, hidráulica de baja potencia y biomasa, contribuye a la diversificación de las fuentes de energía a través de recursos energéticos no contaminantes del ambiente y, en muchos casos, al desarrollo económico y social de regiones aisladas. El caso especial de la conversión fotovoltaica de la energía solar, por su característica modular y prácticamente libre de mantenimiento, es un claro ejemplo en tal sentido. A ello debe sumarse su clara ventaja desde el punto de vista económico en numerosas aplicaciones de baja potencia en regiones de muy buena insolación y alejadas de las redes de distribución. Esto es particularmente importante en países como la Argentina, donde las distancias son muy grandes y existen un gran número de viviendas rurales así como de establecimientos de servicios públicos sin ningún tipo de energía eléctrica.

Sin embargo, los años noventa han mostrado hasta ahora una escasa repercusión en este tema, debido seguramente al todavía bajo reemplazo de las fuentes convencionales de energía en favor de las alternativas (porcentaje no mayor al 1,5% estimado para comienzos del próximo milenio). La introducción de este tipo de tecnología reviste, a corto y mediano plazo, suma importancia en aplicaciones sociales y comerciales de baja potencia, en tanto que, como objetivo a largo plazo, se apunta a la sensible disminución de la contaminación ambiental. Debe enfatizarse en este sentido, que la producción de contaminantes por unidad de energía generada por sistemas de conversión fotovoltaico (cuyo aporte principal sucede casi con exclusividad durante la etapa de elaboración) es claramente menor que aquella generada por métodos convencionales de producción de electricidad por quemado de hidrocarburos.

Las celdas solares y tantos otros dispositivos de conversión de energía, basan su funcionamiento en principios, como en este caso el efecto fotovoltaico, que no son precisamente un nuevo descubrimiento. En 1839 Bequerel observó que un voltaje se desarrollaba cuando iluminaba uno de los electrodos en una solución electrolítica. Este efecto fue observado por primera vez en un sólido en 1876 en experimentos con selenio. Schotky entre otros, llevó a cabo experimentos y desarrollo de celdas fotovoltaicas basadas en este material y óxido cuproso. Aunque originalmente reportada en 1941, no fue sino hasta 1954 que la celda fotovoltaica de silicio fue instrumentada como fuente de potencia. Este dispositivo representaba una evolución mayúscula, ya que era la primer estructura fotovoltaica que lograba convertir luz en electricidad con una eficiencia razonable (6% reportaron RCA y Bell Telephone Laboratories). Desde 1958 y hasta la primera crisis del petróleo de 1973, las celdas tuvieron principalmente aplicaciones en el campo espacial, y algunas aplicaciones militares terrestres en la década del sesenta.

La crisis trajo como consecuencia la decisión de varios gobiernos de desarrollar la tecnología fotovoltaica para usos terrestres, esencialmente en aplicaciones aisladas de baja potencia. Hacia fines de la década del setenta, el volumen de celdas producidas para usos terrestres había superado completamente al destinado para uso espacial. Este aumento del volumen de producción vino acompañado por una sustancial reducción en el costo de las celdas solares. Sucediendo a la segunda crisis de petróleo de 1978, y en base

a los resultados obtenidos por la tecnología fotovoltaica, se inició el desarrollo tecnológico fotovoltaico para aplicaciones energéticas de gran escala en configuraciones independientes, y otras conectadas a la red eléctrica.

Históricamente, el desarrollo y la difusión de tecnologías energéticas se caracterizaron por tener constantes de tiempo del orden de un siglo. Aunque este tiempo pueda reducirse gracias a la rápida difusión de información actual, el estado de desarrollo de la tecnología fotovoltaica requerirá, según los expertos, no menos de 20 años más hasta alcanzar la madurez. Sin embargo, pueden realizarse al respecto una serie de consideraciones:

- El recurso a nivel mundial es más que suficiente como para poder satisfacer con energía de origen fotovoltaico toda la demanda de energía eléctrica.
- Las áreas de terreno requeridas para tal fin se encuentran disponibles, en exceso, en tierras marginales.
- El tiempo de recuperación de la energía en un sistema FV es actualmente de 4 años, en comparación con un tiempo de vida del módulo de 25 años.
- Los procesos de producción de sistemas continúan progresando hacia mayores eficiencias y menores costos.
- Se ha alcanzado la competitividad económica en numerosas aplicaciones fuera del mercado energético de gran escala.
- Se ha demostrado la validez técnica de los sistemas FV en aplicaciones conectadas a la red de generación eléctrica.
- La instalación por parte de algunas empresas de plantas fotovoltaicas modulares de 1 MW o más, como apoyo de ramas de la red y para soportar los picos de consumo en horarios centrales de verano. Estas aplicaciones son consideradas totalmente competitivas.
- A fin de no afectar la confiabilidad del sistema de generación con la intermitencia de la potencia fotovoltaica, sólo una cantidad limitada de sistemas fotovoltaicos pueden encontrarse conectados a la red (típicamente entre el 10 y el 20 % de la capacidad total instalada). Se están estudiando alternativas basadas en combustibles intermedios que permitan superar esta limitación, evitando que las intermitencias de la radiación solar se trasladen a la generación. Probablemente, la propuesta más interesante en esta dirección sea la utilización de H₂ como combustible intermedio.

Durante los últimos años, el mercado fotovoltaico argentino ha crecido anualmente entre un 30% y un 50%, debido esto básicamente a la inversión privada en sistemas de telecomunicación y señalización, y a la inversión pública en electrificación rural, principalmente en escuelas. Un porcentaje importante de los subsidios y créditos acordados por el Estado para los sistemas de electrificación de áreas rurales será destinado a sistemas fotovoltaicos, por tratarse de la opción más económica y prácticamente más apropiada.

La base de un sistema fotovoltaico son los módulos o paneles solares, los cuales se ensamblan a partir de un conjunto de celdas. En el país no existen fabricantes de celdas solares y hay una única empresa fabricante de módulos a partir de celdas importadas, que representa entre el 70 y 90% del mercado total argentino. El resto de las empresas que venden paneles en el país son importadoras o representantes de compañías extranjeras.

El mercado fotovoltaico en la Argentina en el año 1996 puede estimarse en alrededor de 1 MW pico, el cual representa una facturación anual de unos 10 millones de dólares (en módulos, sin incluir el resto del sistema). Este hecho, sumado al fuerte crecimiento previsto para los próximos años y a la incorporación del país al Mercosur, hace factible el planeamiento y la ejecución de proyectos de investigación, desarrollo, transferencia y producción de celdas solares.

Asimismo, el tamaño del mercado hace necesario que exista en el país un grupo que realice actividades de investigación y desarrollo en celdas solares, de manera que la industria local y los organismos oficiales tengan un referente científico-tecnológico. El mismo resulta imprescindible para la incorporación de mejoras y desarrollos futuros que permitan una continua actualización y consiguientemente posibiliten mantener el nivel competitivo de los productos.

La relación entre grupos de investigación y desarrollo, e industrias productoras de celdas y paneles solares, en el sentido mencionado en el párrafo precedente, es un tema conocido en diversos países desarrollados y ha dado lugar a transferencia de tecnología, introducción de importantes mejoras e innovaciones tecnológicas en procesos productivos. A modo de ejemplo, cabe mencionar los casos de España (Univ. Politécnica de Madrid - Empresa Isotón), Italia (Univ. Ferrara - Empresas Helios Technology Siemens) y, muy especialmente, Australia, donde los desarrollos en celdas de alta eficiencia realizados por el "Centre for Photovoltaic Devices and Systems" de la Univ. New South Wales dieron lugar a transferencias de tecnología a las empresas BP Solar y Solarex.

En lo que respecta a los posibles materiales de interés fotovoltaico, deben señalarse una serie de ventajas del silicio cristalino por sobre otras alternativas, especialmente en proyectos de investigación y desarrollo orientados a posibles transferencias y apoyo a la industria. Sin embargo, no debe dejar de recalcarse la necesidad de implementar y fomentar en el país proyectos en otras líneas, como puede ser el área de materiales de película delgada.

La disponibilidad del silicio es prácticamente ilimitada, por tratarse de un elemento extremadamente abundante en la Tierra. La industria de este semiconductor se encuentra perfectamente establecida debido a los fuertes desarrollos relacionados con la industria electrónica. Además, el silicio es ambientalmente benigno y da lugar, a través de una tecnología simple y una producción fácilmente automatizable, a módulos de alta estabilidad (superior a 20 años) y relativamente alta eficiencia. Como la suerte corrida por las celdas de otro tipo de tecnología fue de continuos altos y bajos, ha surgido una revitalización en el interés por celdas solares de silicio. La participación en el mercado mundial del silicio mono y policristalino creció del 62% en el año 1987 a más del 73% en 1994. El resto corresponde mayormente al silicio amorfo, usado para aplicaciones de muy baja potencia (relojes, calculadoras, etc), y cerca del 1% a otros materiales, como CdTe.

La última década en particular, ha visto un sensible aumento en la performance de las celdas solares de silicio, lo cual ha llevado a los niveles de eficiencia de conversión energética de las mismas a límites que algunos años antes se pensaron físicamente imposibles de lograr. Hoy en día, algunas celdas de laboratorio convierten más allá del

24% de la energía incidente como luz solar en electricidad, claramente arriba del 17% alcanzado en 1983, y del 20% alguna vez estimado como límite superior de conversión.

Desafortunadamente, el desarrollo científico-tecnológico alcanzado en el país hasta el presente en el campo fotovoltaico es aún muy escaso, debido fundamentalmente a los magros recursos económicos y humanos destinados al tema. Esto ha llevado a la Argentina a quedar en una posición relegada, no solamente frente a países desarrollados, sino también frente a países vecinos como Brasil.

En lo que concierne a esta Tesis, el principal objetivo del presente trabajo es contribuir de algún modo al avance científico-tecnológico de la conversión fotovoltaica de la energía solar. En particular, se desarrollaron temas prácticamente inexplorados en el país, tales como:

- diseño y optimización de los dispositivos.
- elaboración de las celdas, lo cual incluye poner a punto técnicas de limpieza, difusión de dopantes, tratamientos térmicos, técnica de fotolitografía, depósito de contactos metálicos y capas antirreflectantes, etc.
- caracterización de las mismas, mediante modelos desarrollados a tal fin.

El Capítulo 1 proporciona una introducción teórica, desde la formación de una juntura p-n elemental hasta la descripción de una celda solar con su circuito equivalente, a fin de facilitar el entendimiento de cómo funciona un dispositivo fotovoltaico.

La primer parte del Capítulo 2 describe el análisis teórico así como la optimización de la performance de las celdas, a través de modelos propuestos, y obteniendo las características de funcionamiento de las mismas (en especial la curva corriente-tensión) mediante el programa de simulación de dispositivos electrónicos PC-1D. En la segunda parte se detallan y analizan cada uno de los pasos involucrados en la elaboración de las celdas (implementados de acuerdo con publicaciones internacionales recientes), presentando y discutiendo los principales resultados obtenidos.

Finalmente, los Capítulos 3 y 4 detallan respectivamente, dos métodos novedosos de caracterización, especialmente desarrollados en esta Tesis. Los mismos se utilizan para la medición de ciertos parámetros de alta relevancia en el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico, como son la longitud de difusión de portadores minoritarios y la velocidad de recombinación superficial.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1.1 PRINCIPIOS DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Las celdas solares funcionan convirtiendo la luz solar directamente en electricidad usando las propiedades electrónicas de cierta clase de materiales conocidos como semiconductores. La cantidad mínima de energía que puede ser transferida en un proceso que involucre radiación electromagnética se conoce como fotón. Planck estableció que la energía de un fotón era proporcional a la frecuencia de la radiación asociada con el mismo. Esta naturaleza dual, corpuscular y ondulatoria, de la luz permite considerar a la radiación solar como una corriente de partículas llamadas fotones, cada uno de ellos transportando una energía proporcional a su frecuencia.

La potencia radiante por unidad de área perpendicular a la dirección del Sol fuera de la atmósfera de la Tierra es esencialmente constante [1,2]. Esta intensidad de radiación se conoce con el nombre de constante solar o, alternativamente, radiación de masa de aire cero (AM0).

Sin embargo, la luz solar se atenúa alrededor de un 30% durante su pasaje a través de la atmósfera terrestre, y su distribución espectral depende de varios factores, incluyendo las tres fuentes de absorción atmosférica: absorción por parte de gases atmosféricos, como O_2 o N_2 , dispersión por moléculas de vapor de agua y dispersión por partículas de polvo [3]. El grado de atenuación es altamente variable, ya que cada uno de estos mecanismos tiende a dispersar el ultravioleta de una manera preferencial. Este efecto puede ser descrito por medio del camino óptico m a través del cual pasa la luz, y por medio del número de centímetros de vapor de agua precipitable w en la atmósfera [1]. Se define $m = 1 / \cos z$, donde z es el ángulo entre la línea formada entre el observador y el zenit, y la línea entre el observador y el Sol. En el curso del día, z varía entre 90° y su mínimo que sucede al mediodía. El caso más simple es, evidentemente, cuando $z = 0$ y por ende $m = 1$ (AM1). El cociente entre el camino óptico real y este valor se denomina masa óptica de aire.

El flujo de fotones se define como el número de fotones por segundo N_{ph} que cruzan un área unidad perpendicular al haz de luz. El número total de fotones se calcula sumando todos aquellos en el rango de energía desde cero hasta el máximo (casi 4eV) encontrado en el espectro solar. Valores extremos son 5.8×10^{17} fotones/seg-cm² fuera de la atmósfera y 5.2×10^{16} fotones/seg-cm² para un día nublado [1]. En la figura 1.1 se grafica la distribución de energía del espectro solar para dos diferentes situaciones comparado con el espectro de un cuerpo negro a 6000K.

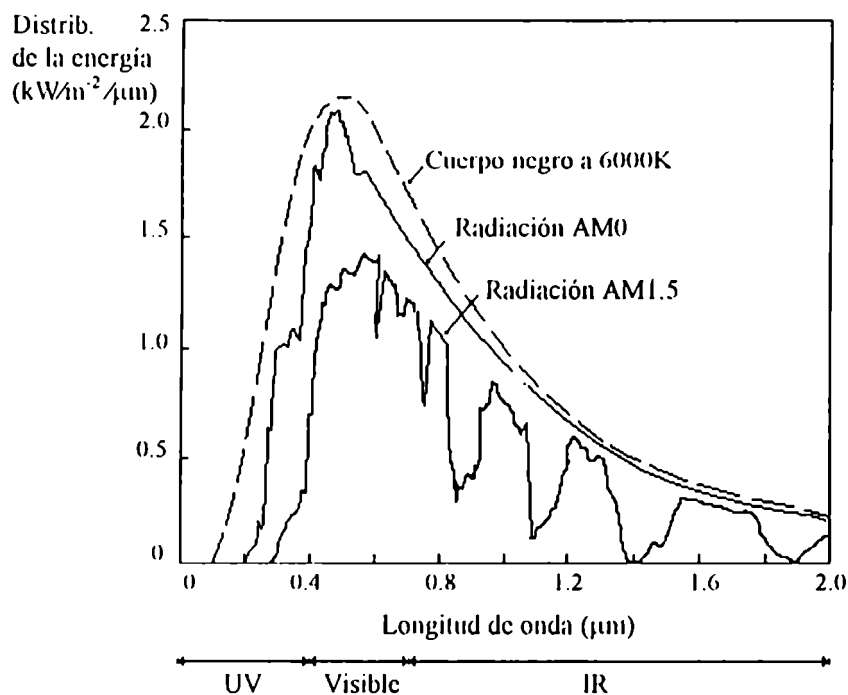


Figura 1.1. Espectro solar para AM0, AM1.5 y espectro de un cuerpo negro a 6000K [1].

Muchos semiconductores que exhiben propiedades particulares bajo excitación térmica y eléctrica, también poseen interesantes propiedades cuando son irradiados con ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias. El silicio, visto con luz ordinaria parece tener el típico lustre metálico. Observado bajo radiación infrarroja de mayor longitud de onda, el silicio se vuelve transparente. Si ilumináramos un espécimen de silicio con radiación infrarroja de muy alta longitud de onda y fuéramos lentamente reduciendo la misma, notaríamos que la transparencia de la muestra se incrementa. Una mayor reducción nos conduciría a un punto donde la opacidad de la muestra se incrementa abruptamente, correspondiendo a una longitud de onda de 1.108 μm, o equivalentemente a una energía de 1.12 eV, que corresponde al ancho de banda prohibida del silicio. En consecuencia, fotones de esta energía o mayor que la misma, son capaces de excitar electrones cercanos al tope de la banda de valencia hacia niveles de energía próximos al fondo de la banda de conducción. Esta transmisión se lleva a cabo a expensas de la energía del fotón, absorbida durante el proceso y causante de que el cristal se torne opaco [4]. Cabe señalar que en los sólidos cristalinos la forma funcional del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ en el límite de absorción fundamental y arriba del mismo, depende de si el sólido posee gap directo o indirecto. En el caso del silicio, por ser de gap indirecto, un electrón excitado desde el tope de la banda de valencia hasta el fondo de la de conducción, debe necesariamente cambiar su vector de onda. El momento necesario es provisto por los fonones de la red, lo cual tiende a reducir la magnitud y la variación abrupta del coeficiente de absorción [4].

1.2 ELECTROSTÁTICA DE UNA JUNTURA P-N

El dispositivo de fotoconversión que ha alcanzado la mayor trascendencia es la juntura p-n. Por material tipo n se entiende aquella región de un semiconductor dopado

con impurezas donoras que poseen un elevado número de electrones en la banda de conducción, en tanto que aquella dopada con aceptores se conoce como tipo p. Al juntar ambas regiones del semiconductor se forma el diodo conocido como juntura p-n. El requerimiento básico para la conversión fotovoltaica de la energía, es este tipo de asimetría electrónica en la estructura del semiconductor.

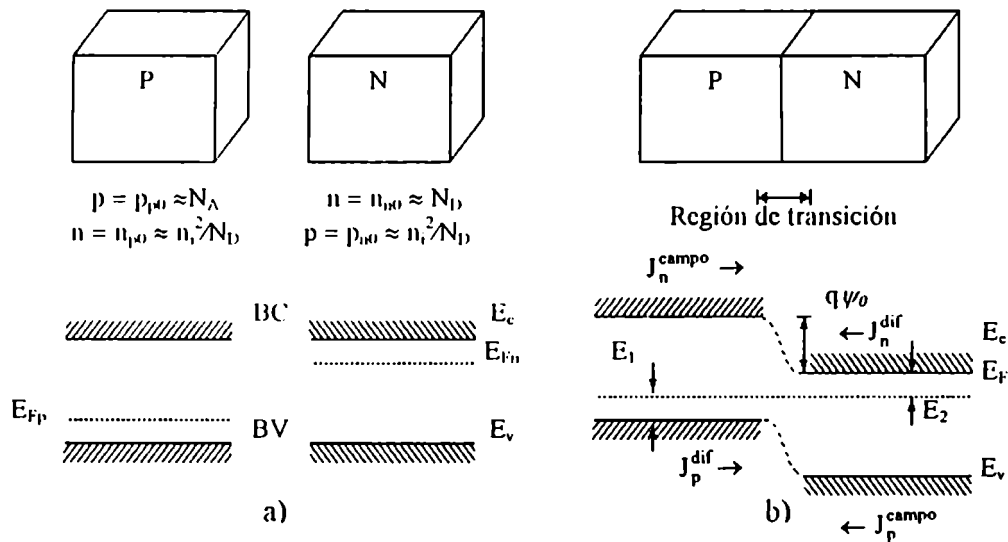


Figura 1.2. a) Semiconductores tipo p y n aislados con sus respectivos diagramas de bandas. b) Juntura p-n formada al poner en contacto los mismos y el correspondiente diagrama de bandas en equilibrio térmico.

Consideremos partes aisladas tipo n (con una densidad total de donores N_D) y tipo p (con densidad de aceptores N_A) de un material semiconductor como se observa en la figura 1.2 a). Al ponerlas en contacto en un experimento conceptual, se produce un flujo de electrones por difusión desde las regiones de alta concentración (tipo n) hacia las regiones de baja concentración (tipo p), y un proceso similar ocurre en sentido contrario para los huecos. Como consecuencia de esto, los electrones que dejan el lado n crearán un desbalance de carga en esta zona a través de los donores ionizados de carga positiva. Similarmente, los huecos que fluyen dejarán la zona p con carga negativa. Estas cargas expuestas establecerán un campo eléctrico que se opondrá a la tendencia natural de electrones y huecos de difundir, lográndose así una situación de equilibrio dinámico. En la figura 1.2 b) se observa la corriente de difusión de huecos fluyendo de izquierda a derecha, mientras que la corriente de huecos debida al campo eléctrico -corriente de *drift*- ocurre en sentido inverso. Del mismo modo existe una competencia entre las corrientes de difusión (de derecha a izquierda) y debida al campo (fluyendo en sentido opuesto) de electrones.

La densidad de corriente J debida al campo eléctrico ξ , expresada entonces como suma de las contribuciones de electrones y de huecos, toma la siguiente forma [5]:

$$J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)\xi \quad (1.1)$$

donde q es la carga del electrón, n el número de electrones en la banda de conducción por unidad de volumen, p el de huecos en la de valencia, y μ_n y μ_p son las movilidades de

electrones y de huecos, respectivamente. La cantidad entre paréntesis de la ecuación anterior se conoce como conductividad:

$$\sigma = (q n \mu_n + q p \mu_p) \quad (1.2)$$

En términos de la resistividad, cuyo valor es de fundamental importancia en el funcionamiento de cualquier dispositivo fotovoltaico, nos queda:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (1.3)$$

Mientras tanto la corriente de difusión toma la siguiente expresión:

$$J_{diff} = -q D_p \frac{dp}{dx} + q D_n \frac{dn}{dx} \quad (1.4)$$

donde D_p y D_n son los coeficientes de difusión de huecos y electrones, respectivamente.

Al alcanzar el equilibrio térmico, el flujo neto de corriente a través de la juntura es nulo, y para cada tipo de portador la corriente de *drift* debida al campo debe cancelar exactamente la corriente de difusión debida al gradiente de concentración. Para el caso de electrones (para huecos se obtiene una ecuación similar), y expresando la ecuación en términos de la energía de Fermi [5,6] :

$$J_n = q \mu_n n \xi + q D_n \frac{dn}{dx} = \mu_n n \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (1.5)$$

La condición de corriente nula de ambas clases de portadores determina entonces que el potencial de contacto que se genera en la juntura, provoque un desplazamiento en los niveles de energía de ambas regiones de tal modo que los niveles de Fermi de ambas zonas se mantengan horizontales y continuos en la juntura. En consecuencia, a partir de (1.5), todo sistema en equilibrio térmico puede tener sólo un nivel de Fermi.

Suficientemente lejos de la juntura, se espera que las condiciones no se vean perturbadas respecto de aquéllas en el material aislado (figura 1.2 a)). Esto significa que debe existir una región de transición adyacente a la juntura, donde se produce el cambio de potencial, ψ_0 . El valor de ψ_0 puede obtenerse a partir de la misma figura, resultando:

$$q \psi_0 = E_g - E_1 - E_2 \quad (1.6)$$

donde E_g es el ancho de banda prohibida, en tanto que E_1 y E_2 corresponden a los niveles de Fermi de las regiones tipo p y tipo n aisladas, respectivamente.

Teniendo en cuenta las expresiones de E_1 y E_2 en función de las correspondientes densidades, y el hecho de que la "concentración intrínseca", n_i , tiene la siguiente expresión [2,7]:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1.7)$$

donde k es la constante de Boltzmann, N_c y N_v son constantes a temperatura T fija y son conocidas como densidades efectivas de estados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Luego,

$$\psi_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (1.8)$$

La concentración de electrones y de huecos depende exponencialmente entonces de la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y la respectiva banda (figura 1.3).

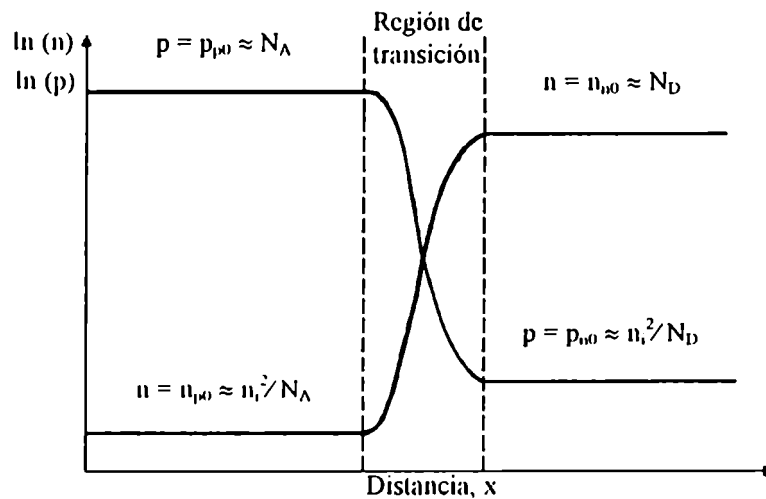


Figura 1.3. Gráfico del logaritmo natural de las concentraciones de electrones y huecos correspondiente a la juntura p-n de la figura 1.2 b).

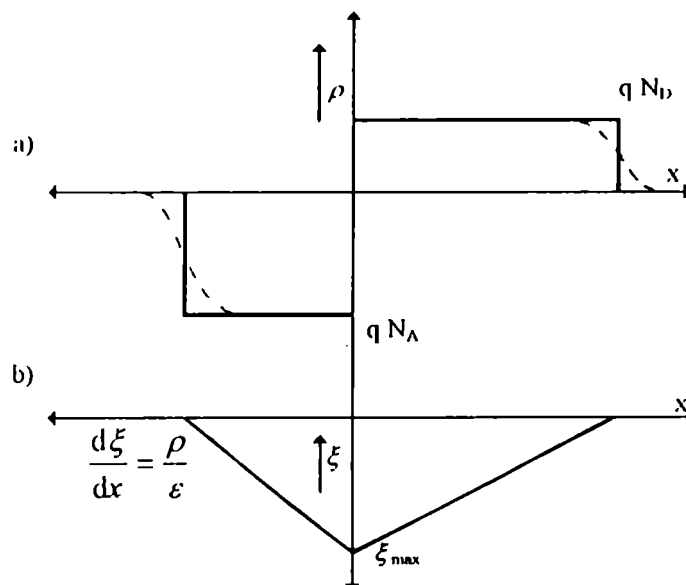


Figura 1.4. (a) Densidad de carga espacial real (línea de puntos) y aproximada (continua) en la región de vaciamiento correspondiente a la figura 1.3. (b) Campo eléctrico asociado.

Las densidades de carga espacial real y aproximada, así como el campo eléctrico generado en la juntura se observan en la figura 1.4.

El rápido cambio de la densidad de carga espacial en las zonas próximas al borde de la región de transición nos conduce a la *aproximación de vaciamiento*, la cual considera al dispositivo dividido en dos tipos de regiones: regiones cuasi-neutrales a lo largo de las cuales la densidad de carga espacial se considera nula, y una región de vaciamiento en donde la concentración de portadores es tan pequeña que la única contribución a la densidad de carga proviene de los dopantes ionizados.

1.3 INYECCIÓN DE PORTADORES

En condiciones de equilibrio térmico, los pares electrón-hueco son generados en forma continua a lo largo del semiconductor, y en ausencia de un voltaje externo, estos pares se recombinan totalmente traduciéndose en un flujo neto de corriente nulo [8]. La aplicación de un voltaje externo, V , provoca una descompensación del balance entre la corriente debida al campo eléctrico y la de difusión. Bajo polarización directa, la tensión aplicada reduce el potencial electrostático en la región de vaciamiento, reduciendo la corriente de *drift* en comparación con la de difusión. Se produce entonces un incremento en la difusión de huecos del lado p al n, y en la difusión de electrones del lado n al p (figura 1.5 a). Bajo polarización inversa, el voltaje aplicado incrementa el potencial a través de la juntura reduciendo las corrientes de difusión, resultando una pequeña corriente inversa (figura 1.5 b).

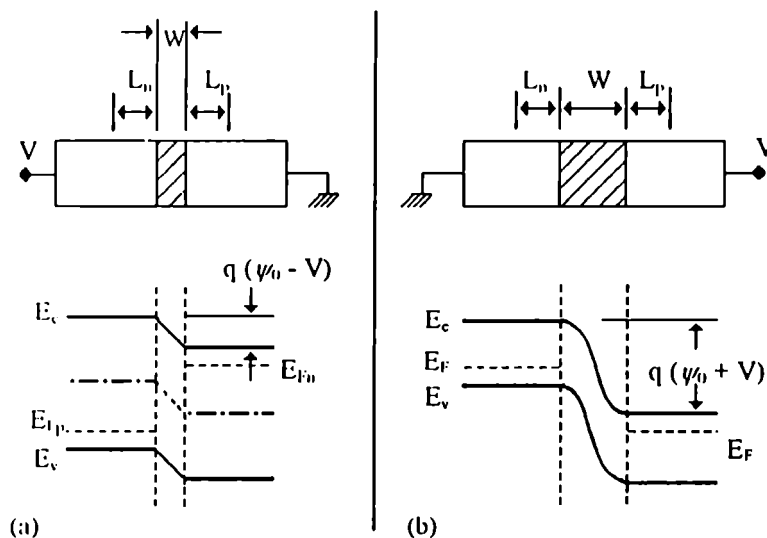


Figura 1.5. Región de vaciamiento y diagrama de bandas de energía para: (a) Polarización directa y (b) Polarización inversa.

La caída de potencial a través de la juntura tomará ahora el valor $\psi_0 - V$, y la concentración de portadores en el borde de la región de vaciamiento, variará en función de la polarización. A polarización nula, teníamos (figura 1.3) :

$$p_{nb} = p_{n0} = p_{p0} \exp\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right) \approx \frac{n_i^2}{N_D}$$

$$n_{pa} = n_{p0} = n_{n0} \exp\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right) \approx \frac{n_i^2}{N_A}$$
(1.9)

En la región de vaciamiento se producen el campo eléctrico más intenso y los mayores gradientes de concentración. A polarización moderada, el flujo de corriente neto a través de esta región es una pequeña diferencia entre las contribuciones de las dos corrientes. Para huecos tenemos, por ejemplo:

$$J_h = q\mu_h p\xi - qD_h \frac{dp}{dx}$$
(1.10)

Aplicando la relación de Einstein [2] entre μ_h y D_h , y las aproximaciones de que ambos términos son del mismo orden y de que el número de portadores minoritarios es muy inferior al de mayoritarios (condiciones de baja inyección), tenemos:

$$p_{nb} = p_{n0} \exp(qV_a / kT) = \frac{n_i^2}{N_D} \exp(qV_a / kT)$$
(1.11)

$$n_{pa} = n_{p0} \exp(qV_a / kT) = \frac{n_i^2}{N_A} \exp(qV_a / kT)$$
(1.12)

En consecuencia, la concentración de portadores minoritarios en el borde de la región de vaciamiento aumenta exponencialmente con el voltaje aplicado. El proceso de control de concentración por tensión aplicada se conoce con el nombre de inyección de portadores minoritarios.

1.4 DIFUSIÓN EN REGIONES CUASI-NEUTRALES

Como se ha visto, los portadores pueden moverse dentro del semiconductor a través de procesos de difusión y otros debidos al campo eléctrico. En las regiones uniformemente dopadas y cuasi neutras (densidad de carga espacial casi nula) del material, los portadores minoritarios fluyen predominantemente por difusión [7]. Esto significa:

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (\text{región cuasi-neutral tipo n})$$
(1.13)

$$J_e = qD_e \frac{dn}{dx} \quad (\text{región cuasi-neutral tipo p})$$

Básicamente, el pequeño número de portadores minoritarios en cada zona, los aparta del efecto provocado por el campo eléctrico, facilitando el cálculo de la concentración de los mismos.

Para el caso de los huecos, la ecuación de continuidad es [2,8]:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_h}{dx} = -(U - G) \quad (1.14)$$

donde U es la tasa de recombinación neta por unidad de tiempo y volumen (diferencia entre la tasa de recombinación total y la tasa de generación en oscuridad debido al equilibrio térmico), y G es la tasa neta de generación de portadores por procesos externos como iluminación por radiación solar. En su forma más simple, la tasa de recombinación está dada por el cociente entre el exceso de concentración de huecos portadores minoritarios (Δp), y el tiempo de vida medio de estos portadores (τ_h), el cual puede considerarse constante al menos para pequeños apartamientos del equilibrio. Esta asunción es plenamente correcta debido a que $U=0$ en equilibrio. La constante de proporcionalidad $1/\tau_h$ debe determinarse a partir de un estudio de los mecanismos de recombinación [8,9].

En la oscuridad, donde $G = 0$, y al combinar las ecuaciones anteriores, resulta:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_h^2} \quad (1.15)$$

donde

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_h}$$

L_h tiene dimensiones de longitud y se conoce con el nombre de longitud de difusión (en este caso de huecos), dando una medida de la distancia promedio que recorren los portadores antes de recombinarse. Existen esencialmente tres mecanismos bien definidos de recombinación en semiconductores que pueden ocurrir paralelamente: recombinación radiativa (efectiva en semiconductores de gap directo), recombinación Auger y recombinación a través de trampas. Esta última es la predominante en silicio, mientras que la segunda adquiere relevancia cuando el material está fuertemente dopado.

Mediciones precisas de la longitud de difusión (o equivalentemente del tiempo de vida medio) son una importante herramienta para monitorear defectos en la red cristalina del semiconductor, causados por contaminación del material o por algún tratamiento térmico incorrecto [10]. Valores típicos para la longitud de difusión de una celda solar oscilan entre los 50 y 1000 μm . Este parámetro, como se comprobará posteriormente, es de fundamental importancia en el funcionamiento de cualquier dispositivo fotovoltaico.

Resolviendo la ecuación diferencial (1.15) aplicando las condiciones de contorno apropiadas, tenemos:

$$p_n(x) = p_{n0} + p_{n0} [\exp(qV/kT) - 1] \exp(-x/L_h) \quad (1.16)$$

$$n_p(x') = n_{p0} + n_{p0} [\exp(qV/kT) - 1] \exp(-x'/L_e) \quad (1.17)$$

Evidentemente, en las regiones cuasi-neutrales las concentraciones de portadores mayoritarios deben experimentar un pequeño cambio en sus correspondientes distribuciones, a fin de mantener la neutralidad de carga espacial. En la figura 1.6 a y b se grafica en escala semilogarítmica la distribución de los portadores bajo polarización directa e inversa respectivamente.

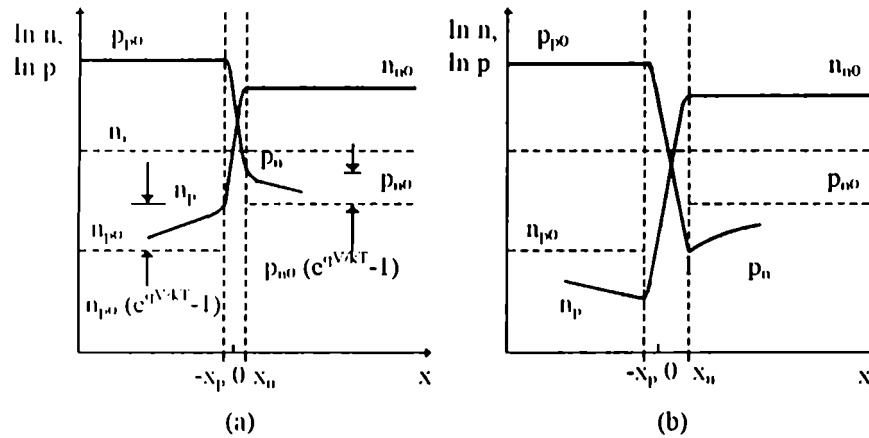


Figura 1.6. Distribución de portadores en (a) polarización directa y (b) polarización inversa.

Una vez calculadas las concentraciones de portadores, resulta inmediato el cálculo de las respectivas corrientes, utilizando las ecuaciones de difusión (1.13) para cada tipo de portador minoritario [2] (trazo continuo en la figura 1.7.b). Para hallar el flujo total de corriente en el diodo, es necesario conocer las contribuciones de electrones y de huecos en un mismo punto. Aplicando la ecuación de continuidad (1.14), la magnitud del cambio de corriente a través de la región de vaciamiento es:

$$\delta J_c = |\delta J_h| = q \int_{-W}^0 (U - G) dx \quad (1.18)$$

W es generalmente mucho menor que L_e y L_h , longitudes características de decaimiento de J_e y J_h . Esta aproximación permite considerar la integral anterior como nula, con lo cual ambas corrientes son esencialmente constantes a lo largo de la región de transición (claramente fuera de escala en la figura). La corriente total será entonces,

$$J_T = J_e|_{x=0} + J_h|_{x=0} = \left(\frac{q D_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{q D_h n_i^2}{L_h N_D} \right) (\exp(qV / kT) - 1) \quad (1.19)$$

Como J_T es constante con la posición, es ahora posible calcular las distribuciones de ambas corrientes en el dispositivo.

El resultado del análisis ha sido la derivación de la ley del diodo ideal:

$$J = J_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (1.20)$$

donde J_0 es la expresión dentro del primer paréntesis de la ecuación (1.19) y se denomina densidad de corriente de saturación del diodo (para obtener la corriente sólo basta multiplicar este valor por la sección del diodo).

Otra forma de llegar a la ecuación del diodo es la siguiente [7]. Cuando $V \neq 0$, el balance que existía entre las corrientes de electrones y huecos se rompe. Consideremos, por ejemplo, la corriente de huecos a través de la región de vaciamiento, que tendrá dos componentes:

- Una corriente del lado n al p, conocida como corriente de generación de huecos. La misma es debida a la excitación térmica de los electrones de valencia, se ve favorecida por el campo eléctrico y es insensible a la caída de potencial en la juntura.
- Una corriente del lado p al n, conocida como corriente de recombinación de huecos. La misma fluye por gradiente de concentración y es de sentido contrario al campo.

En contraste con la primera, la corriente de recombinación es fuertemente sensible al potencial aplicado V . Notando que a $V = 0$ ambas eran iguales, en términos de la densidad de corriente, resulta:

$$J_h^{rec} = J_h^{gen} e^{eV/kT} \quad (1.21)$$

La densidad de corriente total de huecos del lado p hacia el n será entonces:

$$J_h = J_h^{rec} - J_h^{gen} = J_h^{gen} (e^{eV/kT} - 1) \quad (1.22)$$

Aplicando el mismo análisis para los electrones, que fluyen en sentido contrario a los huecos y siendo los portadores de carga opuesta, la corriente total será:

$$J = (J_h^{gen} + J_e^{gen})(e^{eV/kT} - 1) \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) posee la forma altamente asimétrica característica de los rectificadores, como se observa en la figura 1.7.

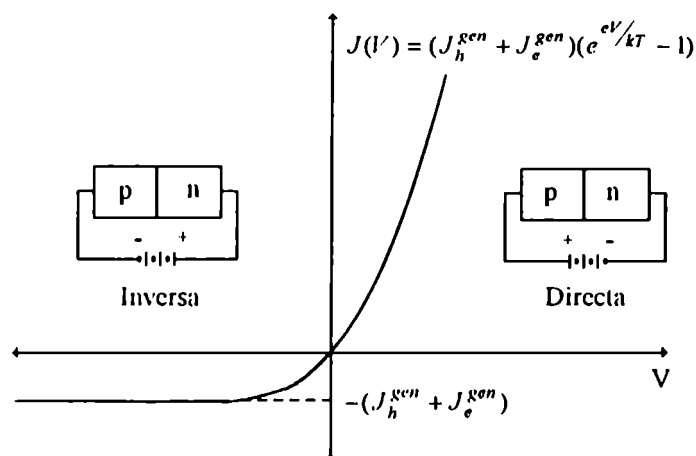


Figura 1.7. Densidad de corriente (J) vs voltaje aplicado (V) en una juntura p-n.

1.5 CARÁCTERÍSTICAS BAJO ILUMINACIÓN

Por simplicidad en el cálculo, se asumirá en este caso una situación idealizada donde la tasa de generación de pares electrón-hueco por iluminación, será considerada uniforme a lo largo del dispositivo. Esto corresponde a una situación física específica, donde la celda es iluminada con luz de alta longitud de onda y energía cercana al gap. En este caso simplificado las ecuaciones a resolver son muy similares a las vistas hasta aquí, con la salvedad de que ahora la tasa neta de generación (G) es una constante distinta de cero.

En el caso más general sin realizar aproximaciones, el término debido a la generación G viene dado por [11]:

$$G(x, \lambda) = \int_{\lambda} N_{ph}(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (1.24)$$

donde $N_{ph}(\lambda)$ es la densidad del flujo incidente de fotones para la longitud de onda λ y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción.

Aplicando las condiciones de contorno incluyendo el efecto de la generación en la zona de transición, e invirtiendo los signos de las corrientes a fin de trabajar en el primer cuadrante, la relación corriente-tensión resulta [7]:

$$I = I_{ph} - I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (1.25)$$

siendo

$$I_{ph} = qSG(I_e + W + I_h) \quad (1.26)$$

donde S es el área del dispositivo, y a I_{ph} se la conoce con el nombre de corriente fotogenerada. La misma surge del análisis de la corriente inversa del diodo bajo iluminación, debida a la generación de pares electrón-hueco en las distintas regiones del material, así como la corriente directa -segundo término en (1.25)- proviene de la recombinación de los mismos. Debido a que la suma de las longitudes de difusión es generalmente mucho mayor que la extensión de la región de vaciamiento, la corriente fotogenerada tendrá dependencia casi nula con la polarización.

Como se verá más adelante, un análisis más detallado del funcionamiento del dispositivo propone la inclusión de un término adicional que contemple los casos de alta inyección, donde el número de portadores minoritarios es comparable con el de los mayoritarios.

Cabe mencionar que en la determinación de la corriente de saturación del diodo, se asumió implícitamente que el diodo se extendía ilimitadamente hacia cada lado de la juntura. En la figura 1.8 se observan (fuera de escala) las dimensiones típicas de una celda solar elemental con juntura p-n.

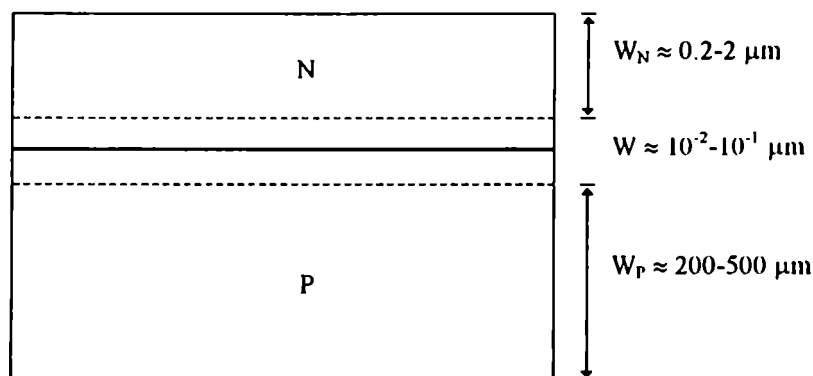


Figura 1.8. Dimensiones típicas de una celda solar básica con juntura p-n.

El hecho de que el dispositivo posea dimensiones finitas modifica el valor de la corriente de saturación, que dependerá de las velocidades de recombinación en las superficies expuestas. Estas superficies, así como las interfaces, representan severos defectos en la estructura del cristal, generando un gran número de estados permitidos dentro del gap y dando lugar a un importante mecanismo de recombinación. Una razón por la cual tiene gran utilidad el silicio en microelectrónica, es su habilidad para reducir la densidad de estos defectos a niveles mínimos a través del crecimiento de una capa de óxido pasivante. Dos casos límites resultan de interés: a) cuando la velocidad es muy alta (típicamente 10^6 - 10^7 cm/seg y correspondiente por ejemplo a una interfaz metal-semiconductor) el exceso de concentración de portadores minoritarios es nulo en la superficie, y b) cuando la velocidad es extremadamente pequeña (10^2 - 10^3 cm/seg típicos de superficies pasivadas) la corriente de portadores minoritarios en la superficie es despreciable. Este último caso es de vital importancia para reducir drásticamente la corriente de saturación, y así poder incrementar la tensión de circuito abierto del dispositivo.

1.6 PARÁMETROS DE SALIDA

Para caracterizar una celda solar, se utilizan normalmente tres parámetros: la corriente de cortocircuito (I_{sc}), la tensión de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de forma ($F.F.$), como puede observarse en la curva corriente-tensión de la figura 1.9.

Idealmente la corriente de cortocircuito es igual a la corriente fotogenerada. La tensión de circuito abierto puede calcularse a partir de igualar a cero la ecuación (1.25), obteniendo así:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (1.27)$$

La potencia de salida para cualquier punto de operación en el primer cuadrante es igual al área del correspondiente rectángulo (figura 1.9). Un punto en particular (V_{mp} , I_{mp}) de la curva maximizará esta potencia.

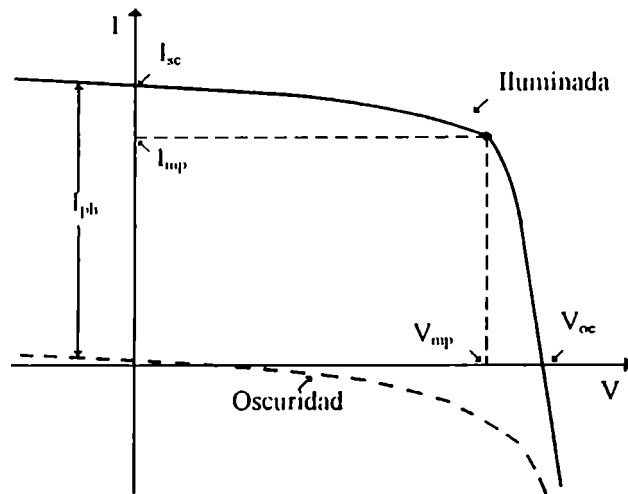


Figura 1.9. Propiedades terminales de un dispositivo p-n en oscuridad e iluminado.

El factor de forma es una medida de cuán "cuadrada" es la curva característica, y se define como:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.28)$$

Para encontrar V_{mp} , consideremos la potencia de salida del dispositivo [1]:

$$P = IV = [I_{ph} - I_0 (e^{eV/kT} - 1)] \cdot V \quad (1.29)$$

Tomando la derivada de esta expresión respecto de V e igualando a cero, nos queda una ecuación implícita para el voltaje que maximiza la potencia, la cual combinada con la expresión de la corriente permite calcular I_{mp} . La potencia máxima resulta:

$$P_{max} = I_{mp} V_{mp} = \frac{[eV_{mp}/kT] V_{mp} I_{sc}}{1 + (eV_{mp}/kT)} [1 + I_0/I_{sc}] \quad (1.30)$$

La potencia entrante al dispositivo es simplemente el producto del número total de fotones en el espectro solar (N_{ph}) por la energía media de cada uno de ellos (ϵ_{av}). Como la corriente de saturación es usualmente varios órdenes menor que la corriente de cortocircuito, podemos aproximar la eficiencia máxima del convertidor por:

$$\eta \approx \frac{[eV_{mp}/kT] V_{mp} I_{sc}}{[1 + (eV_{mp}/kT)] N_{ph} \epsilon_{av}} \quad (1.31)$$

1.7 LÍMITES EN LA EFICIENCIA

Se ha puntualizado anteriormente que tres parámetros caracterizan la performance de una celda solar. Como idealmente el factor de forma depende solamente de V_{oc} [2], sólo se analizarán los límites ideales de I_{sc} y de V_{oc} .

En condiciones ideales, cada fotón incidente sobre la celda con energía superior al gap da lugar a un electrón fluyendo en el circuito externo. En consecuencia, para hallar la corriente de cortocircuito máxima, debe conocerse el flujo de fotones a partir de la distribución de energía del espectro solar (dividiendo el contenido energético a una dada longitud de onda por la energía de un fotón). El máximo se calcula integrando estas distribuciones hasta la máxima longitud de onda para la cual pueden generarse pares electrón-hueco. En el caso del silicio, cuyo ancho de banda es de 1.12 eV, λ es 1.108 μm y la máxima I_{sc} correspondiente a AM1.5 es de aproximadamente 38 mA/cm².

Las limitaciones fundamentales en la tensión de circuito abierto de una celda solar no son tan simples de interpretar. Para maximizar V_{oc} se requiere que la corriente de saturación del diodo sea tan pequeña como fuera posible. Debido a la compleja expresión que toma ésta, el cálculo se lleva a cabo asignando valores apropiados a los parámetros intervinientes en el cálculo de I_0 . Para el silicio, esto da un máximo para V_{oc} de alrededor de 700mV, y un correspondiente factor de forma de 0.84.

Otro efecto que debe tenerse en cuenta al analizar el rendimiento de una celda es la temperatura. Mientras que la corriente de cortocircuito aumenta muy débilmente con la temperatura, la dependencia más fuerte de la tensión de circuito abierto, provoca que la potencia de salida de la celda disminuya alrededor de 0.5 % por grado centígrado [2].

1.8 PÉRDIDAS EN LA EFICIENCIA

Los dispositivos reales son significativamente menos eficientes que los límites analizados en la sección precedente, debido a varios mecanismos adicionales de pérdida.

Con respecto a la corriente de cortocircuito, existen tres clases de pérdidas, de naturaleza óptica:

- a) La relativamente alta reflectividad del silicio.
- b) La necesidad de lograr contactos eléctricos sobre la superficie de la región p y de la n. Al depositar un contacto en forma de grilla sobre la cara de la celda expuesta a la luz, se bloquea entre el 3 y el 15% de la radiación incidente.
- c) Finalmente, si el espesor de la celda no es lo suficientemente grande, parte de la luz con longitud de onda lo suficientemente alta, pasará de largo.

Otra fuente de pérdida en la corriente es la recombinación en volumen y en superficie. Los portadores generados lejos de la juntura tienen una probabilidad no despreciable de recombinarse antes de completar el camino desde el punto de generación hasta los terminales del dispositivo.

La recombinación mencionada es también el efecto que fundamentalmente limita la tensión de circuito abierto. Existen además para la tensión, pérdidas por recombinación a través de niveles de "trapping", mecanismo particularmente efectivo en las regiones de vaciamiento. En el análisis de la curva característica del diodo, este efecto no fue tenido en cuenta al considerar despreciable el ancho (W) de la zona de transición.

Este tipo de recombinación en la zona de vaciamiento, implica el agregado de un término adicional que contemple este efecto a la curva característica corriente-tensión del diodo en oscuridad. Otra manera equivalente de considerarlo es expresar la corriente del siguiente modo [8]:

$$I = I_0' (e^{qV/ AkT} - 1) \quad (1.32)$$

donde A se conoce con el nombre de factor de idealidad, valiendo 1 para corriente de difusión pura y 2 para corriente de recombinación pura (fuera y dentro de la región de transición, respectivamente). Cuando ambos términos son comparables, A oscilará entre los valores mencionados [4,5,7]. A elevados valores de corriente, A se aparta también de su valor ideal $A = 1$, debido este fenómeno a dos efectos: resistencia serie y alta inyección.

Las celdas solares poseen generalmente resistencias series y paralelas parásitas asociadas con ellas. Existen varios mecanismos físicos responsables de esto. La mayor contribución a la resistencia serie proviene de la resistencia del semiconductor constitutivo, de los contactos metálicos e interconexiones, y de la resistencia de contacto entre el metal y el semiconductor. La resistencia paralelo es causada por pérdidas a través de la juntura alrededor del borde de la celda, y en regiones no periféricas en presencia de defectos o impurezas extrañas en la zona de la juntura. Ambos tipos de resistencias parásitas provocan una reducción en el factor de forma (figura 1.10)

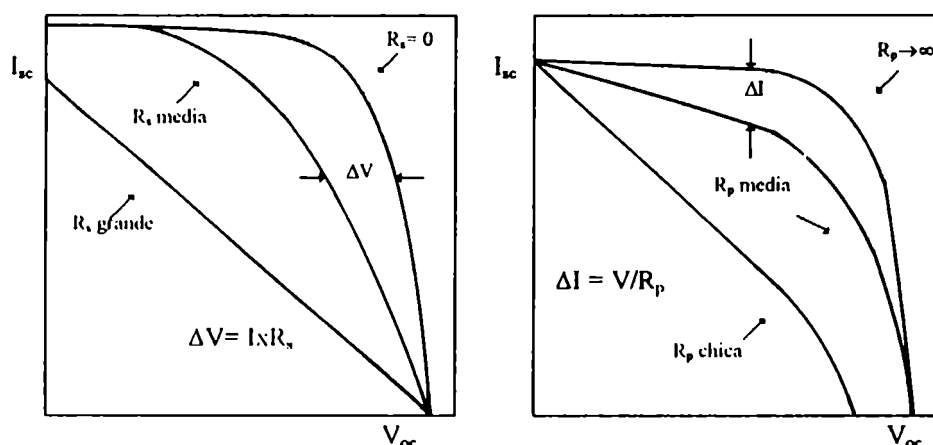


Figura 1.10. Efecto de las resistencias parásitas sobre la curva corriente-tensión característica de una celda solar: (a) Efecto de la resistencia serie R_s . (b) Efecto de la resistencia paralelo R_p .

Como la operación de un convertidor fotovoltaico comprende la acción microscópica previamente detallada, su funcionamiento se describe en términos de un dispositivo macroscópico que provea un resultado equivalente.

El circuito equivalente de una celda fotovoltaica puede esquematizarse entonces como en la figura 1.11 [1].

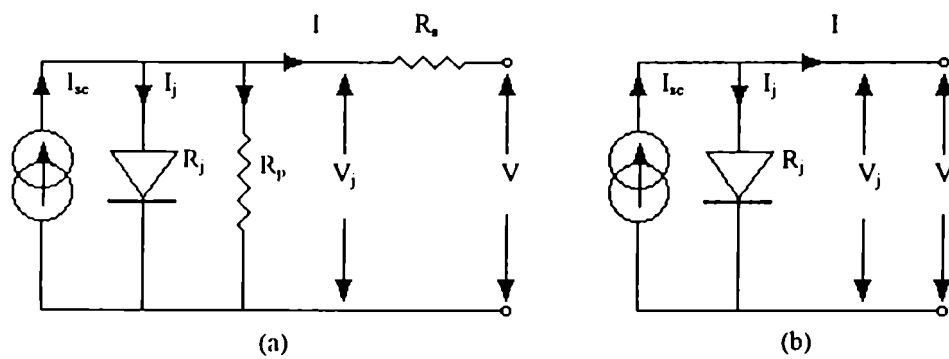


Figura 1.11. (a) Circuito equivalente de una celda fotovoltaica iluminada. (b) Circuito equivalente simplificado.

El circuito equivalente consiste de una fuente de corriente que provee una corriente I_{sc} a una red de impedancias, la cual incluye la impedancia no lineal de la juntura R_j , una resistencia serie intrínseca R_s , una resistencia paralela intrínseca R_p y una eventual resistencia de carga sobre la cual se mide la tensión. Cuando la juntura p-n es iluminada, la luz genera una corriente I que circula por la carga; la magnitud de esta corriente es la diferencia entre la corriente I_{ph} que circularía si la juntura fuese cortocircuitada, y la corriente I_j que circula a través de la juntura.

REFERENCIAS

1. S. Angrist, "Direct Energy Conversion", Allyn and Bacon Series (1976).
2. M.A.Green, "Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications", Prentice-Hall (1982).
3. K.W.Boer, Solar Energy, 19, 525 (1977).
4. S.J.Fonash, "Solar Cell Device Physics", Academic Press (1981).
5. S.M.Sze, "Semiconductor Devices - Physics and Technology", John Wiley and Sons (1985).
6. S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons (1981).
7. N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, "Solid State Physics", Holt, Rinehart and Winston (1976).
8. A.S.Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc. (1967).
9. M.A.Green, "Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice", Centre for Photovoltaic Devices and Systems (1995).
10. Lifetime Factors in Silicon, ASTM Special Technical Publication 712 (1979).
11. R.J.McPartland and A.G.Sabnis, Solid State Electronics, 23, 605 (1980).

CAPÍTULO 2

DISEÑO, ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS CONVENCIONALES

2.1 INTRODUCCIÓN

En términos generales, la tecnología standard para la fabricación de celdas solares puede ser dividida en las siguientes etapas [1]:

- Reducción de la arena a silicio grado metalúrgico.
- Purificación del silicio grado metalúrgico a silicio grado semiconductor.
- Conversión del silicio grado semiconductor a obleas de silicio cristalino.
- Procesamiento de las obleas de silicio cristalino y transformación en celdas solares.
- Encapsulamiento de las celdas solares en módulos (paneles).

El silicio, segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre, se extrae del dióxido de silicio, que es el mayor constituyente de la arena. Este material es reducido en grandes hornos por carbono y extraído con determinados gases para purificarlo. Este silicio grado metalúrgico posteriormente se purifica a grado semiconductor al convertirlo en un compuesto volátil, condensarlo y refinarlo por destilación fraccionada, en lo que se conoce como proceso Siemens [2].

Para la industria electrónica de semiconductores, el silicio no sólo debe ser puro, sino que debe hallarse en estado cristalino esencialmente sin defectos en su estructura. Las técnicas de crecimiento de mayor aplicación son la de zona flotante (FZ), mediante la cual se obtienen obleas de muy alta calidad, y la Czochralski [3], más difundida y mayormente utilizada para la elaboración de celdas comerciales. En este último método, el silicio es fundido en un crisol con trazas del dopante apropiado (por ejemplo boro para obtener un material tipo p), y usando una semilla cristalina con la orientación requerida, se extraen de la fundición largos lingotes cristalinos de hasta 8 pulgadas de diámetro y 2 metros de largo. Estos son luego cortados en delgadas obleas de algunas centenas de micrones, para que las celdas puedan absorber las longitudes de ondas necesarias de la radiación solar.

Una vez llevado a cabo el corte, las obleas son entonces atacadas para remover los daños del corte y luego limpiadas apropiadamente antes de someterlas al proceso de difusión. Al haber introducido durante el crecimiento una impureza tipo p, deben agregarse impurezas tipo n para lograr la juntura. El elemento más utilizado con tal propósito es el fósforo que, arrastrado por algún gas, se introduce en el silicio por difusión en un horno a alta temperatura. Normalmente se lleva a cabo un paso previo a la difusión, que consiste en el crecimiento de una máscara de óxido (que oficia de barrera) sobre la superficie, y la posterior apertura de una ventana para difundir el dopante

localizadamente. El fósforo se remueve posteriormente de las zonas no deseadas por métodos mecánicos o químicos [4], obteniendo así la estructura standard de la celda. Cabe mencionar también que en alguna etapa dependiendo del proceso implementado, se deposita, implanta o difunde una capa p (típicamente aluminio o boro) fuertemente dopada en la cara posterior para reducir la recombinación en la misma, mejorar el contacto óhmico entre metal y semiconductor, y en algunos casos neutralizar una de las caras donde se había dopado con fósforo.

Los contactos metálicos frontal (en forma de grilla) y posterior (generalmente completo) se depositan normalmente por evaporación en cámara de alto vacío. Un último tratamiento térmico mejora la adherencia del metal al sustrato y baja la resistencia de contacto, antes de proceder al engrosamiento de los contactos electrolíticamente a fin de minimizar la caída óhmica en los mismos y facilitar el soldado para la posterior elaboración de un panel. Como último paso en la elaboración, las celdas reciben una delgada capa antirreflectante depositada también por evaporación sobre su cara frontal. En algunos casos, esta última etapa no es necesaria ya que según el proceso de elaboración adoptado, puede crearse durante el mismo una capa de óxido pasivante que oficie de capa antirreflectante.

Las celdas solares requieren un posterior encapsulamiento, no sólo para protegerlas mecánicamente sino también para proveer aislamiento eléctrico, buena tolerancia a temperaturas extremas, y algún grado de protección química, entre otras razones. Una vez llevada a cabo esta etapa, las celdas se encuentran listas para confeccionar el panel, el cual debe ser diseñado cuidadosamente para minimizar las pérdidas por diferencias en las características eléctricas ("mismatch") de las celdas, por rotura de las mismas o por sombra parcial.

Este trabajo se centró exclusivamente en el diseño, la elaboración y la posterior caracterización de los dispositivos convencionales a partir de las obleas de silicio, lo cual no registraba antecedentes en el país debido a la casi inexistencia de actividades de investigación y desarrollo relacionadas con la tecnología fotovoltaica. En base a esto, los objetivos principales fueron poner a punto las técnicas correspondientes y alcanzar las eficiencias más altas, compatibles con el equipamiento y las condiciones del laboratorio.

Como paso previo a la fase experimental se llevó a cabo un análisis teórico sobre la influencia de algunos parámetros importantes sobre el comportamiento de las celdas, implementándose un método para optimizarlos a partir de curvas teóricas simuladas.

2.2 DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN

Como se ha puntualizado oportunamente, el diseño de una celda fotovoltaica debe tener en cuenta una serie de factores, relacionados especialmente con la recombinación (superficial y en volumen) de portadores minoritarios en cada zona y con las pérdidas de potencia por disipación óhmica. En este sentido y dado que la resistencia serie del dispositivo juega un papel importante en la determinación de la eficiencia de la celda, la grilla de contacto frontal, así como la concentración superficial de dopante y la profundidad de la juntura del emisor deben ser cuidadosamente seleccionadas. En particular, trabajos anteriores [5-7] han demostrado que el emisor de una celda solar con

emisor pasivado debe estar moderadamente (comparado con el límite de solubilidad del fósforo en silicio) dopado, con valores óptimos entre 10^{19} y 10^{20} átomos/cm³.

A partir de estas consideraciones, se desarrolló un método para determinar los valores óptimos de la profundidad de juntura, de la concentración superficial de dopante y del factor de transparencia de la grilla frontal (tanto del "bus" colector cuanto de los dedos metálicos), teniendo en cuenta, entre otros factores, las distintas contribuciones a la resistencia serie y la velocidad de recombinación de portadores minoritarios en superficie. El modelo presentado incluye en forma aproximada y dentro de un planteo cuasi-unidimensional las diferentes velocidades de recombinación superficial asociadas con una interfaz semiconductor-metal (fracción de superficie cubierta por la grilla) y con una superficie pasivada con óxido.

La utilización de los resultados teóricos obtenidos para la elaboración de celdas fotovoltaicas a nivel de laboratorio, así como la verificación experimental del método propuesto, requiere alcanzar un buen control de la difusión del dopante (típicamente fósforo) que forma la juntura y de la técnica de fotolitografía [8] utilizada para el depósito de la grilla de contacto metálica.

El método presentado utiliza el programa PC-1D de simulación unidimensional de dispositivos [9,10] para el cálculo de la curva I-V de la celda sin grilla de contacto, a partir de la cual se obtienen mediante un ajuste numérico los parámetros del circuito equivalente descriptos en la figura 1.1. El proceso de optimización, que introduce los efectos relacionados con la grilla, tiene en cuenta la influencia del factor de transparencia de la misma sobre la corriente de saturación del diodo, incluyendo dos velocidades de recombinación superficiales diferentes, correspondientes a las zonas del semiconductor sin y con contactos metálicos (zonas pasivada y no pasivada, respectivamente).

Se considera además en el método utilizado que la corriente que circula a través de la celda es la superposición de las corrientes fotogenerada y de saturación [11,12]:

$$J = J_{ph}F - J_d(V_j), \quad (2.1)$$

donde V_j es la tensión en la juntura ($V_j = V + J r_s$), J_{ph} es la corriente fotogenerada, F es el factor de transparencia (fracción de la superficie no cubierta por la grilla metálica), y r_s es la resistencia serie intrínseca (en Ωcm^2). J_{ph} , J_d y r_s dependen de la profundidad de juntura y de los factores de transparencia del bus metálico colector de corriente, F_b , y de los dedos, F_d ($F = F_b * F_d$). Con respecto a la profundidad de juntura, se establece un parámetro adimensional β , definido como el cociente entre la profundidad real y una de referencia.

Se define la eficiencia del dispositivo como:

$$\Gamma = \frac{JV}{P_i} \rightarrow \Gamma = \Gamma(F_b, F_d, V_j, \beta), \quad (2.2)$$

donde P_i es la potencia de la radiación solar incidente por unidad de área. Esta eficiencia puede ser evaluada en función de cuatro variables independientes (V_j , F_b , F_d y β). Para

optimizar la eficiencia con respecto a cada variable, se deriva la expresión que tiene la eficiencia con respecto a cada una de ellas y se iguala a cero [13].

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial V_j} = 0 \Rightarrow V_j = \left[2r_s + \left(\frac{\partial J_d}{\partial V_j} \right)^{-1} \right] [J_{ph} I' - J_d] \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial I'_b} = 0 \Rightarrow I'_b = \left(\frac{\partial J_d}{\partial V_j} \right)^{-1} \frac{\partial J}{\partial I'_d} \frac{\partial r_s}{\partial I'_d} J_{ph} + \frac{J_d}{J_{ph}} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial I'_d} = 0 \Rightarrow I'_d = \left(\frac{\partial J_d}{\partial V_j} \right)^{-1} \frac{\partial J}{\partial I'_b} \frac{\partial r_s}{\partial I'_b} J_{ph} + \frac{J_d}{J_{ph}} \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \beta} = 0 \Rightarrow (V_j - 2r_s J) \frac{\partial J}{\partial \beta} = J^2 \frac{\partial r_s}{\partial \beta} \quad (2.6)$$

Se consideran además dos valores típicos de velocidad de recombinación superficial para caracterizar la superficie pasivada ($S=10^3$ cm/s) y la cubierta por metal ($S=5 \times 10^6$ cm/s). En consecuencia:

$$J_d(V_j) = [I' J_{0p} + (1 - I') J_{0n}] (e^{V_j/r} - 1) + \frac{V_j}{r_p}, \quad (2.7)$$

donde J_{0p} y J_{0n} son las corrientes de saturación del diodo para las superficies pasivada y no pasivada, respectivamente, en tanto r_p representa la resistencia paralelo.

De la misma manera, se considera a la corriente fotogenerada (J_{ph}) como una combinación de ambas zonas:

$$J_{ph} = I' J_{php} + (1 - I') J_{phn} \quad (8)$$

El programa de simulación PC-1D se utilizó para obtener los pares corriente-tensión de la curva característica de la celda bajo iluminación. A partir de estos valores, mediante un programa de ajuste apropiado, se obtuvieron las corrientes de saturación y fotogenerada para diferentes profundidades de juntura y para distintas concentraciones superficiales de dopante, efectuando el ajuste para diferentes resistividades de base.

A fin de obtener una expresión analítica que permita optimizar simultáneamente la grilla de contacto y el emisor, se propuso un modelo sencillo para poder describir el comportamiento de dichas corrientes en función de β .

$$J_{ph} = A * \beta^2 + B * \beta + C \quad (2.9)$$

$$J_0 = a * \beta + \frac{a}{\beta} + c \quad (2.10)$$

Como se había señalado en la sección 1.5, la densidad de corriente de saturación J_0 estaba asociada a la recombinación de portadores minoritarios cuando el dispositivo es iluminado. A partir de esto, se llevó a cabo el ajuste de modo que el mismo tuviese en cuenta el cambio en la recombinación cuando se modifica la profundidad de juntura del emisor. Los dos primeros términos de la corriente de saturación en (2.10) corresponden, respectivamente, a las contribuciones debidas a la recombinación en volumen del emisor (proporcional a β) y a la recombinación en superficie (inversamente proporcional a la distancia de la superficie a la juntura), en tanto que c corresponde a la corriente asociada a la base. La dependencia cuadrática de J_{ph} con β se debió simplemente a que permitió un ajuste satisfactorio, el cual se llevó a cabo para las dos velocidades de recombinación superficial consideradas.

La resistencia serie de la celda recibe contribuciones de la base, del emisor y de los contactos metálicos, y en consecuencia puede ser caracterizada por la siguiente expresión [13]:

$$r_s = r_B + \frac{r_c}{(1 - F_d)} + \frac{r_b}{(1 - F_b)} + \frac{r_e}{(1 - F_d)^2} \quad (2.11)$$

Como la eficiencia del dispositivo depende fuertemente de la grilla de contacto utilizada, se calculó la resistencia serie analizando las pérdidas de potencia en la celda unidad (fracción mínima de la celda que permite reproducir el comportamiento del conjunto por razones de simetría) y para cada tipo de contribución. Este procedimiento se llevó a cabo para distintas celdas con diferentes grillas metálicas y se escogió aquella que menor resistencia introducía (figura 2.1).

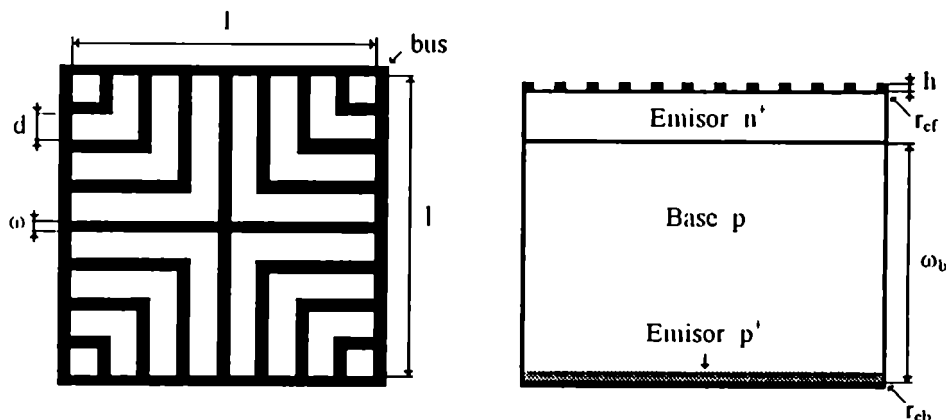


Figura 2.1. Modelo de celda solar con la grilla de contacto analizada.

Para una celda como la descrita en la figura, r_b , r_c , r_B y r_d toman las siguientes expresiones [13]:

$$\begin{aligned}
r_b &= r_{cb} + \rho_b \omega_b \\
r_c &= r_{cf} + \frac{\rho_m A}{24h} \\
r_H &= \frac{\rho_m A}{12H} \\
r_e &= \frac{r_{ee} \omega^2}{12} = \frac{r_{ee}^0 \omega^2}{12\beta}
\end{aligned}
\tag{2.12}$$

donde, r_{cb} y r_{cf} son las resistencias de contacto específicas de los contactos posterior y frontal, y depende fuertemente de las características del emisor p^+ (si es que la celda analizada lo posee) y del emisor n^+ ; ω , h , y d son el ancho, la altura y la distancia entre dedos de la grilla, H es la altura del bus colector, que puede ser diferente a la de los dedos; ρ_b , r_{ee} y ρ_m son las resistividades de base, emisor y metal; y ω_b es el espesor de la base.

La última de las ecuaciones (2.8), establece una simple relación entre la resistencia de capa r_{ee} (definida como la resistencia de una lámina de ancho y longitud unidad, medida en Ω l, o simplemente en Ω) para una dada profundidad de juntura, y la correspondiente r_{ee}^0 para una profundidad de referencia. Cabe consignar que en este modelo cuasi-unidimensional, se considera que la densidad de corriente J es uniforme sobre toda el área de la celda, y que al llegar al emisor su dirección es paralela a la superficie hasta alcanzar los dedos metálicos [11].

Se ingresaron en el programa de simulación (PC-1D) los parámetros de entrada más semejantes a aquellos correspondientes a las obleas con las que se iba a trabajar, a fin de poder aplicar el modelo a las celdas elaboradas, y comparar los resultados teóricos con los experimentales. Se consideraron celdas con estructura n^+pp^+ , con un espesor de 450 μm y una superficie de 4 cm^2 , e introduciendo además un perfil Gaussiano para el emisor n^+ . Este análisis se llevó a cabo para obleas tipo p con dos valores de resistividad de base distintas (1 Ωcm y 8 Ωcm), y se asumió en principio una longitud de difusión de portadores minoritarios de 250 μm , consistente con algunas estimaciones previas de este parámetro. Se asumió además una reflexión de la cara frontal de 13,6% para un espectro normal directo AM 1.5, consistente con la capa de óxido pasivante crecida en el laboratorio (ver sección 2.3.6) que oficia de antirreflectante, y una temperatura de operación de 300 K.

El proceso de optimización fue llevado a cabo para celdas con una grilla de contacto como la de la figura 2.1, la cual poseía la misma geometría que las elaboradas experimentalmente, considerando dos anchos distintos para los dedos metálicos de 50 y 100 μm , y un espesor de 5 μm , típico valor obtenido tras el engrosamiento en el baño electrolítico.

En el proceso de optimización sólo se consideró el área activa de la celda (superficie cuadrada estrictamente interior al bus colector) debido a que experimentalmente, en la mayoría de los casos, se depositó el bus sobre la capa de óxido, la cual no forma parte del área efectiva al officar de marco para la ventana. Por esta razón, se optó por dejar de lado la optimización del mismo, y solamente se estudió el comportamiento del dispositivo respecto de los otros tres parámetros.

Se analizó la influencia de la concentración superficial del dopante y de la profundidad de juntura del emisor sobre la eficiencia del dispositivo. En las figuras 2.2 y 2.3 se grafican la eficiencia, con el factor de transparencia optimizado y con el mismo parámetro fijo (alternativa mucho más sencilla desde el punto de vista experimental), junto con la resistencia de capa correspondiente, en función de la profundidad de juntura, para dos dopajes superficiales diferentes, y un ancho para los dedos metálicos de 50 μm .

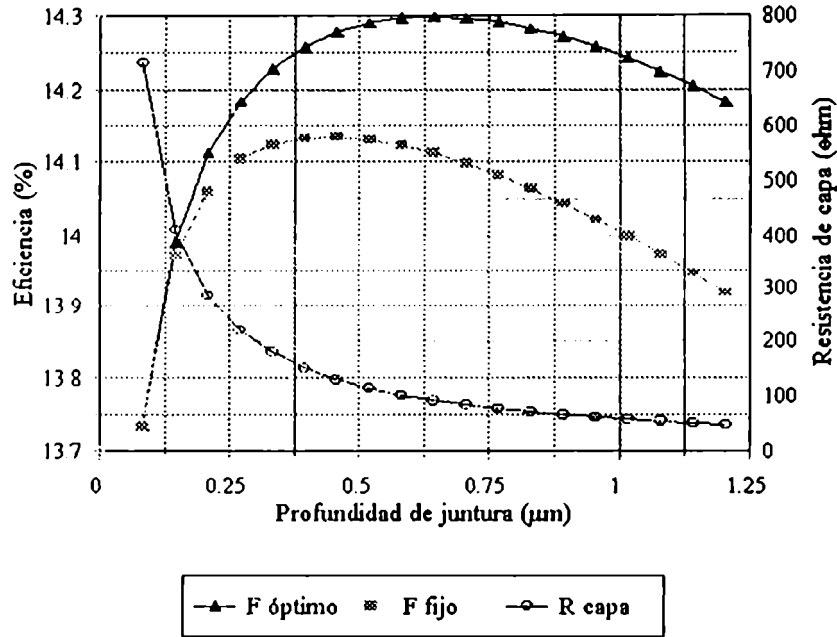


Figura 2.2. Eficiencia (con el F optimizado y con $F = 0,95$) y resistencia de capa vs. profundidad de juntura para una celda de $1\Omega\text{cm}$ con una concentración de dopante $3 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^3$.

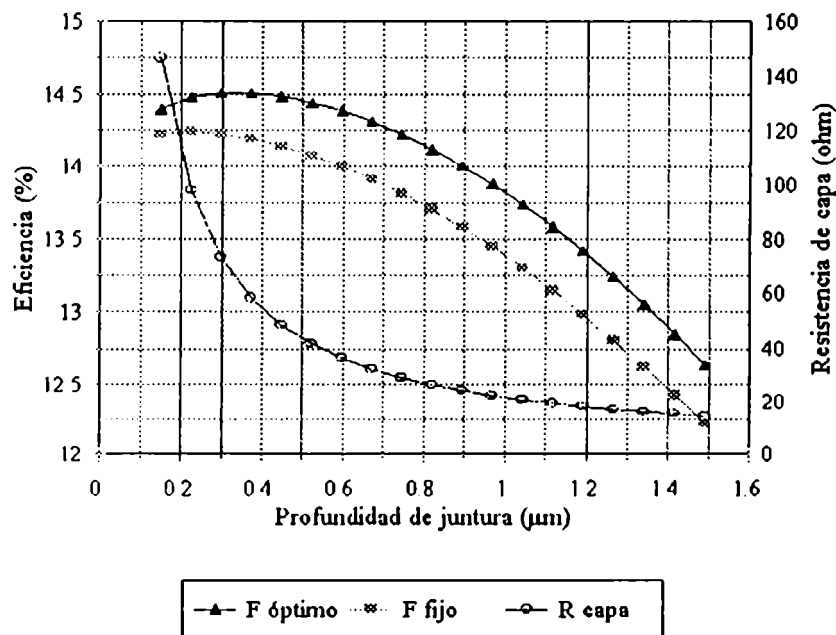


Figura 2.3. Eficiencia (con el F optimizado y con $F = 0,95$) y resistencia de capa vs. profundidad de juntura para una celda de $1\Omega\text{cm}$ con una concentración de dopante $1 \times 10^{20} \text{ átomos/cm}^3$.

A modo de comparación, se llevaron a cabo simultáneamente corridas en el programa de simulación con celdas de iguales características a las analizadas pero con longitudes de difusión de $80\ \mu\text{m}$ (correspondiente a una celda CZ de muy baja calidad) y de $500\ \mu\text{m}$ (valor fácilmente alcanzable con obleas crecidas mediante la técnica de zona flotante) [14], y posteriormente se aplicó nuevamente el método de optimización para las mismas. En la figura 2.4 se observa claramente la importancia de este parámetro en el funcionamiento del dispositivo.

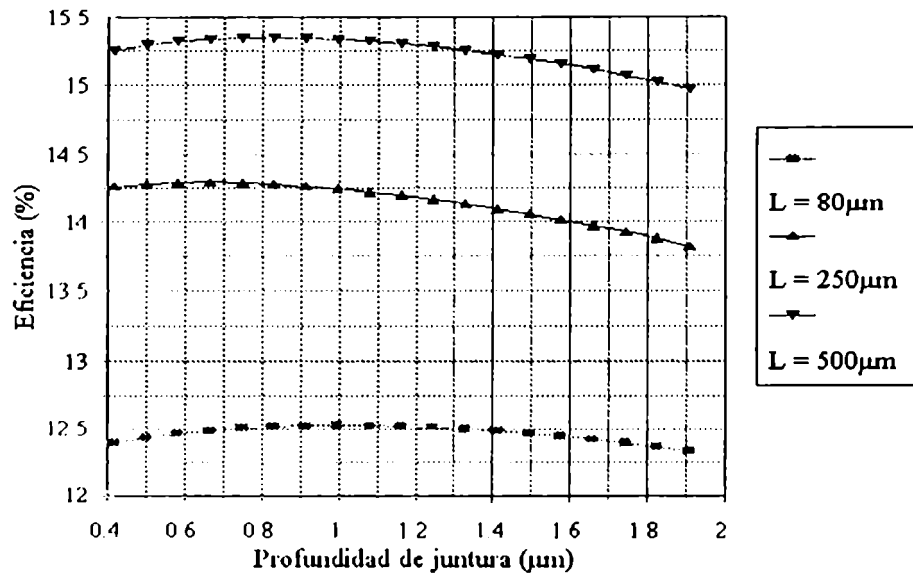


Figura 2.4. Eficiencia vs profundidad de junta para una concentración de dopante de $3 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ y tres longitudes de difusión distintas.

Una vez estudiada la variación de la eficiencia con la profundidad de junta, se utilizó el programa de optimización para hallar la eficiencia máxima y la profundidad de junta óptima para cada dopaje de emisor. En la figura 2.5 se grafican los valores de eficiencia en función de la concentración, considerando en este caso grillas con dos anchos distintos para los dedos metálicos.

A partir de la figura 2.5, se observa que el valor máximo alcanzado por la eficiencia es de aproximadamente 14.6%, correspondiendo a una concentración de dopante de alrededor de $6-7 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$, y utilizando la grilla metálica con dedos más delgados. Pero la conclusión importante desde el punto de vista de diseño del dispositivo es que la performance de la celda es poco sensible, dentro de un extenso rango de concentración superficial del dopante, a variaciones de este parámetro, lo que permite trabajar en una amplia zona sin reducir apreciablemente la eficiencia del dispositivo.

El comportamiento de la celda tampoco muestra diferencias sustanciales en su rendimiento, al analizarlo con el factor de transparencia optimizado y con el mismo parámetro fijo (figura 2.2 y 2.3).

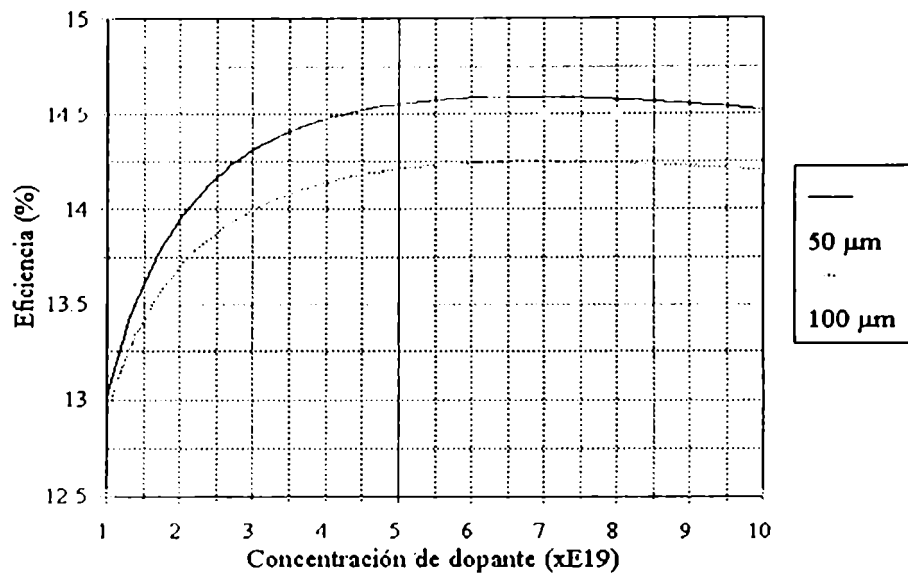


Figura 2.5. Eficiencia vs concentración superficial de dopante (en $\text{át}/\text{cm}^3$ o simplemente cm^{-3}) para celdas con dedos metálicos de 50 y 100 μm .

A fin de establecer una comparación entre algunas características de las celdas elaboradas experimentalmente y los resultados que arrojó la optimización, podemos decir que la resistencia de capa de las celdas elaboradas de acuerdo a la bibliografía consultada [15-18] oscilaba en el rango de 40-50 Ω/\square , siendo consistentes estas cifras con valores cercanos al máximo de eficiencia, como se observa en la figura 2.3.

En cuanto a la concentración superficial de dopante, se construyeron celdas con dopajes relativamente altos ($\approx 10^{20} \text{cm}^{-3}$). Los mismos eran algo superiores a los que corresponden al máximo pero plenamente compatibles con un alto valor de eficiencia (figura 2.5), y mejoraban la posibilidad de lograr un buen contacto óhmico [19]. También en base a los resultados surgidos de la optimización, se optó por elaborar grillas con F fijo (0,95) con dedos metálicos de 50 μm . El trabajar con un F fijo resultaba mucho más sencillo que adaptar cada grilla a las características de cada emisor y no reducía sensiblemente la eficiencia. El espesor de 50 μm analizado para los dedos de la grilla posibilitaba un mayor rendimiento que los más gruesos, no pudiéndose elaborar grillas con dedos metálicos más delgados por razones de equipamiento.

2.3 ELABORACIÓN DE CELDAS DE SILICIO MONOCRISTALINO

2.3.1 Características de las obleas utilizadas

Como se señaló anteriormente, el proceso de fabricación se centró exclusivamente en el procesamiento del silicio, ya cortado en forma de obleas, y su transformación en celdas de tipo convencional y con estructura n'pp'. Como material de partida para la

elaboración de los dispositivos, se utilizaron obleas de silicio tipo p, dopadas con boro y crecidas con la técnica Czochralski (CZ) [3], de tres orígenes diferentes:

- A partir de un lingote crecido en el laboratorio de tres pulgadas de diámetro, y con una resistividad de aproximadamente 5 Ωcm .
- Comerciales adquiridas a la empresa italiana MEMC Electronic Materials de cuatro pulgadas de diámetro, y con tres rangos de resistividad distintos: 0,72-1,08 Ωcm , 4,5-6,0 Ωcm y 6,8-9,2 Ωcm .
- Comerciales adquiridas a la empresa brasileña Heliodinámica, con dos rangos de resistividad: 4-6 Ωcm y 7-12 Ωcm .

Debido a que trabajar con muestras más pequeñas resultaba, entre otras ventajas, más práctico y manejable, se procedió al corte de las obleas en cuadrados de 2.5 cm de lado, utilizando lápiz de diamante. Las mismas fueron posteriormente sometidas a una rigurosa limpieza a fin de eliminar daños e impurezas producidos durante el corte, y suciedad proveniente del manipuleo.

2.3.2 Limpieza y preparación de las obleas

La limpieza efectuada a las obleas se llevó a cabo en varias etapas, y consta esencialmente de los pasos descritos a continuación [20]:

a) Limpieza simple: Esta primera limpieza se basa en una serie de enjuagues con solventes como tricloroetileno (CHClCCl_2), acetona (CH_3COCH_3), eventualmente alcohol isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) y finalmente agua deionizada de alta pureza y resistividad. Su objeto era la remoción de impurezas producidas en el corte, y la eliminación de grasas o lubricantes provenientes del manipuleo. Una vez finalizada la misma, se realizó un tratamiento en dos etapas, oxidante y acomplejante, con soluciones de peróxido de hidrógeno.

b) Limpieza MOS orgánica: Está formada por una mezcla alcalina de relativamente alto pH (H_2O , H_2O_2 , NH_4OH ; 5:1:1 en volumen, conocida como SC-1), la cual actúa removiendo sustancias orgánicas por oxidación interrumpida y disolviendo metales como Cu y Zn.

c) Limpieza MOS inorgánica: Consiste en una mezcla ácida de bajo pH (H_2O , H_2O_2 , HCl , 8:1:1, SC-2) que elimina iones básicos y metales contaminantes no removidos en la limpieza anterior.

Ambos tratamientos se llevaron a cabo por inmersión de las muestras en cada una de las soluciones durante aproximadamente 10 minutos a 75-80°C. Mayores temperaturas no son recomendables porque pueden provocar una excesiva descomposición térmica del peróxido de hidrógeno. Inmersiones posteriores a cada limpieza en soluciones de HF son beneficiosas si se dispone del reactivo extremadamente puro, ultrafiltrado y libre de partículas.

d) Pulido químico: La preparación de las obleas culminaba con una mezcla no diluida de ácidos (HF, HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 ; 6:30:15:10 en volumen) a temperatura ambiente

y por espacio de 10 minutos [4]. La velocidad de este ataque es de $4 \mu\text{m}/\text{min}$ y su finalidad era remover el óxido que se haya depositado en la superficie y eliminar posibles daños mecánicos.

Los últimos pasos de la preparación son un enjuague intensivo en agua deionizada en cascada de muy alta resistividad (típicamente, mayor que $10\text{M}\Omega\text{cm}$), usualmente a temperatura ambiente, y un posterior secado a pistola con nitrógeno seco. Ambos procesos son extremadamente críticos debido a que las obleas limpias se recontaminan muy fácilmente si no son procesadas correctamente.

2.3.3 Oxidación

La elaboración de la juntura frontal de la celda genera, en caso de que no se interponga ninguna barrera, una zona fuertemente dopada en los bordes de la misma, dando lugar a la aparición de una resistencia paralela que deteriora las características eléctricas del dispositivo. El dopaje en los bordes puede eliminarse por métodos mecánicos (por ejemplo corte) o químicos.

Una alternativa más conveniente, de amplio uso en la industria electrónica, consiste en crecer térmicamente dióxido de silicio sobre la superficie de la oblea, actuando como barrera para la difusión de fósforo. Esto se debe a que la baja difusividad de P en SiO_2 (de 3 a 6 órdenes de magnitud menor que en Si, a 1100°C) permite su utilización como máscara.

La figura 2.6 muestra el espesor de óxido requerido en una difusión de P para enmascarar al Si en función del tiempo de duración del proceso, y para distintas temperaturas del mismo [8].

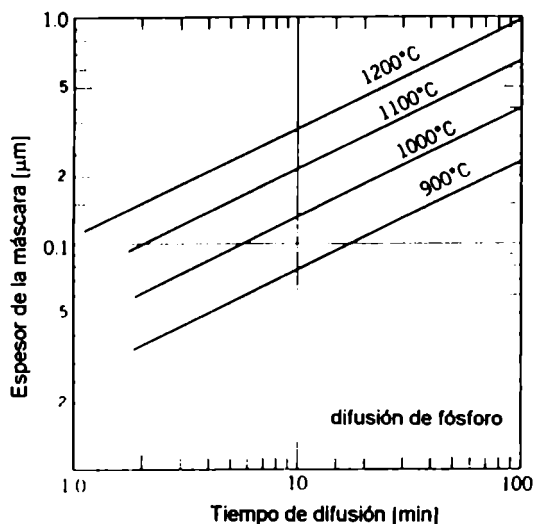


Figura 2.6. Espesor de SiO_2 requerido para enmascarar la difusión de P en Si.

El crecimiento del óxido puede efectuarse mediante distintas técnicas -oxidación térmica (húmeda o seca), electroquímica o con plasma-, cada una de las cuales dan óxidos de distintas características [8]. En el presente trabajo se utilizó la técnica de

oxidación húmeda, porque presentaba la ventaja de requerir menores temperaturas y tiempos para lograr el mismo espesor de óxido.

Para efectuar la oxidación, las obleas perfectamente limpias fueron ingresadas al horno a aproximadamente 800°C, y con una rampa de calentamiento se lleva al mismo a la temperatura requerida y en ambiente de N₂. Una vez logrado esto, se comenzó el burbujeo de N₂ (1000 cm³/min) sobre agua prácticamente en ebullición durante el tiempo necesario para alcanzar el espesor de óxido que se pretende. El último paso consistió en una rampa de enfriamiento hasta 800°C. De esta manera se crecieron óxidos con espesores entre 0,3-0,4 μm, lo que resulta suficiente para actuar como barrera en la difusión.

Una vez extraídas las obleas del horno con la capa de óxido necesaria, se abre una ventana en la misma mediante la técnica de fotolitografía, seguida de un ataque con HF, el cual remueve el óxido posibilitando la posterior difusión del dopante en la zona que fue atacada.

2.3.4 Técnica fotolitográfica para la apertura de ventanas

La secuencia detallada de todos los pasos necesarios en la apertura de una ventana en la capa de óxido utilizada como máscara, se observa en el diagrama de flujo de la figura 2.7 [8,21].

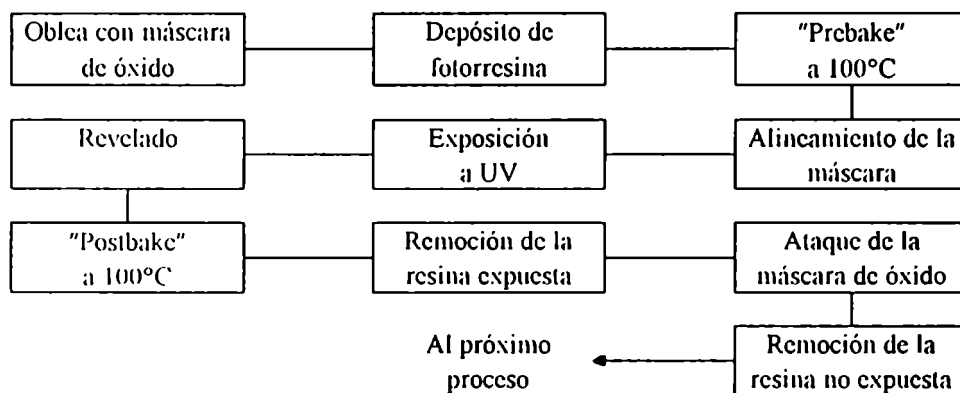


Figura 2.7. Diagrama de flujo en la apertura de ventanas en la máscara de óxido.

El proceso de fotolitografía comienza con el depósito de una capa de fotorresina sobre la superficie de las obleas (figura 2.8.b). La misma debe ser delgada, altamente adherente, uniforme y completamente libre de polvo o microagujeros [8]. En este caso se utilizó fotorresina positiva, la cual se degrada y ablanda al ser expuesta a la luz ultravioleta (a diferencia de la negativa que se endurece al ser irradiada).

El proceso se llevó a cabo centrifugando las obleas a alta velocidad tras depositar una pequeña cantidad de fotorresina prefiltrada sobre las mismas. Las muestras fueron colocadas de a una por vez en un *spinner* que gira a 4400 rpm, obteniendo de este modo películas de alrededor de 1 μm de espesor. Es necesario que el aparato alcance rápidamente su velocidad máxima para lograr un depósito uniforme de la fotorresina,

cuya viscosidad debe controlarse rutinariamente para obtener resultados satisfactorios. Aunque deben mantenerse condiciones extremas de limpieza durante todo el proceso, la etapa de depósito es la más crítica desde el punto de vista de la contaminación con polvo. Esto se debe a la succión de aire que provoca el centrifugado y al estado pegajoso de la fotorresina en ese momento.

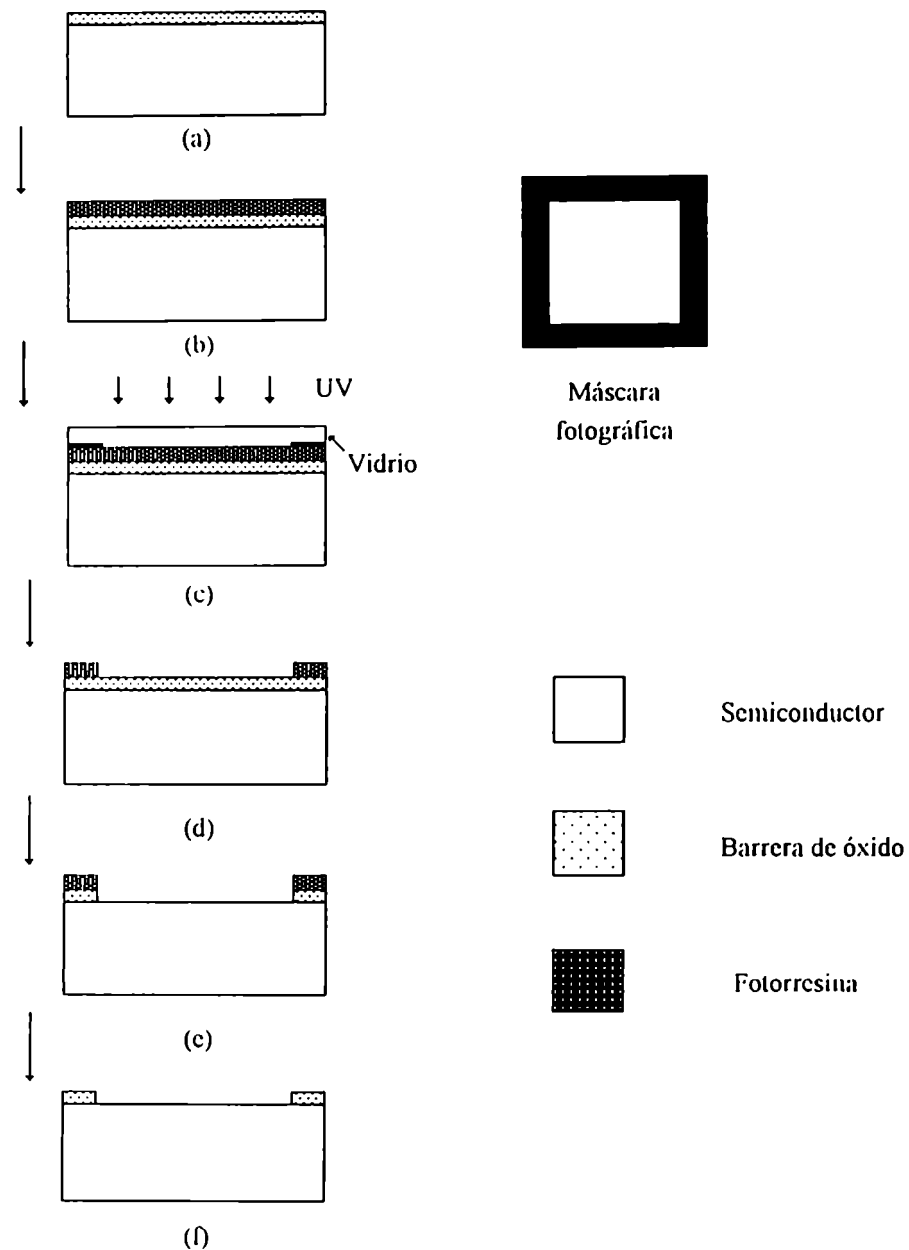


Figura 2.8. Pasos en la apertura de una ventana en la capa de óxido por fotolitografía.

Tras el depósito, las obleas fueron calentadas (*prebake*) a aproximadamente 100°C durante 30 minutos (este tiempo de secado es particularmente crítico cuando se trabaja con fotorresina positiva) para eliminar los restos de solvente de la fotorresina y mejorar la adherencia.

Una vez finalizada esta etapa se colocaron las máscaras a utilizar en el iluminador y se ubicaron las obleas sobre las mismas. Las máscaras usadas para la apertura de

ventanas son negativos fotográficos con un cuadrado en el centro de alrededor de 2cm de lado tal que permite la exposición de la película en esa zona. Las obleas fueron entonces expuestas a luz ultravioleta durante 80-90 minutos (dadas las características de la fuente UV) y luego retiradas del iluminador para proceder al revelado (figura 2.8.c).

Cada oblea recibió en esta etapa un enjuague de 90 segundos en el revelador apropiado, especificado por el fabricante de la resina. El revelador disuelve la fotorresina expuesta a la luz sin afectar las regiones no expuestas (figura 2.8.d). Luego se aplicó un corto calentamiento de 30 minutos a 100°C (*postbake*) para endurecer la fotorresina que no fue revelada.

Seguidamente se sometieron las obleas a un ataque químico localizado con *HF* tamponado [8] (170ml de H_2O , 28ml de *HF* y 113mg de NH_4F) que disuelve las partes no cubiertas por la resina, es decir remueve el óxido de las mismas, posibilitando la apertura de una ventana en las obleas, como se observa en la figura 2.8.e. El secado anterior a esta etapa es de fundamental importancia para lograr que la fotorresina soporte este ataque ácido.

El último paso consistió en la remoción de la fotorresina no expuesta, lo cual se logra con sucesivos enjuagues en acetona y luego en agua deionizada. Las muestras fueron finalmente sometidas a una corta limpieza orgánica para asegurarse de que no queden restos de resina sobre las mismas, encontrándose ya listas para el proceso de difusión.

2.3.5 Difusión y generación de la junturas

El dopaje y la profundidad del emisor frontal influyen en forma importante sobre el funcionamiento de la celda. En particular, determinan parcialmente la respuesta espectral y la resistencia serie-consecuentemente las pérdidas óhmicas-del dispositivo.

Se llevaron a cabo dos métodos diferentes de generación de la juntura de acuerdo a la bibliografía consultada [15-18,22-25] y a la vez consistente con los resultados de la optimización efectuada teóricamente. En ambos casos, el proceso de fabricación es simple, usa equipamiento convencional y es capaz de producir celdas solares de alta eficiencia.

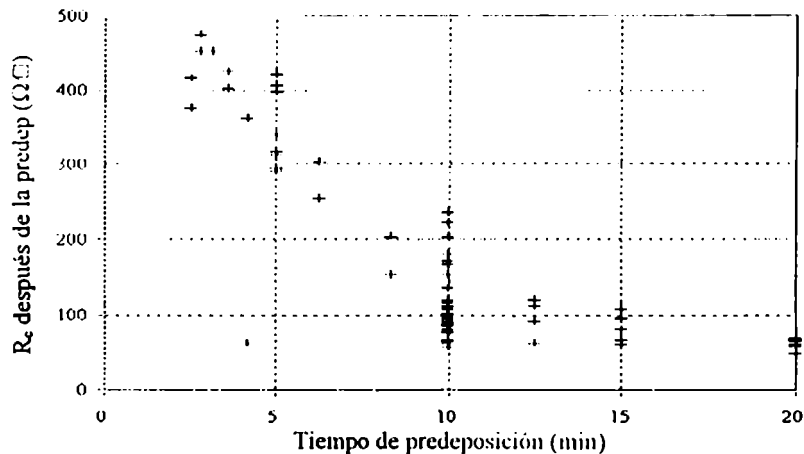
Se realizaron en cada procesos numerosas experiencias, a fin de chequear la repetibilidad del proceso de difusión utilizado y de analizar la correlación entre los parámetros del mismo (en especial, el tiempo de burbujeo) y las características de la zona obtenida.

Cabe mencionar que de tanto en tanto, como paso previo a los proceso de difusión o de oxidación (efectuados en distintas bocas del horno), se realizaba una intensiva limpieza del horno con tricloroetano (TCA) [26,27]. El HCl de muy alta pureza formado por oxidación del TCA es muy utilizado para pasivación de óxidos y para limpieza de hornos en el procesamiento de obleas de silicio, debido a que reduce considerablemente las fallas de apilamiento, la contaminación con metales pesados y la cantidad de sodio móvil presente en el horno.

Método I: Proceso de difusión en dos etapas

El proceso utilizado [15,28] es básicamente una difusión en dos etapas consistiendo en una predeposición del dopante seguida por una redistribución durante un tiempo relativamente largo a mayor temperatura. Esto da por resultado, con la evaporación de una capa de aluminio entre ambos pasos sobre una de las caras, un dispositivo n^+pp^+ con una juntura frontal relativamente profunda superior a $1\mu\text{m}$.

Se realizaron numerosas experiencias de predeposición con diversos tiempos de burbujeo t de la fuente entre 2 y 20 minutos. Ello permitió determinar la importancia de la saturación del horno con P a fin de lograr una buena repetibilidad y homogeneidad en las características de la zona n^+ , y hallar además la correlación entre el tiempo de burbujeo de la fuente y la resistencia de capa alcanzada. La caracterización de las obleas difundidas se realizó mediante la medición de la resistencia de capa utilizando la técnica de 4-puntas [29,30].



- Una vez retiradas del horno, las obleas fueron sometidas a una evaporación, en cámara de alto vacío, de una capa de Al de alrededor de $1\mu m$ de espesor sobre una de las caras. Esto se llevó a cabo por calentamiento del metal en un filamento de tungsteno cuya temperatura se controlaba con un variac, y con una limpieza previa de la superficie de silicio por bombardeo iónico.
- Redistribución ("drive-in") simultánea del P en la cara frontal y del Al en la posterior, en ambiente de N_2 y con un flujo de $7l/min$, durante tiempos típicos de 1 a 3 horas a $1050^\circ C$, de acuerdo con la profundidad de junta requerida. El ingreso y la extracción de las muestras al horno en esta etapa se efectúa igual que en la predeposición. Dado que el Al posee un coeficiente de difusión en Si mucho mayor que el P , esta redistribución elimina la junta pn^+ de la cara posterior generando una pp^+ , lo cual entre otras cosas disminuye la recombinación en la parte posterior de la base y favorece la posibilidad de lograr un contacto óhmico con el contacto metálico en la cara de atrás [31,32].

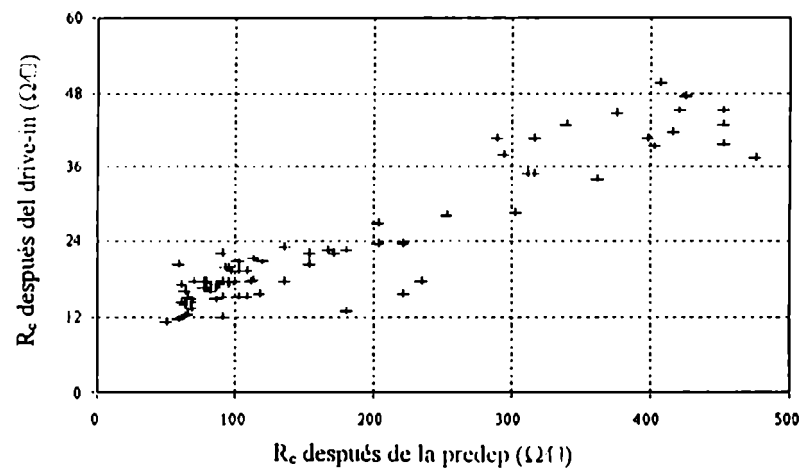


Figura 2.10. R_c después de la predeposición vs. R_c después de un drive-in de 3h.

La redistribución del dopante en esta última etapa llevada a cabo a alta temperatura modificaba las características de la junta, provocando entre otras cosas que la resistencia de capa de las obleas difundidas variara ostensiblemente. El gráfico de la figura 2.10 representa la variación de la resistencia de capa del emisor después de la predeposición, en función del valor del mismo parámetro después de un "drive-in" de 3 horas.

En las figuras 2.11.a) y b) se observa la variación de la resistencia de capa de las muestras difundidas en función del tiempo de predeposición de fósforo, correspondiendo a dos tratamientos térmicos distintos de 1 y 3 horas respectivamente.

Mediciones del perfil de dopaje mediante la técnica de oxidación anódica [33] revelaron, para el caso de un drive-in corto de 1 hora, concentraciones superficiales de dopante levemente superiores a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, con profundidades de junta de $1,2 \mu m$ aproximadamente.

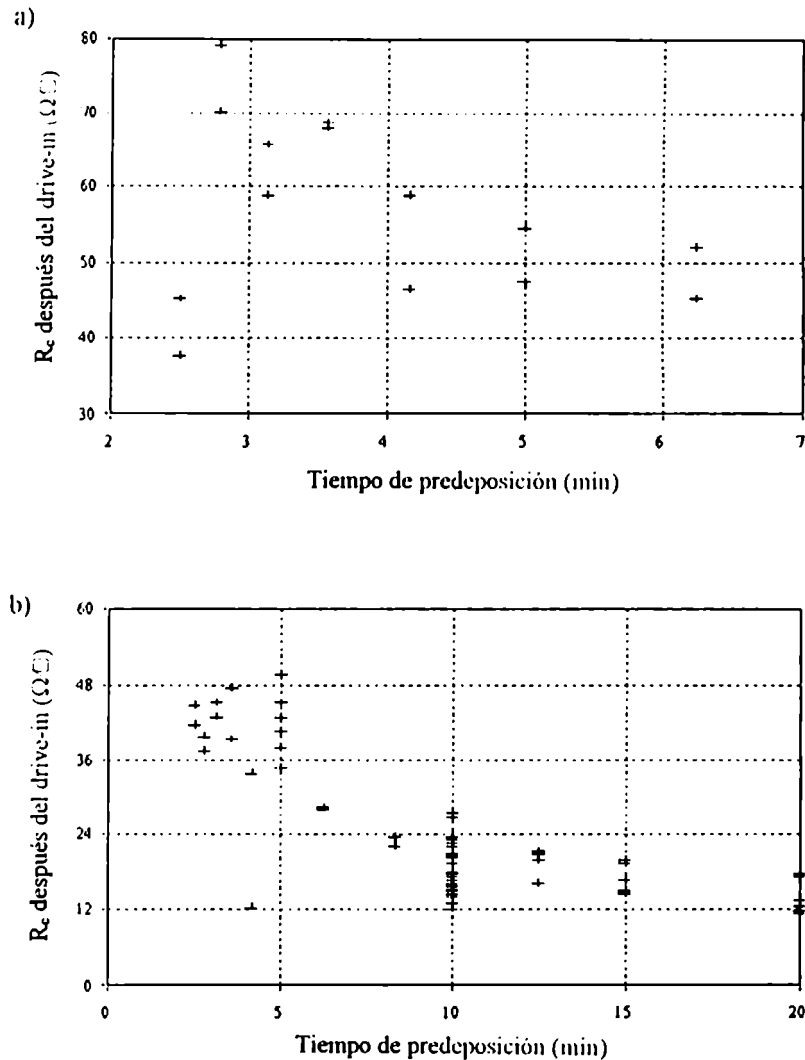


Figura 2.11. Resistencia de capa en función del tiempo de burbujeo después de: a) drive-in de 1h, y b) drive-in de 3h.

Método II: Proceso de difusión en una sola etapa

El proceso completo de elaboración en este segundo método [16,17] consta de un depósito inicial de una capa de *Al* de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espesor (nuevamente por evaporación en cámara de vacío y con una limpieza previa de la superficie mediante bombardeo iónico) y una posterior difusión de los emisores a alta temperatura con formación simultánea de las juntas frontal, por difusión de *P* a través de la misma fuente líquida que en el proceso anterior, y posterior por difusión del *Al* previamente evaporado. El detalle de esta última etapa es:

- introducción de las muestras en el horno a velocidad controlada ($24\text{cm}/\text{min}$), a 800°C , en ambiente de N_2 ($7\text{ l}/\text{min}$);
- calentamiento del horno mediante una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura del trabajo (típicamente, 900°C), en ambiente de N_2 ($7\text{ l}/\text{min}$);
- predeposición de *P* en ambiente de O_2 ($7\text{ l}/\text{min}$), por burbujeo de $0,8\text{ l}/\text{min}$ de N_2 a través de la fuente, durante 3-5 min;

- d) recocido en ambiente de N_2 (7l/min), durante 3-5 min;
- e) recocido y oxidación en ambiente de O_2 (7l/min), generalmente por 30 min;
- f) enfriamiento del horno mediante una rampa de $5^\circ C$, en ambiente de N_2 (7l/min);
- g) extracción de las muestras del horno a velocidad controlada (12cm/min), en ambiente de N_2 (7l/min).

Este proceso de difusión utiliza una concentración molar de fósforo durante el proceso casi un orden de magnitud mayor (0.4% contra 0.05%) que el método en dos etapas, presentando una serie de ventajas como la de prácticamente no requerir una saturación previa del horno con el dopante (muy necesaria en el proceso anterior), alcanzar una notable homogeneidad en la distribución del mismo, y conducir a un perfil de dopaje casi ideal con una capa de óxido pasivante en una sola etapa. Debido a que aquí el material está sujeto solamente a una excursión térmica a alta temperatura, el tiempo de vida medio de los portadores en volumen prácticamente no sufre deterioro.

La caracterización de la difusión frontal n' se realizó nuevamente a través de la medición de la resistencia de capa mediante la técnica de 4 puntas [29,30]. La dispersión en los valores registrados resultó verdaderamente pequeña, y en la tabla 2.1 se observan valores típicos promedio de resistencia de capa obtenidos en función del tiempo de burbujeo t de la fuente para un recocido en ambiente de O_2 de 30 minutos.

Tabla 2.1. R_c en función de tiempo de predeposición y de recocido

Predep. en O_2 + recocido en N_2	Resistencia de capa (Ω/\square)
1' + 1'	100
2' + 2'	50
4' + 4'	31
8' + 8'	22
15' + 15'	17

Se llevaron a cabo mediciones de resistencia de capa para distintos tiempos de recocido y oxidación de las muestras -paso e) en la secuencia detallada- entre 30 minutos y 2 horas. Se comprobó entonces que si bien la resistencia dependía fuertemente de la temperatura de trabajo y de los tiempos de los pasos c) y d), resultaba prácticamente insensible a la duración del último paso, el cual determina la profundidad de la junta frontal y el espesor del óxido sobre la superficie, sin modificar sustancialmente R_c .

Cabe destacar que al introducir las obleas al horno para la difusión, se tuvo la precaución de que las caras a dopar siempre estuviesen enfrentadas en muestras contiguas [16], pues el enfrentarse a alta temperatura una cara de silicio a dopar con una cara con aluminio depositado, provocaba un notable cambio en la apariencia de la superficie de silicio deteriorando las características del material, y además provocando una caída en la resistencia de capa de por lo menos un orden de magnitud.

2.3.6 Depósito de los contactos metálicos

Los contactos frontal (en forma de grilla que permita el paso de la luz) y posterior (generalmente completo) se obtuvieron mediante el depósito de películas metálicas

delgadas sobre la superficie de silicio, nuevamente por evaporación en cámara de vacío. En este caso, como en el depósito de aluminio, se llevó a cabo previamente durante unos 20 minutos un bombardeo iónico de la superficie sobre la cual se va a depositar el metal. Esto se efectúa por medio de un anillo de alta tensión que ioniza moléculas de argón introducido en la campana, y las dirige a alta velocidad sobre las muestras.

Ambos contactos evaporados están constituidos por tres capas sucesivas de distintos metales [1,34]. La primer capa depositada fue en todos los casos una muy delgada capa de titanio por su muy buena adherencia al silicio, en tanto que para la superior se utilizó plata (entre 0,3 y 0,5 μm) por su baja resistencia y su soldabilidad. Entre ambas, se evaporó una capa delgada de paladio que oficia de aglutinante entre los otros dos metales, previniendo reacciones indeseables entre el titanio y la plata al ser expuesta la celda a la atmósfera [1].

La elaboración de la grilla frontal, cuya geometría fue descrita en la sección de diseño y optimización, se logra nuevamente utilizando una máscara de fotorresina impresa por fotolitografía, en lo que se conoce como técnica de "lift-off" [8].

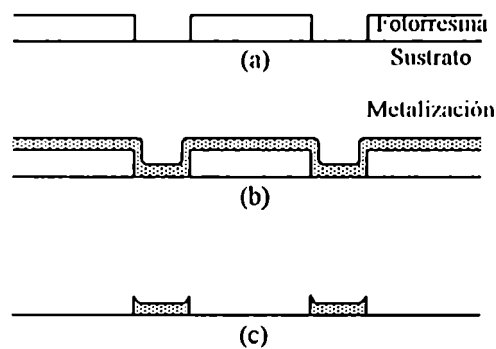


Figura 2.7. Proceso de "lift-off"

El proceso comienza de manera muy similar a la descrita en la etapa de apertura de ventanas en el óxido, radicando la diferencia sustancial en el tipo de máscara utilizada. En este caso, una vez llevado a cabo el revelado, la resina permanece cubriendo aquellas regiones donde no se va a depositar metal, como se observa en la figura 2.7.a. Posteriormente, la película metálica se evapora de manera completa sobre la combinación sustrato-fotorresina, contactando al silicio sólo en las regiones requeridas (figura 2.7.b). Finalmente, la resina (cuyo espesor depositado es de alrededor de 1 μm) es removida generalmente en caliente con acetona, la cual sin atacar al metal permite obtener el patrón de grilla buscado.

Cabe destacar que el evaporar películas metálicas que no superaban los 0,5 μm de espesor permitió lograr capas muy delgadas a los costados del escalón formado por la resina y el sustrato, y en algunos casos hasta capas discontinuas de la película de metal. Esto posibilitó la rápida disolución de la máscara de fotorresina, facilitando el corte y la extracción de las zonas no deseadas sin rotura del depósito metálico.

Una vez terminado el "lift-off", se procedió -tras un enjuague en agua deionizada en cascada- a someter a las celdas al último tratamiento térmico conocido como sinterizado.

El mismo se lleva a cabo durante unos 20 minutos a 400°C en ambiente de nitrógeno, y tiene por objeto mejorar la adherencia y reducir la resistencia de contacto entre el metal y el sustrato semiconductor.

2.3.7 Engrosamiento de los contactos

La pequeña cantidad de metal depositada en la evaporación, si bien favorece el corte del mismo en el proceso de "lift-off", introduce una contribución importante a la resistencia serie por parte de los contactos metálicos, debido al escaso espesor de los mismos. Con el objeto de minimizar estas pérdidas, las celdas fueron sumergidas en un baño electrolítico para lograr el engrosamiento de los contactos mediante la electrodeposición de plata sobre los mismos [35].

El baño de "electroplating" usado estaba constituido por una mezcla de $KAg(CN)_2$ (50g/l), KCN (40g/l) y K_2CO_3 (45g/l), en el cual se encuentran sumergidas las celdas que funcionan como cátodo, y un trozo de plata metálica funcionando como ánodo. El ión plata en solución con grupos químicos ligantes, forma iones complejos como el $KAg(CN)_2$, que desplazan el potencial estandar del ión meramente hidratado facilitando su depósito y la homogeneidad del mismo ("macro throwing power") y evitando, entre otras cosas, que el mismo resulte poroso y que carezca de adhesión [35]. El cianuro alcalino (KCN) incrementa la conductividad del baño y la polarización del cátodo, y sirve para formar el ión complejo. El K_2CO_3 favorece también la conductividad y la polarización de los electrodos, lo cual ayuda a mejorar la homogeneidad del depósito.

El baño se llevó a cabo en todos los casos a temperatura ambiente, con una densidad de corriente de alrededor de 15 mA/cm² (en cada tanda se engrosaban 6 celdas a una corriente de 300 mA) durante 30 minutos, y con agitación mecánica constante. De esta manera se obtuvieron depósitos de aproximadamente 5 μm de metal sobre los contactos frontal y posterior de las celdas.

2.3.8 Depósito de capa antirreflectante

Como se explicó anteriormente, las celdas elaboradas mediante la técnica de difusión en una sola etapa eran retiradas del horno ya con una capa de óxido pasivante, que oficiaba de capa antirreflectante (AR), debido a lo cual no se les implementó ningún tratamiento posterior.

Con respecto a las celdas con juntura difundida en dos etapas, la evaporación de las capas AR se llevó a cabo en cámara de vacío utilizando un sistema de sustrato rotante, a fin de lograr una buena homogeneidad en el espesor de las capas. El monitoreo durante el crecimiento de las mismas se realizó por transmisión a través de un testigo de vidrio con una delgada capa de Ag, que se comporta como un filtro de transmisión inducida.

A fin de analizar la influencia de los diferentes tratamientos AR, se realizaron en el Grupo Energía Solar [36] estudios al respecto, diseñando multicapas con índices y espesores optimizados mediante la maximización de la corriente de cortocircuito del dispositivo final. Dicha corriente se calcula como la convolución de la transmitancia de la

multicapa (para incidencia normal), la respuesta espectral de la celda y un espectro solar típico entre 300 y 1100 nm. El cálculo de la reflectancia y de la transmitancia espectral se llevó a cabo mediante la utilización de un programa basado en el método matricial de Abeles [37].

En la tabla 2.2 se resumen los resultados obtenidos para los materiales seleccionados con índices de refracción apropiados, incluyendo también al SiO₂ que forma la capa pasivante en las celdas con juntura difundida en una sola etapa. La corriente de cortocircuito relativa está referida a la máxima alcanzable con el dispositivo si la reflectancia fuese nula.

Tabla 2.2. Resultados teóricos para distintos tratamientos AR

Tipo		Reflectancia(%)	I _{cc} relativa (%)
Si solo		33.5	66.7
Monocapa AR	óptima	8.2	93.4
	SiO	8.3	93.2
	Si ₃ N ₄	8.5	93.1
	SiO ₂	13.6	87.7
Bicapa AR	óptima	2.3	98.4
	MgF ₂ -ZnS	3.0	97.9
	MgF ₂ -TiO ₂	3.0	97.9
Tricapa AR	óptima	0.7	99.5
	MgF ₂ -SiO-TiO ₂	1.7	98.8
	MgF ₂ -Si ₃ N ₄ -TiO ₂	1.8	98.7

Experimentalmente se realizaron depósitos de monocapas (SiO) y de bicapas (MgF₂-ZnS), logrando reflectancias espectrales en razonable acuerdo con lo previsto teóricamente, pero con mejoras en el rendimiento eléctrico del dispositivo un tanto inferiores a las esperadas, posiblemente debido a la presencia de una capa delgada de SiO₂ que modificaba las interfaces.

2.4 MEDICIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La medición de la curva I-V (corriente-tensión) de celdas solares, es de fundamental importancia para la evaluación tanto del proceso de fabricación, como para su utilización en un circuito interconectado. De ella se pueden extraer datos relevantes tales como, la eficiencia de conversión, el punto de máxima potencia, y con la ayuda de métodos gráficos y/o numéricos, los parámetros del circuito equivalente, entre los que podemos mencionar la resistencia serie, la resistencia paralelo, las características del diodo equivalente, etc.

Esta medición de la curva característica, llevada a cabo con incidencia de luz bajo irradiancia y temperatura especificadas y constantes, consistió básicamente en conectar los bornes de salida de la celda -contactos frontal y posterior- a un resistor de carga variable por intermedio de un equipo soporte que utiliza la técnica de cuatro puntas [29].

El soporte consistía fundamentalmente de una base de bronce sobre la cual se depositaban las celdas y se apoyaban las puntas, las cuales podían desplazarse sobre toda la base permitiendo realizar mediciones sobre otro tipo de geometría [38]. El resistor, al variar entre sus valores extremos (idealmente cortocircuito y circuito abierto), recorría todos los pares de valores I-V que conforman la curva. A pesar de su aparente simpleza, esta medición presentaba una serie de características particulares. Por ejemplo, para una celda típica de silicio monocristalino de 100 cm^2 de superficie, entre el 80 y el 90% de la curva se barre con valores de carga por debajo del ohm.

Para llevar a cabo esta medición en forma repetible con la obtención de datos estabilizados y con una facilidad operativa adecuada es necesario que la carga variable no sea solamente un resistor variable, que conduce en muchos casos a que la medición resulte casi impracticable, sino un dispositivo electrónico con algunas características especiales de diseño denominado carga electrónica [39]. La carga utilizada en la medición realizaba un barrido monótono, alineal y automáticamente variable de la curva, para lograr que la densidad de información tuviese una distribución apropiada sobre todo el trazado. Al ser disparada, la carga barría desde circuito abierto (su posición de reposo) hasta cortocircuito a la velocidad seleccionada, retornando a circuito abierto a una velocidad mucho mayor al ser reseteada.

Asimismo, otro aspecto básico de estas determinaciones es la conveniencia y necesidad de contar con una fuente de luz equivalente a la solar, pero obtenible a voluntad para independizarse de las variaciones meteorológicas y estacionales, a los efectos de sistematizar la calificación de las celdas fotovoltaicas.

Los simuladores solares usados para proveer la irradiancia necesaria sobre los dispositivos fotovoltaicos durante cualquier prueba controlada de laboratorio, deben cumplir severas condiciones especificadas en la norma ASTM E927 [40]. En el presente trabajo, se utilizó un simulador de tipo estacionario conformado por tres lámparas halógenas de tungsteno con bulbo de cuarzo y reflector dicróico, alimentadas con una fuente estabilizada de continua. La potencia de cada lámpara era de 250W a 24V (ELC en el código ANSI) y podían considerarse como un sol artificial clase C, según la norma mencionada [41]. La distancia entre el soporte con las lámparas y el plano de medición con las celdas era tal que aseguraba medir sobre las mismas una irradiancia estandar (100mW/cm^2 medidos sobre una celda de referencia comercial), pero además regulable a voluntad en caso de realizar una medición en distintas condiciones.

Por último, si bien gráficamente es posible evaluar las características de respuesta de estos dispositivos, una herramienta valiosa tanto en el diseño de las celdas como en la elaboración de criterios para optimizar los interconexiónados que conducen a los paneles fotovoltaicos, es un programa de simulación y ajuste.

Como se ha detallado en el Capítulo 1, la determinación de los parámetros del modelo de circuito equivalente con que puede simularse el funcionamiento de una celda solar, constituye un aspecto sumamente importante para la caracterización de las celdas y puede contribuir al control de calidad del proceso de fabricación de las mismas y a la optimización de su eficiencia. Dado que los parámetros dependen fuertemente de las condiciones externas (composición espectral, temperatura y nivel de iluminación), la

mejor determinación se obtiene a partir de la curva I-V, donde todas estas condiciones se mantienen constantes a lo largo de una medición.

El método de ajuste utilizado [42-45] divide la curva característica en dos zonas asociadas, respectivamente, a bajos voltajes (donde la curva es predominantemente lineal) y a altos voltajes (con comportamiento exponencial). Mediante transformaciones algebraicas, ambos casos se reducen a regresiones lineales que son resueltas en forma iterativa. Concretamente, el método ajustaba tres parámetros de entrada -la tensión de circuito abierto, la pendiente de la curva en circuito abierto y la tensión que ambas zonas- mediante la minimización del área comprendida entre las curvas experimental y teórica (ajustada) en función de los mismos, disminuyendo de esta manera la dependencia de los errores con estos parámetros.

2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Antes de exhibir los resultados obtenidos, resulta fundamental señalar que tanto el proceso de elaboración de las celdas como la eficiencia de las mismas, experimentaron una evolución temporal sumamente importante a lo largo del tiempo consumido por este trabajo, y por lo tanto vale la pena realizar una breve síntesis al respecto.

Originalmente el proceso de fabricación de las celdas, el cual se llevaba a cabo en condiciones realmente precarias, constaba de una técnica de difusión convencional, llevada a cabo en el mismo horno y con el mismo tipo de fuente que el anteriormente descrito, pero sin evaporación previa de aluminio sobre una de las caras de las obleas. Esto determinaba que tras efectuar a cabo la difusión, debía eliminarse necesariamente en alguna de las caras la zona fuertemente dopada con fósforo, para poder lograr la estructura requerida. Para ello, debía protegerse con piceína una de las caras y atacarse químicamente la otra, sumergiendo las obleas en una mezcla de HNO_3 y HCl [4] para poder eliminar la zona n de las regiones no deseadas, incrementando enormemente la posibilidad de contaminación en esta etapa. Otra diferencia importante radicaba en el hecho de que en ese momento recién se comenzaba a experimentar con la técnica de fotolitografía, debido a lo cual la grilla de contacto frontal se lograba también por evaporación interponiendo sobre la cara de cada oblea una máscara metálica con una grilla elemental, logrando una definición y una resolución a todas luces inferior a la alcanzada posteriormente con la fotorresina.

Luego se implementó el método de difusión en dos etapas, el cual no requería la eliminación de la zona n' de una de las caras debido a que la evaporación previa de la capa de aluminio compensaba el efecto del fósforo, generando la zona posterior p' tras el recocido a alta temperatura. Esta técnica representó una mejora sustancial respecto de los resultados obtenidos hasta ese momento, pero presentaba algunas dificultades como la obligación de saturar continuamente el horno con el dopante antes de cada difusión, y la necesidad de depositar una capa antirreflectante al término del proceso, debido a que las obleas eran retiradas del "drive-in" sin capa de óxido pasivante. Cabe mencionar que para entonces ya se utilizaba la técnica de fotolitografía pero no se había implementado la apertura de ventanas, por lo cual todavía era necesario recurrir al corte o al ataque químico para eliminar el problema que representaba el borde dopado de las celdas.

En las figuras 2.8 y 2.9 se presentan las curvas I-V (obtenidas iluminando con el sol artificial descrito anteriormente) y los ajustes correspondientes para conocer los parámetros del circuito equivalente (Cap. 1) de una de las celdas con mayor eficiencia elaborada mediante esta técnica de difusión, antes y después de recibir el tratamiento AR, respectivamente.

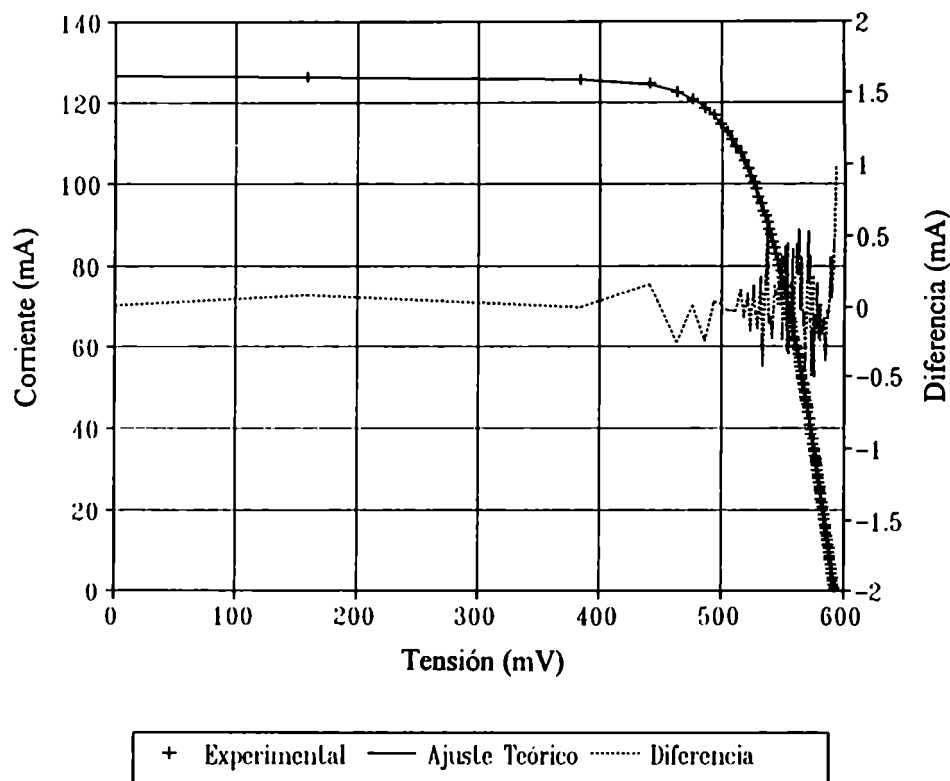


Figura 2.8. Curva I-V y ajuste de la misma para una celda elaborada mediante la técnica de difusión en dos etapas antes de recibir tratamiento AR.

Los resultados del ajuste fueron los siguientes:

a) Sin capa AR (figura 2.8)

$A = 1,10$	$J_{ph} = 21,09 \text{ mA/cm}^2$	$J_0 = 1,90 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$
$r_s = 1,28 \Omega \text{ cm}^2$	$r_p = 7,09 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	(resistencias serie y paralelo específicas)
$V_{oc} = 592,63 \text{ mV}$	$J_{sc} = 21,09 \text{ mA/cm}^2$	
$V_{max} = 486,24 \text{ mV}$	$J_{max} = 19,80 \text{ mA/cm}^2$	$P_{max} = 57,76 \text{ mW}$
$FF = 0,77$	$\eta = 9,63 \%$	área = $6,0 \text{ cm}^2$

b) Con bicapa AR de $\text{MgF}_2\text{-ZnS}$ (figura 2.9)

$A = 1,14$	$J_{ph} = 27,58 \text{ mA/cm}^2$	$J_0 = 4,37 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$
$r_s = 0,92 \Omega \text{ cm}^2$	$r_p = 8,87 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	
$V_{oc} = 598,81 \text{ mV}$	$J_{sc} = 27,58 \text{ mA/cm}^2$	
$V_{max} = 491,56 \text{ mV}$	$J_{max} = 25,89 \text{ mA/cm}^2$	$P_{max} = 76,35 \text{ mW}$
$FF = 0,77$	$\eta = 12,73 \%$	área = $6,0 \text{ cm}^2$

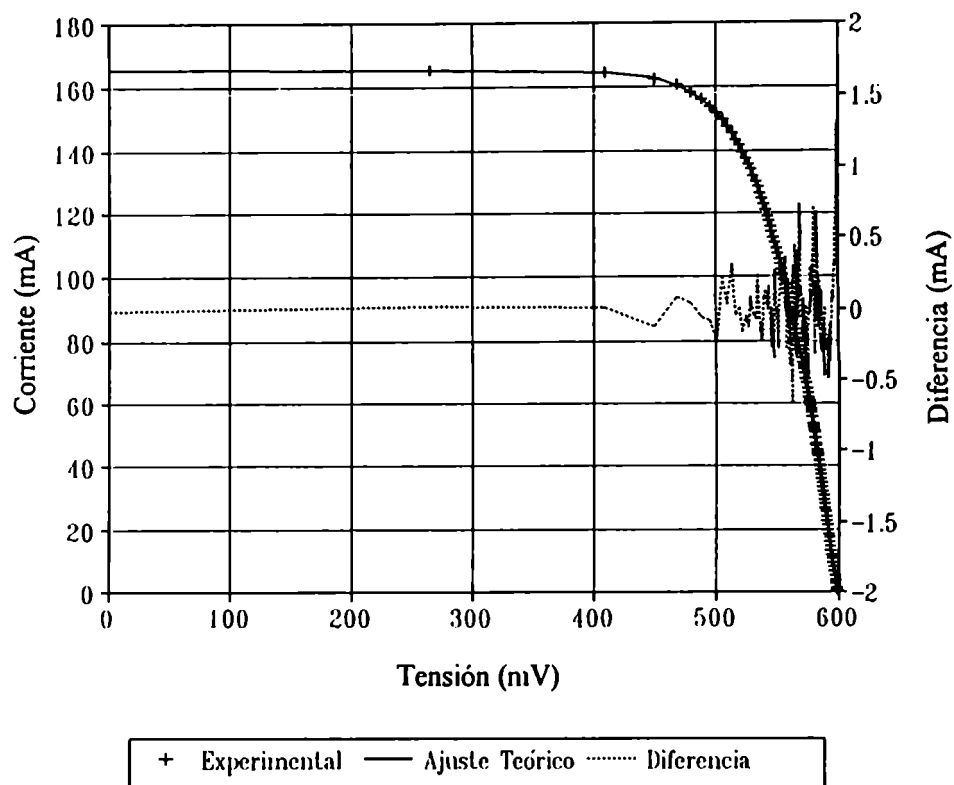


Figura 2.9. Curva I-V y ajuste de la misma para la celda de la figura 2.8 después de recibir una bicapa AR de MgF_2 -ZnS.

Respecto del proceso de elaboración de juntas por difusión en una sola etapa, recordemos que fue implementado mayormente porque entre otras cosas no requería saturación previa del horno, la homogeneidad en la caracterización de las obleas era notable y al llevarse a cabo en una sola etapa reducía de manera importante las fuentes de contaminación. Por otro lado las obleas salían del horno, tras el tratamiento térmico a alta temperatura, con una capa de óxido pasivante que hacía las veces de capa AR, la cual si bien no era óptima resultaba razonable (aprox. 13,6% según tabla 2.2).

Cabe dejar bien en claro que este método es apropiado si se pretende un proceso sencillo, de buen rendimiento y con mínimo de pasos. En caso contrario, la presencia del SiO_2 ya no resultaría ventajosa sino resultaría inconveniente para el depósito de una capa AR posterior. No obstante, aún en este caso un pequeño espesor de óxido (~ 5 - $10 \mu m$) es necesario para poder pasivar la superficie [46].

Tabla 2.3. Características de algunas celdas elaboradas

ρ (Ωcm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0,72-1,08	30,5	584	0,76	14,6
	32,8	606	0,70	12,9
4,5-6,0	32,0	571	0,73	13,4
	32,6	579	0,77	14,6
6,8-9,2	34,5	564	0,77	15,0
	33,7	569	0,73	14,0

La tabla 2.3 muestra una breve síntesis de los resultados obtenidos para algunas celdas elaboradas mediante esta última técnica de difusión, sobre obleas de distintas resistividades.

En las figuras 2.10 y 2.11 se observan las curvas I-V y los ajustes correspondientes para dos celdas de distinta resistividad elaboradas mediante la técnica de difusión en una sola etapa.

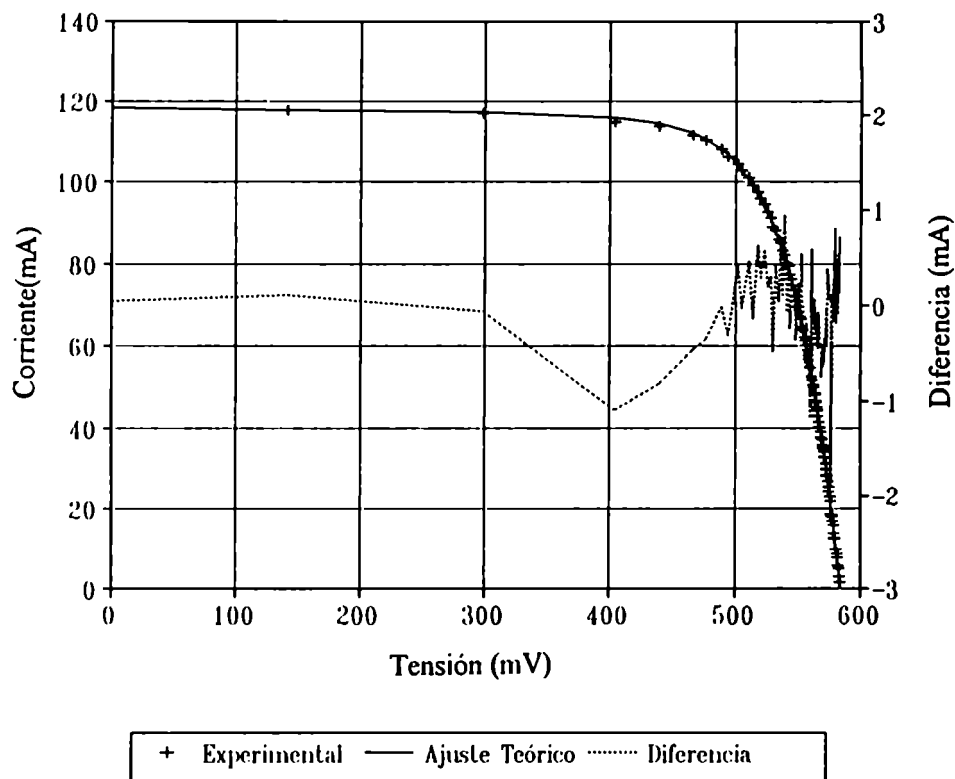


Figura 2.10. Curva I-V y ajuste de la misma para una celda con resistividad entre 0.72 y 1.08 Ωcm con juntura difundida en una sola etapa.

El ajuste arrojó aquí los siguientes resultados:

$A = 1,40$	$J_{ph} = 32,77 \text{ mA/cm}^2$	$J_0 = 3,19 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$
$r_s = 0,046 \Omega \text{ cm}^2$	$r_p = 1,07 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	
$V_{oc} = 583,91 \text{ mV}$	$J_{sc} = 32,77 \text{ mA/cm}^2$	
$V_{max} = 485,63 \text{ mV}$	$J_{max} = 30,10 \text{ mA/cm}^2$	$P_{max} = 52,77 \text{ mW}$
$FF = 0,76$	$\eta = 14,62 \%$	área efectiva = 3,61 cm^2

Al comparar los datos del ajuste entre celdas elaboradas con ambos métodos de difusión, se observa claramente la diferencia en el área de las mismas para las difundidas en dos etapas ($\approx 6\text{cm}^2$) y en una sola ($\approx 3.6\text{cm}^2$). Esto se debe a que usando este segundo método sólo se consideraba el área activa del dispositivo (que no contemplaba el bus colector) debido a la presencia de la ventana de óxido, en tanto que el primero carecía de la misma. Por este motivo, debía recurrirse al corte o al ataque químico de los bordes y el área de la celda coincidía prácticamente con la superficie de la oblea. Efectuando los

cálculos para este tipo de celdas sin tomar en cuenta el bus, acercaría un poco más las eficiencias alcanzadas entre una y otra técnica de difusión.

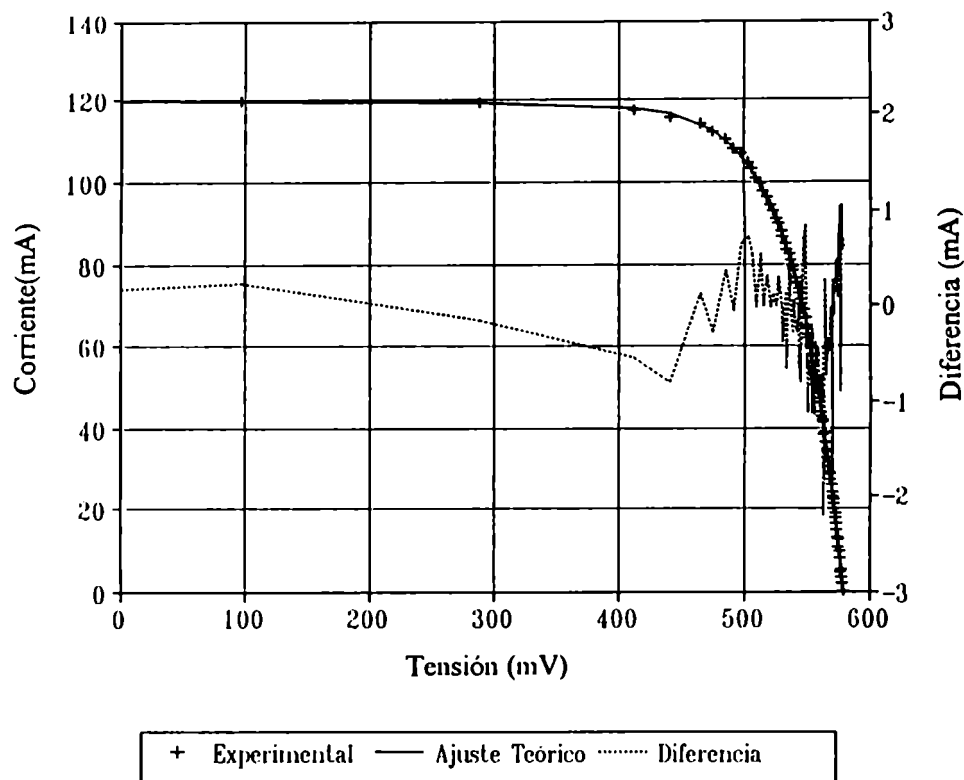


Figura 2.11. Curva I-V y ajuste de la misma para una celda con resistividad entre 4.5 y 6.0 Ωcm con juntura difundida en una sola etapa.

Los valores obtenidos tras el ajuste fueron:

$A = 1,38$	$J_{ph} = 32,64 \text{ mA/cm}^2$	$J_0 = 2,90 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$
$r_s = 0,044 \Omega \text{ cm}^2$	$r_p = 2,29 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	
$V_{oc} = 578,51 \text{ mV}$	$J_{sc} = 32,64 \text{ mA/cm}^2$	
$V_{max} = 481,72 \text{ mV}$	$J_{max} = 30,21 \text{ mA/cm}^2$	$P_{max} = 53,40 \text{ mW}$
$FF = 0,77$	$\eta = 14,55 \%$	área efectiva = $3,67 \text{ cm}^2$

Cabe destacar que un conjunto importante de celdas con juntura difundida por esta última técnica, se utilizó para llevar a cabo una experiencia confeccionando un panel que iba a ser incluido en un satélite argentino (ver Apéndice I).

2.6 CONCLUSIONES

En primer término, debe señalarse que si bien se trató de tener en cuenta todos los detalles posibles relacionados con la elaboración de los dispositivos, las condiciones de trabajo en el laboratorio no fueron óptimas. Esto fue debido, entre otros factores, a la ausencia de un área limpia apropiada e imprescindible para este tipo de actividad, a la repetida falta de gases que impidió mantener el horno continuamente funcionando, y a las demoras provocadas por las ocasionales fallas de funcionamiento de algunos equipos, o aquellas debidas a la escasez de drogas utilizadas en la limpieza del material.

Con respecto a la primer parte del Capítulo referida al diseño y la optimización de las celdas, se ingresaron al programa de simulación PC-1D las características conocidas o estimadas correspondientes al material de partida utilizado experimentalmente, y se llevó a cabo la optimización teórica de algunos parámetros importantes para el funcionamiento de los dispositivos, con las limitaciones que el material imponía.

El proceso de optimización mostró resultados con dependencia suave respecto de los parámetros analizados, lo que permite manejarse en un extenso rango de trabajo sin modificar sustancialmente la eficiencia. Una primera lectura, de acuerdo con los resultados que arrojó el ajuste, podría indicar que el mismo no sería absolutamente necesario debido a la amplia posibilidad de manejo de algunos parámetros. Debe enfatizarse sin embargo, que con obleas de mayor calidad y mejores condiciones de trabajo, la optimización adquiere una relevancia mucho mayor, especialmente cuando se apunta a lograr dispositivos de más alta eficiencia. La razón de ello es que, cuando se está próximo a los límites de eficiencia, un pequeño incremento de la misma resulta sumamente importante.

En cuanto a la elaboración de los dispositivos, debe señalarse primeramente que se alcanzó un buen control en la preparación de las muestras, en lo concerniente al corte de las obleas y a la limpieza de las mismas. Un avance importante logrado durante el transcurso del presente trabajo, fue la introducción de las ventanas de óxido en la cara frontal, para enmascarar la difusión de fósforo y evitar así el corte mecánico o el ataque químico de los bordes de las obleas, los cuales pueden deteriorar las características del dispositivo final. Esto posibilitó normalizar el área activa de las celdas y permitió depositar el bus metálico colector sobre el marco de óxido, sin que forme parte del área efectiva y evitando el efecto sombra producido por el mismo.

Las dos técnicas de difusión implementadas para la generación de las juntas frontal y posterior, basadas en publicaciones internacionales recientes, no requerían la utilización de fuentes de dopante tipo p (por ejemplo boro), las cuales determinan un proceso más largo y complicado. El emisor posterior p^+ se logró en ambos casos mediante la evaporación de una delgada capa de aluminio (que actúa en este caso como una fuente tipo p) sobre una de las caras, resultando un proceso más sencillo y de una eficiencia relativamente alta.

Entre las características principales que presentaban ambos métodos de difusión, se puede mencionar primeramente que el proceso en dos etapas mostraba problemas de reproducibilidad, dependiendo los resultados obtenidos de la historia previa del horno. Esto se debe seguramente a la baja concentración de fósforo en ambiente, lo cual por un

lado puede resultar ventajoso para evitar un exceso de concentración de dopante en la superficie (fósforo no activo) y, por otro, hace más importante el efecto producido por fuentes secundarias como las paredes del tubo. No obstante, se alcanzó un control razonable del proceso efectuando saturaciones previas del horno antes de cada difusión. La homogeneidad alcanzada por el método en una sola etapa era decididamente superior, y si bien la alta concentración de fósforo en ambiente (casi un orden mayor que el de dos pasos) puede conducir a un exceso de fósforo en superficie, éste arrastra los defectos en volumen por gettering y además mejora el contacto óhmico con el metal de la grilla frontal.

Otra desventaja del proceso de difusión en dos etapas era la implementación del paso intermedio (entre la predeposición de fósforo y el drive-in) para la evaporación de la capa de aluminio, el cual aumentaba la probabilidad de contaminación de las obleas al estar expuestas al aire antes de una excursión térmica a muy alta temperatura. Como resultado del drive-in en ambiente de N_2 , por este método se obtenían obleas con juntas cuya profundidad dependía de la duración del drive-in utilizado, y con una capa superficial muy delgada de óxido pasivante. Esto último implicaba la necesidad de efectuarles un tratamiento antirreflectante en la cara frontal.

El drive-in corto en ambiente de O_2 del proceso en una sola etapa, permitía manejar la resistencia de capa a través de los pasos anteriores (predeposición de P y breve recocido en N_2) independientemente de la duración del último paso, debido a que el O_2 actúa como una barrera para la difusión de P en Si. Es por ello que al efectuar un drive-in en N_2 , las obleas se continúan dopando durante esta etapa, cambiando en consecuencia la resistencia de capa. Otra particularidad del método de un solo paso, fue la ventaja de extraer las obleas del horno con una capa de óxido pasivante, que oficiaba de capa AR evitando llevar a cabo algún tratamiento. Queda claro que si bien ésta resultó una alternativa sumamente práctica desde el punto de vista de la elaboración, esto se transformaría en una clara desventaja si se apunta a dispositivos de alta eficiencia. Esto se debe a la relativamente alta reflectividad (13,6% con espesor óptimo) del óxido crecido, lo que obligaría a atacar esta capa con HF hasta un espesor mínimo que actúe como pasivante y a depositar una capa AR posterior de mejor performance. La necesidad de atacar químicamente al óxido proviene de que al poseer el mismo un muy bajo índice de refracción, resulta imposible tratar de minimizar la reflexión con un número pequeño de capas antirreflectantes.

Una alternativa posible, que combinaría las bondades de los dos métodos de difusión estudiados, sería llevar a cabo el proceso completo en una sola etapa (con evaporación previa de aluminio) pero implementando un drive-in en ambiente de N_2 en lugar de O_2 . Esto evitaría el manipuleo de las muestras en etapas intermedias y permitiría retirar las mismas con una mínima capa de óxido crecida durante la predeposición, para poder posteriormente llevar a cabo el tratamiento AR que se desee.

Con respecto a la técnica de fotolitografía utilizada para el depósito de los contactos metálicos, se puso a punto la misma llevando a cabo una gran cantidad de pruebas para distintas resinas, conforme a la disposición momentánea de distintos tipos de material. Un problema fundamental en este proceso fue la carencia de un sistema de iluminación óptico en el momento de la exposición al UV. El hecho de no poseer un sistema óptico entre fuente y blanco, impedía la iluminación de las obleas con rayos paralelos, lo que

inevitablemente se traducía en una pérdida en la resolución, y la consecuente imposibilidad en particular, de lograr grillas metálicas con contactos más delgados. Además, para asegurar una razonable homogeneidad en la distribución de la luz, los tubos de iluminación se encontraban a una distancia importante de las muestras, con lo cual se perdía intensidad y se alargaban en consecuencia los tiempos de exposición.

Otra dificultad de verdadera trascendencia tenida en la técnica de fotolitografía, fue la imposibilidad de contar para la exposición al UV con un alineador de máscaras, elemento absolutamente necesario si se pretende lograr dispositivos de alta eficiencia.

APÉNDICE I

CELDA SOLARES DE SILICIO PARA USO ESPACIAL

Se iniciaron actividades de investigación y desarrollo en celdas solares para usos espaciales. En una primera etapa, se elaboraron y caracterizaron un conjunto de celdas de silicio monocristalino que dieron lugar a la construcción de dos pequeños paneles. Uno de los paneles fue ensamblado por una empresa brasileña y será incluido en un satélite argentino.

1. INTRODUCCIÓN

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE), suscribieron a fines de 1995 un acuerdo con el objeto de realizar actividades de investigación y desarrollo en celdas solares para usos espaciales. Las mismas incluyen experiencias en celdas de silicio monocristalino, elaboradas por la CNEA, en satélites de la CONAE, ensayos de daño por radiación en Tierra, y desarrollo de técnicas de caracterización adecuadas.

En una primera etapa, se encaró la realización del primer "Experimento de celdas solares argentinas en el espacio" a fin de evaluar el comportamiento eléctrico de las celdas en el ambiente espacial y su evolución temporal. La experiencia fue diseñada en colaboración con profesionales de la CONAE, contándose, además, con el apoyo del Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) y de la empresa DIGICON, ambos de Brasil. El financiamiento del proyecto fue provisto por la CNEA y la CONAE, habiendo contribuido también la Universidad Nacional de General San Martín a través del otorgamiento de un subsidio.

2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO - ELABORACIÓN DE LAS CELDAS

El diseño del dispositivo a ser incluido en un satélite argentino tuvo en cuenta las limitaciones de tamaño, peso y disponibilidad de canales en el sistema de adquisición de datos del satélite. Se decidió elaborar un panel de 150mm x 100mm con 11 celdas solares: 8 interconectadas en serie y 3 individuales. Se utilizarán 4 canales analógicos para la medición en vuelo de la corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto y un punto de trabajo cercano al punto de máxima potencia, en las 3 celdas individuales, y un punto de trabajo en el módulo de celdas interconectadas. Asimismo, se medirá la temperatura del panel mediante un termistor incluido en el mismo. El diseño detallado del panel se realizó en colaboración con personal del Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Brasil.

La elaboración de las celdas se realizó en el Laboratorio Fotovoltaico del Grupo Energía Solar, en base a la experiencia previa de desarrollo de celdas para usos terrestres, como fue detallado durante el Capítulo. Se realizaron 8 procesos de difusión de dopantes, utilizando el método simplificado en una sola etapa descripto en la sección

2.3.2. Ello dio lugar a la elaboración de aproximadamente 80 celdas de 25mm × 25mm (19mm × 19mm de área activa descontando la fracción con máscara de óxido), con estructura n'pp' y una capa antirreflectante sencilla de SiO₂. Las celdas fueron caracterizadas eléctricamente mediante la carga electrónica y el sistema de adquisición desarrollados en el Grupo y detallados anteriormente [38,39].

A fin de realizar ensayos preliminares de montaje y adquisición de datos, se elaboró en la CNEA un primer panel (*panel de ingeniería*) con igual dimensión y configuración del *panel de vuelo*. El ensamble de este último se realizó en la empresa brasileña DIGICON, la cual trabaja en colaboración con el INPE en el desarrollo de paneles solares para usos espaciales. Para ello, se enviaron a Brasil 44 celdas, elaboradas sobre obleas de dos espesores, 450 y 250 μm, y dos intervalos de resistividades, 4-6 y 7-12 Ωcm. Cabe consignar que las obleas de 250 μm con las que se trabajó, se obtuvieron a partir de las anteriores por ataque químico controlado de la superficie. Parte de las celdas fueron utilizadas para pruebas de soldadura y 11 de ellas, de 250 μm de espesor, fueron seleccionadas por DIGICON para confeccionar el panel. La elaboración fue llevada a cabo utilizando una base de aluminio calado (que combina rigidez y bajo peso), y elementos calificados para usos espaciales (elastómero, vidrios, cables y conectores de plata, equipo de soldadura por punto o "welding").

En la Tabla 1 se dan las características eléctricas de las celdas utilizadas para el panel de vuelo: tensión de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), factor de llenado o "fill factor" (FF), y eficiencia (η). Estos parámetros fueron obtenidos antes del armado del panel, nuevamente mediante iluminación con el sistema de 3 lámparas halógenas de tungsteno, de 250 W y con reflector dicróico. La intensidad de la radiación fue fijada en un valor equivalente a una radiación solar de 1 kW/m², utilizando una celda de referencia. Para el cálculo de la eficiencia y de la densidad de corriente de cortocircuito, se utilizó nuevamente el área activa de las celdas.

Tabla 1: Características eléctricas de las celdas utilizadas para el panel de vuelo.

Celda	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	515	32,4	0,73	12,2
2	508	32,9	0,70	11,7
3	500	31,6	0,71	11,3
4	517	31,6	0,76	12,4
5	519	32,4	0,72	12,1
6	514	32,1	0,73	12,0
7	513	31,9	0,75	12,3
8	515	32,1	0,75	12,4
9	512	29,1	0,76	11,3
10	508	32,7	0,72	11,8
11	519	32,4	0,77	13,0

Ambos paneles (de vuelo y de ingeniería) fueron sometidos a un ciclado térmico en cámara de vacío, en los laboratorios de Invap S.E., en Villa Golf, provincia de Río Negro. El control de la experiencia se realizó mediante un termistor ubicado en el panel de vuelo. El proceso completo duró aproximadamente 36 horas y constó de 4 ciclos entre -25 C y 80 C, con mesetas de 2 horas cada una. La presión en la cámara se

mantuvo durante casi toda la experiencia por debajo de 10^{-5} torr. Las pruebas eléctricas realizadas luego del ciclado térmico no mostraron diferencias con las mediciones previas. Asimismo, no se detectaron visualmente problemas ocasionados por dicho ciclado.

En la Tabla 2 se dan los valores de algunos parámetros característicos de las celdas individuales y de la interconexión de 8 celdas, ya integradas en el panel, antes y después del ciclado térmico. En este caso la medición fue realizada al sol con incidencia aproximadamente normal. La intensidad de la radiación solar fue estimada utilizando la misma celda de referencia que en el caso del sol artificial.

TABLA 2: Características eléctricas del panel de vuelo.

Celda	Antes del ciclado térmico		Después del ciclado térmico		
	Rad. (kW/m ²)	V _{ca} (mV)	Rad. (kW/m ²)	V _{ca} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)
1-8 (en serie)	0,97	4270	0,95	4250	30,5
9	-----	-----	0,95	522	28,1
10	0,97	526	0,95	520	30,1
11	0,97	539	0,95	530	31,0

CONCLUSIONES

Se concluyó con resultados satisfactorios la etapa de elaboración de un panel solar para la realización de la primer experiencia de celdas solares argentinas en el espacio. Actualmente, el satélite en el cual será incluido dicho panel se encuentra a la espera de un lanzador para su puesta en órbita. Más allá de la aplicación específicamente espacial, la producción de celdas en CNEA en pequeñas series permitió verificar la repetibilidad de los procesos utilizados, así como identificar las etapas críticas relacionadas con la elaboración en serie, obteniéndose sistemáticamente celdas con eficiencias de alrededor del 12%.

APENDICE II

RESISTENCIA DE CAPA

La elaboración de una junta mediante un proceso de difusión genera una zona de resistividad no homogénea, por lo cual este parámetro no resulta ser apropiado para caracterizarla. Por tal motivo, se introduce el concepto de resistencia de capa (R_c).

Considerando una oblea rectangular de longitud l y ancho w , por la cual circula una corriente paralela a través de una capa de espesor t y resistividad uniforme ρ , la resistencia medida está dada por:

$$R = \frac{\rho l}{t w} \quad (1)$$

Se denomina resistencia de capa (R_c) al valor de dicha resistencia cuando el área considerada es cuadrada ($l = w$), o sea

$$R_c = R \frac{w}{l} \quad (2)$$

la cual se especifica en "ohm/cm" y es igual a ρ/t para capas de ρ uniforme.

El concepto de resistencia de capa se generaliza normalmente a los casos de perfiles de dopaje no uniformes utilizando la ecuación (1), representando la misma en este caso la resistencia equivalente de un conjunto continuo de resistencias en paralelo, y constituyendo un parámetro importante para la caracterización del material.

La R_c puede medirse por el método denominado de cuatro puntas o de cuatro terminales [29,30], en el cual cuatro puntas de tungsteno, igualmente separadas y alineadas, son apoyadas sobre la muestra, como se observa en la figura 1. Por las dos puntas exteriores se hace circular una corriente y por las otras dos se mide la tensión.

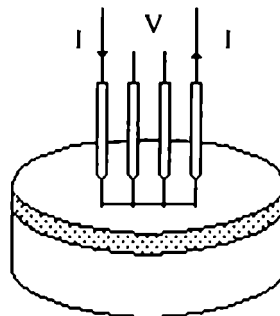


Figura 1. Esquema de la medición por 4 puntas sobre una oblea.

Considerando un modelo simplificado, donde las líneas de corriente circulan solamente por la capa sobre la cual se está midiendo, y asumiendo que las dimensiones de la muestra en el plano de medición son mucho mayores que el espacio entre las

puntas, para la configuración de la figura 2.a), tomando una de las puntas de corriente positiva y la otra negativa (conformando un dipolo), el potencial del punto P estará dado por la siguiente expresión:

$$\psi_P = \frac{IR_c}{2\pi} \ln \frac{r_2}{r_1} + A \quad (3)$$

donde r_1 y r_2 son las distancias desde P a las puntas positiva y negativa respectivamente, y A es una constante de integración.

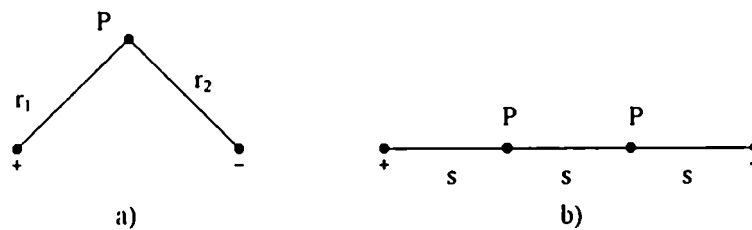


Figura 2. Método de cuatro puntas

Para la configuración de la figura 2.b) se tiene:

$$\psi_1 = \frac{IR_c}{2\pi} \ln 2 + A \quad (4)$$

$$\psi_2 = \frac{-R_c}{2\pi} \ln 2 + A \quad (5)$$

donde los subíndices 1 y 2 corresponden a los potenciales de los puntos P_1 y P_2 , respectivamente. Luego, la diferencia de potencial entre las puntas interiores vendrá dada por:

$$\psi_1 - \psi_2 = V = \frac{IR_c}{\pi} \ln 2 \quad (6)$$

Reescribiendo la ecuación (2) se obtiene:

$$R_c = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \frac{V}{I} \quad (7)$$

De este modo, la resistencia de capa del material se obtiene midiendo la relación V/I (lectura del instrumento) y multiplicando por un factor constante.

Para muestras en donde las dimensiones son comparables con la separación entre puntas, se introduce un factor de corrección y la resistencia de capa R_c se obtiene (para una oblea circular en este caso) mediante:

$$R_c = C(d/s) \frac{V}{I} \quad (8)$$

donde C' es una función de la separación s entre puntas y del diámetro d de la muestra. Este factor de corrección tiende a $\pi/\ln 2$ cuando las dimensiones de la muestra son grandes comparadas con el espacio entre puntas ($\approx 1\text{mm}$).

REFERENCIAS

1. M.Green, "Solar Cells: Operation Principles, Technology and System Applications", Prentice-Hall (1982).
2. C.L.Yaws et al., Solid State Technology, 63 (January 1979).
3. W.Zulehner, "Czochralski growth of silicon", Wacker-Chemitronic, Journal of Crystal Growth 65, 189 (1983).
4. Comunicación oral, Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas - Universidade Estadual de Campinas, San Pablo, Brasil.
5. A.Morales, Solar Cells 22, 319 (1987).
6. A.Cuevas et al., Proc. 19th IEEE PV Specialists' Conf., New Orleans, 918 (1987).
7. F.Pelanchon and P.Mialhe, Solid State Electron. 33, 47 (1990).
8. S.Ghandhi, "VLSI Fabrication Principles Si and GaAs", J.Wiley & Sons (1983).
9. P.Basore, "PC-ID Installation Manual and User's Guide", Iowa State University Research Foundation (1985).
10. D.T.Rover et al., Proc. 17th IEEE Photov. Specialists' Conf., Las Vegas, 703 (1985).
11. E.Sánchez and G.Araújo, Solar Cells 19, 139 (1986).
12. J.C.Durán, G.L.Venier and R.Weht, Solar Cells 31, 497 (1991).
13. G.L.Venier, C.G.Bolzi y J.C.Durán, Actas 15º Reunión Nacional de Energía Solar y Fuentes Alternativas, Catamarca (1992).
14. W.R.Runyan, "Silicon Semiconductor Technology", McGraw-Hill (1965).
15. A.Cuevas, 6th International Photov. Science and Engineering Conf., New Delhi (1992).
16. P.Basore et al., 7th International Photov. Science and Engineering Conf., Nagoya (1993).
17. P.Basore et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 32, 91 (1994).
18. A.U.Ebong et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (3), 271 (1996).
19. R.Holm, "Electric Contact", Springer-Verlag, New York (1967).
20. Semiconductor Cleaning Technology / 1989", Proc. 1st International Symposium on Cleaning Tech. in SC Device Manuf., The Electroch. Society (1990).
21. S.M.Sze, "VLSI Technology", McGraw-Hill Book Company (1983).
22. P.Negrini et al., J. Electrochem. Society 122 (9), 1254 (1975).
23. A.Cuevas, Proc. 22nd IEEE Photov. Specialists' Conf., 466 (1991).
24. C.Lye et al., Proc. Solar '95, Annual Conf. of the Australian and New Zealand Solar Energy Society, Tasmania (1995).
25. A.Cuevas et al., J. Appl. Phys. 80 (6), 3370 (1996).
26. J.C.Schumacher Co. Newsletter 34, Revision 1.
27. J.C.Schumacher Co. Newsletter 29.
28. S.Narayanan and M.Green, Solar Cells 26, 329 (1989).
29. F.M.Smits, "Measurements of sheet resistivities with the four-point probe", The Bell System Technical Journal (1958).
30. J.Hargreaves and D.Millard, "The accuracy of four-point probe measurements on Si", British J. Appl. Phys., 13 (1962).

31. G.C.Jain et al., J. Appl. Phys. 52 (7), 4821 (1981).
32. S.N.Singh and G.C.Jain, Solar Cells 5, 143 (1982).
33. H.Barber et al., J. Electrochemical Society 123 (9), 1404 (1976).
34. M.A.Green, "Silicon solar cells: Advanced principles & practice", University of New South Wales (1995).
35. F.Lowenheim, "Modern Electroplating", Third Edition, J.Wiley & Sons (1974).
36. E.M.Godfrin y E.Campitelli, Anales de la Asociación Física Argentina 6, 43, (1994).
37. Born and Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press 6th Edition (1980).
38. C.G.Bolzi, "Celdas solares de silicio cristalino: resistencia de contacto y su influencia sobre las características del dispositivo" (1993).
39. C.D.Alesi, C.J.Bruno, M.C.Caffaratti, H.R.Caldez, "Carga electrónica para medición de celdas fotovoltaicas" (1991).
40. Norma ASTM E 927 - Solar Simulation for Photovoltaic Application Testing
41. R.J.Matson et al., Solar Cells 11 (2), 105 (1984).
42. J.C.Thang and D.S.Chang, Solar Cells 18, 1 (1986).
43. D.Laplace and I.Youm, Solar Cells 14 (2), 167 (1985).
44. D.Laplace and I.Youm, Solar Cells 14 (2), 179 (1985).
45. T.Núñez, J.C.Durán, E.M.Godfrin, Anales Asoc. Física Argentina 4, 325 (1992).
46. P.A.Basore and B.R.Hansen, 21st IEEE PV Specialists' Conf., 374 (1990).

CAPÍTULO 3

DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE DIFUSIÓN A PARTIR DE LA DEPENDENCIA ENTRE LA CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO Y EL ESPESOR DE UNA CELDA

3.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha detallado anteriormente, el funcionamiento de una celda solar depende de muchos parámetros, entre los cuales la longitud de difusión de portadores minoritarios en la base (L_d) es uno de los más importantes. En el caso de celdas solares de Si monocristalino, el espesor relativamente alto del dispositivo (típicamente, entre 200 y 400 μm) hace necesario disponer de valores elevados de L_d , a fin de obtener celdas de alta eficiencia.

Para lograr valores elevados del tiempo de vida media y de la longitud de difusión, los cristales que conforman el sustrato del dispositivo deben poseer la menor densidad de defectos posible. Al mismo tiempo, las impurezas metálicas deben mantenerse alejadas de la región activa de la celda. El *gettering* [1-5] es una de las técnicas más utilizadas para reducir o eliminar las impurezas metálicas o cualquier otra clase de defectos cristalinos en las obleas, localizándolos en regiones apartadas de las regiones activas o eliminándolos completamente. Esto se lleva a cabo introduciendo uno o más tipos de defectos cristalinos para controlar los defectos indeseables. Las técnicas de *gettering* se clasifican en dos grandes grupos: extrínseco e intrínseco. En el primero, los defectos controladores son introducidos de manera externa, usualmente en la cara posterior de la oblea; en tanto que en el segundo son inducidos en el volumen de la oblea durante el proceso térmico [3]. En consecuencia, L_d depende fuertemente del proceso de elaboración utilizado. Una buena caracterización de la celda requiere, entonces, la medición de L_d sobre el dispositivo final.

Existen numerosos métodos para la determinación de L_d . La mayoría de ellos utilizan la corriente o tensión producida por el exceso de portadores generados por la absorción de ondas electromagnéticas o de un haz de electrones dentro de la celda. Entre los primeros, los más comunes son el método de fotovoltaje superficial (SPV) [6-8], el de fotorrespuesta usando respuesta espectral en alta longitud de onda [9,10], y aquél que utiliza la respuesta en corriente para iluminación desde la cara posterior [11,12]. Los métodos SEM-EBIC [13,14] pertenecen a la segunda categoría. La aplicación de los métodos SPV y de fotorrespuesta [6-10] están limitados a celdas con $d/L_d > 2.5$, mientras que el método desarrollado por Jain, Singh y Kotnala (JSK) [11] es aplicable a celdas con estructura n^+pp^+ o p^+mm^+ y con $d/L_d > 0.6$, determinando L_d a partir de la pendiente de la recta obtenida graficando la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) en función de la intensidad de la radiación monocromática incidente.

En el presente trabajo se analizó el comportamiento de J_{sc} en función del espesor de la oblea y su relación con la longitud de difusión de portadores minoritarios en la base, ante iluminación posterior al igual que la técnica JSK. Como consecuencia de este análisis, se propone un método de medición de L_d , a partir de los valores de corriente de cortocircuito variando el espesor de las celdas analizadas en lugar de la longitud de onda de la radiación incidente.

3.2 J_{sc} Y SU RELACIÓN CON DIVERSOS PARÁMETROS: FUNDAMENTOS DEL MÉTODO PROPUESTO

Dado un dispositivo fotovoltaico con estructura n^+pp^+ (p^+nn^+) iluminado por su cara posterior p^+ (n^+), la corriente fotogenerada y, en consecuencia, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) dependen de diversos parámetros. En adelante sólo se discutirá el caso n^+pp^+ , siendo inmediata la generalización a la otra estructura. Entre los parámetros importantes, podemos destacar a:

- L_d , que determina básicamente la probabilidad, con un comportamiento típicamente exponencial, de que los electrones de la banda de conducción de la base (portadores minoritarios) alcancen la juntura n^+p ;
- la velocidad de recombinación superficial en la cara posterior, así como el dopaje y la profundidad del emisor correspondiente, los cuales influyen sobre la recombinación de portadores en la zona.

Por otra parte, la intensidad y distribución espectral de la radiación incidente determinan la cantidad de portadores generados en cada zona, así como además su distribución espacial dentro de la celda (debido a la fuerte dependencia del coeficiente de absorción con la longitud de onda). En consecuencia, estos factores influyen directamente sobre la corriente de cortocircuito.

Resumiendo, la corriente de cortocircuito J_{sc} depende de las características del dispositivo y de la radiación. Sin embargo, para iluminación posterior, la distancia entre las diferentes zonas del dispositivo en que se generan portadores y la juntura frontal n^+p que separa los electrones de los huecos, varía monótonamente con el espesor d de la oblea. En consecuencia, es de esperar que la variación de J_{sc} con d sea función casi exclusiva de L_d .

3.3 MODELO TEÓRICO

Consideremos una celda n^+pp^+ iluminada desde su parte posterior p^+ . En estado estacionario, la ecuación unidimensional de continuidad para los electrones en la región p (donde son portadores minoritarios) es [15]:

$$\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{n - n_p}{L_d^2} = - \sum_{\lambda=\lambda_{min}}^{\lambda=\lambda_x} \frac{N_{ph}(1 - R_\lambda)}{D_n L_\lambda} \exp\left(-\frac{x}{L_\lambda}\right) \quad (3.1)$$

donde λ_{min} es el mínimo valor de longitud de onda de una fuente de iluminación policromática, debajo del cual la radiación haría una contribución despreciable a la densidad de corriente fotónica en la celda, siendo para el espectro solar $\lambda_{min} = 0.28 \mu m$. λ_x es la longitud de onda de corte ($\lambda_x = hc/E_x$) y depende del ancho de banda prohibida del semiconductor. En el caso del silicio $\lambda_x = 1.108 \mu m$. D_n es el coeficiente de difusión de los electrones, L_d es la longitud de difusión, n_p es la densidad de electrones de equilibrio en la región p, N_{ph} es el flujo incidente de fotones en la superficie ($x = 0$), L_λ es la profundidad de absorción (definida como la recíproca del coeficiente de absorción α_λ) correspondiente a la longitud de onda λ , y R_λ es la reflectancia de la superficie p⁺.

La utilización de una fuente policromática determina que la corriente colectada sea una sumatoria infinita (o equivalentemente una integral en λ) correspondiente a las contribuciones de cada una de las longitudes de onda que conforman el espectro. Esto implica el conocimiento del coeficiente de absorción como función de λ para todo el espectro, el cual varía según la fuente bibliográfica consultada, e introduce complicaciones adicionales en el cálculo de la corriente de cortocircuito.

Por lo tanto, la ecuación de continuidad (3.1) utilizando una fuente monocromática se reduce a:

$$\frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n - n_p}{L_d^2} = - \frac{N_{ph} (1 - R_\lambda)}{D_n L_\lambda} \exp\left(-\frac{x}{L_\lambda}\right) \quad (3.2)$$

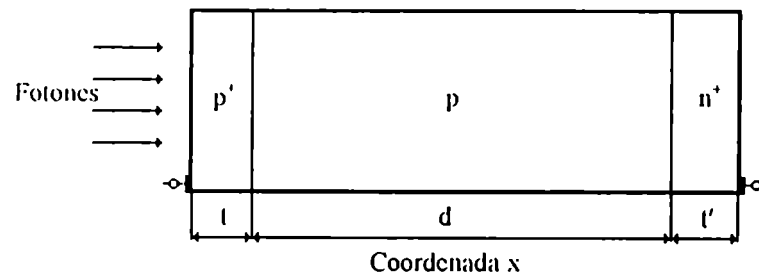


Figura 3.1. Celda solar con estructura p⁺-p-n⁺ iluminada desde la región p⁺.

Llamando t y d a los espesores de las regiones p⁺ y p respectivamente (figura 3.1), la ecuación anterior puede ser resuelta con las siguientes condiciones de contorno en los límites de la juntura p-p⁺ ("low-high") y la juntura p-n⁺ de la región p.

$$n|_{x=t+d} = n_p \exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) \quad (3.3)$$

y

$$D_n \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=t} = S_b (n|_{x=t} - n_p) \quad (3.4)$$

donde V_j es el fotovoltaje desarrollado en la juntura p-n⁺ y S_b es la velocidad de recombinación superficial efectiva de los electrones en la juntura p⁺-p [15]. Esta

velocidad de recombinación, que refleja las propiedades de la juntura "low-high" en la parte posterior de una celda convencional n-p, es estrictamente una función de las características de la región p⁺ (velocidad de recombinación superficial, espesor, longitud de difusión y constante de difusión) y del potencial "built-in" de la juntura p-p⁺, el cual puede considerarse despreciable para niveles de iluminación de un sol o menores [16,17].

Cuando la región p⁺ es muy delgada y la intensidad de la iluminación es lo suficientemente alta, la densidad de corriente de cortocircuito es mayormente el resultado de la colección de electrones generados en la base. En tales casos, la solución de la ecuación (3.2) con las condiciones de contorno (3.3) y (3.4) determina la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) como [11,18]:

$$J_{sc} = -\frac{qI_m \lambda (1 - R_\lambda) L_d \alpha_\lambda}{hc (L_d^2 \alpha_\lambda^2 - 1)} \exp(-t \alpha_\lambda) \times \left\{ \frac{\beta + L_d \alpha_\lambda}{\cosh(d/L_d) + \beta \sinh(d/L_d)} - \exp(-d \alpha_\lambda) \times \right. \\ \left. \times \left[L_d \alpha_\lambda + \frac{\cosh(d/L_d)}{\sinh(d/L_d)} - \frac{1}{\sinh(d/L_d) (\cosh(d/L_d) + \beta \sinh(d/L_d))} \right] \right\} \quad (3.5)$$

donde q , h y c son, respectivamente, la carga del electrón, la constante de Planck y la velocidad de la luz, y $\beta = S_b L_d / D_n$ es la velocidad de recombinación en la parte posterior de la base de la celda, o sea en la juntura p-p⁺, normalizada y adimensional. Solamente cuando la fotogeneración en la región p⁺ y cuando la densidad de corriente de recombinación en la zona de carga espacial "low-high" son despreciables, S_b tiene significado como la velocidad de recombinación superficial vista por la sección n-p de la celda [17]. En caso contrario, la relación entre los parámetros β y S_b resulta mucho más engorrosa, involucrando un gran número de parámetros característicos de las zonas p y p⁺, lo cual complica significativamente el análisis [17,19].

Teniendo en cuenta que para celdas de silicio cristalino los valores típicos de d varían entre 200 y 400 μm , la exponencial $\exp(-d \alpha_\lambda)$ puede considerarse nula, excepto para longitudes de onda cercanas a 1,1 μm . Esto sucede debido a que para longitudes de onda muy cercanas a aquella correspondiente al gap del silicio, el coeficiente de absorción se reduce drásticamente permitiendo que el segundo término dentro de la llave en (3.5) resulte de magnitud comparable con el primero. Despreciando dicho término, J_{sc} se reduce a:

$$J_{sc} = -\frac{qI_m \lambda (1 - R_\lambda) L_d \alpha_\lambda}{hc (L_d^2 \alpha_\lambda^2 - 1)} \exp(-t \alpha_\lambda) \frac{\beta + L_d \alpha_\lambda}{\cosh(d/L_d) + \beta \sinh(d/L_d)} \quad (3.6)$$

Reordenando y definiendo $\mu = d/L_d$, se tiene:

$$\left| \frac{J_{sc}}{A} \right| = \frac{2(\beta + L_d \alpha_\lambda)}{(1 + \beta) \exp(\mu) + (1 - \beta) \exp(-\mu)} \quad (3.7)$$

donde $A = -\frac{qI_m \lambda (1 - R_\lambda) L_d \alpha_\lambda}{hc(L_d^2 \alpha_\lambda^2 - 1)} \exp(-l \alpha_\lambda)$.

Aplicando logaritmos y realizando la derivada parcial con respecto a μ , se obtiene:

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{J_{sc}}{A}\right)}{\partial \mu} \equiv -\frac{(1 + \beta) \exp(\mu) - (1 - \beta) \exp(-\mu)}{(1 + \beta) \exp(\mu) + (1 - \beta) \exp(-\mu)} \quad (3.8)$$

Realizando un nuevo cambio de variables, se obtiene finalmente:

$$f'(d) = \frac{\partial}{\partial d} \ln\left[\frac{J_{sc}}{A}\right] = \frac{\partial}{\partial d} \ln[J_{sc}] \equiv -\frac{1}{L_d} \frac{(1 + \beta) \exp\left(\frac{d}{L_d}\right) - (1 - \beta) \exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)}{(1 + \beta) \exp\left(\frac{d}{L_d}\right) + (1 - \beta) \exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)} \quad (3.9)$$

donde se ha definido la función $f'(d)$ tomando directamente al espesor como variable, a fin de simplificar la notación en adelante.

Al haber definido la variable J_{sc} / A , haber aplicado logaritmo y luego derivado, nos hemos independizado de algunos parámetros importantes como la potencia incidente, el espesor y la reflectividad de la cara p' . Esto evita la necesidad de recurrir a un espectrofotómetro para la medición de R_λ y de tener que estimar el espesor l a partir de algún perfil de difusión de la impureza utilizada. Pero la mayor ventaja del método es que la ecuación (3.9) resulta fundamentalmente independiente de la longitud de onda y, dentro del rango de validez de la aproximación realizada, puede utilizarse con luz no monocromática. Esto es de enorme importancia debido a que, como se puntualizó anteriormente, los valores del coeficiente de absorción son normalmente extraídos de la bibliografía disponible y usualmente varían según la fuente consultada, lo que provocaría un error adicional en la determinación.

Con respecto al cálculo de L_d , se considera primero un caso particular simplificado que conduce a una solución sencilla del problema (a), y luego el caso general con su resolución numérica correspondiente (b).

(a) Caso particular

La ecuación (3.9) que expresa la derivada logarítmica en función del espesor, puede reescribirse de la siguiente forma:

$$f'(d) \cong -\frac{1}{L_d} \left[1 - \frac{2(1-\beta)\exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)}{(1+\beta)\exp\left(\frac{d}{L_d}\right) + (1-\beta)\exp\left(-\frac{d}{L_d}\right)} \right] \quad (3.10)$$

Si L_d es mucho menor que los espesores considerados, el segundo término dentro del corchete en la ecuación (3.10) resulta despreciable frente al 1, y la derivada del $\ln(J_{sc})$ con respecto a d resulta prácticamente independiente del espesor e igual a $(-1/L_d)$.

Se observa que en estas condiciones no es posible obtener ninguna información sobre β (o sea, sobre la velocidad de recombinación superficial) ya que desaparece de la ecuación al despreciar los términos mencionados, y que L_d se calcula directamente de la pendiente del $\ln(J_{sc})$ en función de d . El segundo término dentro del corchete en (3.10) representa entonces el error relativo de la aproximación efectuada al calcular la longitud de difusión de esta manera sencilla.

A fin de estimar el rango de validez de esta aproximación se estableció una cota superior para el error relativo del 10%, y se tuvo en cuenta un conjunto de valores posibles para la velocidad de recombinación superficial entre superficies pasivadas (típicamente 10^2 - 10^3 cm/s) y no pasivadas (10^6 - 10^7 cm/s) en el cálculo del parámetro β . A partir de estas consideraciones, la validez del modelo resulta apropiada para celdas con valores de $d/L_d > 1,5$. En particular, para un rango importante de valores de β cercanos a 1, la aproximación llevada a cabo puede aplicarse con resultados razonables incluso para L_d comparable o aún mayor que los valores de d .

(b) Caso general

En un caso más general, $f'(d)$ depende no sólo de L_d sino también de β . Aquí, el cálculo de L_d requiere una resolución numérica de la ecuación (3.9), para lo cual debe disponerse de mayor información acerca de la curva de variación de la derivada logarítmica de la corriente de cortocircuito en función del espesor.

Existen diversas alternativas para la resolución de este problema. A continuación, a modo de ejemplo, se propone un método iterativo sencillo que utiliza el valor de la derivada para dos valores de d .

Considérese conocida $f'(d)$, a partir de mediciones de corriente de cortocircuito, para d_1 y d_2 , con $d_1 \cdot d_2$ (por ejemplo, $d_1=200\mu\text{m}$ y $d_2=400\mu\text{m}$). Teniendo en cuenta que la influencia del parámetro β disminuye para valores grandes de d (Ec. (3.9)), se propone una solución de orden cero dada por:

$$\beta^{(0)} = 1$$

$$f'(d_2) = -\frac{1}{L_d^{(0)}} \Rightarrow L_d^{(0)} = -\frac{1}{f'(d_2)} \quad (3.11)$$

De Ec. (3.11), se obtienen las ecuaciones que definen β y L_d para el orden $(i+1)$ a partir de las soluciones de orden i :

$$\beta^{(i+1)} = -\frac{[f'(d_1)L_d^{(i)} + 1]E_1 + [f'(d_1)L_d^{(i)} - 1]E_1^{-1}}{[f'(d_1)L_d^{(i)} + 1]E_1 - [f'(d_1)L_d^{(i)} - 1]E_1^{-1}} \quad (3.12)$$

$$L_d^{(i+1)} = -\frac{1}{f'(d_2)} \frac{(1 + \beta^{(i+1)})E_2 - (1 - \beta^{(i+1)})E_2^{-1}}{(1 + \beta^{(i+1)})E_2 + (1 - \beta^{(i+1)})E_2^{-1}}$$

donde $E_{1,2} = \exp\left(\frac{d_{1,2}}{L_d^{(i)}}\right)$ y $E_{1,2}^{-1} = \exp\left(-\frac{d_{1,2}}{L_d^{(i)}}\right)$.

Se resuelve entonces el problema iterativamente hasta alcanzar convergencia en los valores de β y L_d .

3.4 APLICACIÓN DEL MODELO A RESULTADOS DE SIMULACIONES TEÓRICAS

A fin de evaluar el modelo teórico presentado, se aplicó el mismo a resultados del programa de simulación unidimensional PC-1D [20]. Mediante este programa, se calculó J_{sc} , con iluminación por la cara posterior, para celdas de silicio cristalino del tipo n'pp' y también n'p (sin emisor posterior), para diferentes espesores.

Se consideraron celdas con diversas características, en particular en lo referente a la longitud de difusión de portadores minoritarios en la base (L_d) y a la velocidad de recombinación superficial. A fin de encuadrar el problema dentro de las hipótesis del modelo teórico presentado, se consideraron espectros de iluminación con longitudes de onda no mayores a 0,8 μm . En particular, se utilizó un espectro solar AM 1.5 truncado en dicha longitud de onda (experimentalmente esto se logra mediante un filtro pasabajos).

Las figuras 3.2 y 3.3 muestran la dependencia de la corriente de cortocircuito J_{sc} con el espesor de la celda, para 3 valores de L_d (100, 200 y 1000 μm), en dispositivos con estructura n'pp' y n'p, respectivamente. Los cálculos se llevaron a cabo para celdas de 4 cm^2 , con una zona n' de 38 Ω/\square de resistencia de capa y una profundidad de juntura frontal de 0,3 μm . En el caso de la celda con emisor posterior se consideró una zona p' con una profundidad de juntura de 2,4 μm .

La intensidad de luz incidente sobre la cara posterior ingresada al programa fue de 40 mW/cm^2 , valor estimado de acuerdo al corte del espectro, y en todos los casos se adimensionalizó la corriente usando una referencia $J_0=1\text{mA}$.

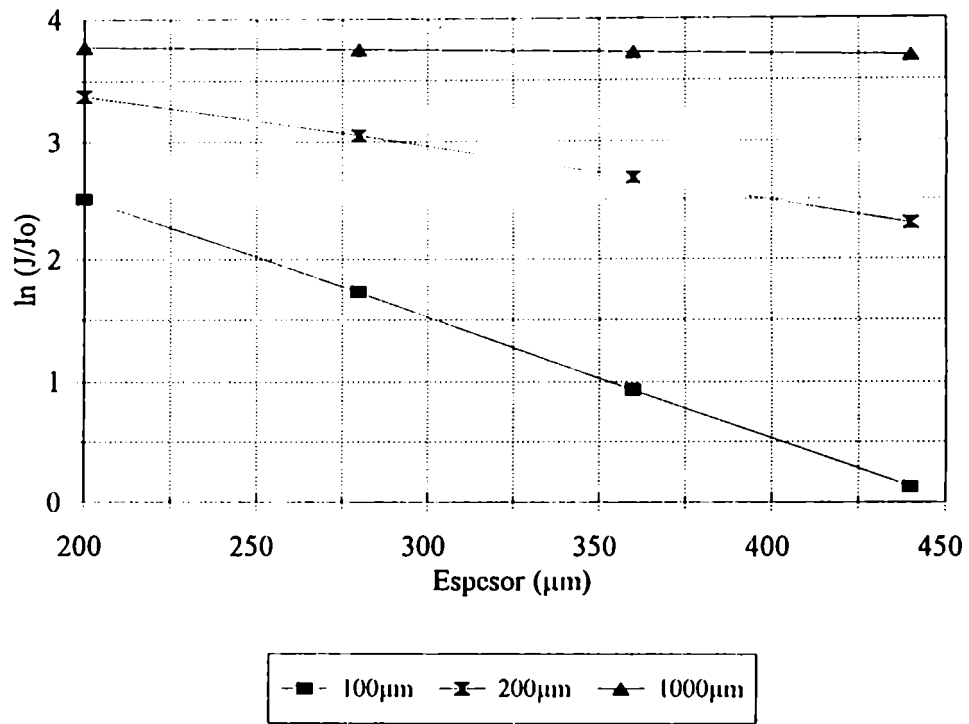


Figura 3.2. Variación del $\ln(J_s/J_0)$ en función del espesor de la celda con estructura n^+pp^+ , para 3 valores diferentes de L_d y considerando una cara posterior pasivada con $S_p = 100\text{cm/s}$.

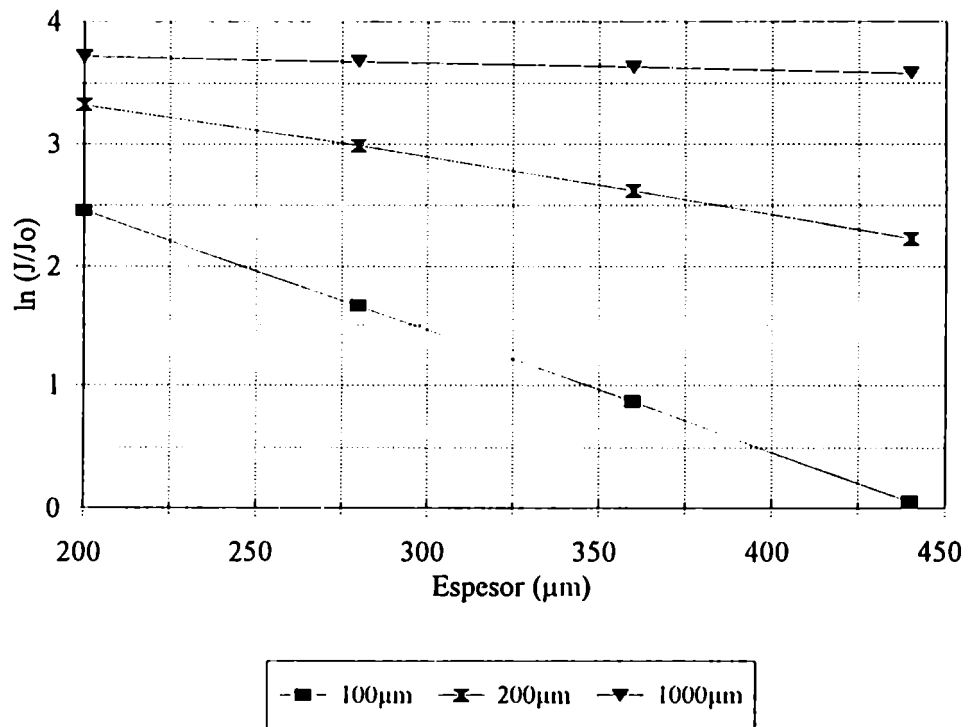


Figura 3.3. Variación del $\ln(J_s/J_0)$ en función del espesor de la celda con estructura n^+p , para tres valores diferentes de L_d y considerando una cara posterior pasivada con $S_p = 100\text{cm/s}$.

Los gráficos precedentes muestran la dependencia lineal del logaritmo de la corriente con el espesor. Para $L_d = 100$ y $200 \mu\text{m}$, como se verá más adelante, la pendiente de la recta permite obtener una buena aproximación para la longitud de difusión.

Se aplicó el método propuesto a celdas con estructura n^+pp^+ con las características ya detalladas, realizando los cálculos para los 3 valores de L_d considerados y para 2 velocidades de recombinación superficial S_{p^+} , en la cara p^+ (100 cm/s , típica en superficies pasivadas, y 10^5 cm/s).

Cabe recalcar que la velocidad de recombinación superficial S_{p^+} utilizado como parámetro de entrada en el programa de simulación no coincide con el parámetro S_b definido en la Sec. 3 (excepto para el caso simple de una celda n^+p), dado que este último corresponde a la velocidad de recombinación en la junta pp^+ y no a la superficie externa de la celda. Ambos parámetros están relacionados a través de una expresión que involucra las características de la zona p^+ [11,17].

Utilizando los valores de corriente de cortocircuito obtenidos para diferentes espesores d , se calculó numéricamente la derivada del logaritmo para tres valores de d : 200 , 350 y $500 \mu\text{m}$. A continuación, se aplicó el método propuesto (caso (b)) para calcular L_d y β a partir de $f'(d_1)$ y $f'(d_2)$, con $d_1 = 200 \mu\text{m}$ y $d_2 = 350 \mu\text{m}$ (Tabla 3.1) y con $d_1 = 200 \mu\text{m}$ y $d_2 = 500 \mu\text{m}$ (Tabla 3.2).

Tabla 3.1 Valores calculados para L_d y β , utilizando el método propuesto (caso (b)) con valores de $f'(d)$ en $d_1 = 200 \mu\text{m}$ y $d_2 = 350 \mu\text{m}$ obtenidos mediante el PC-1D para diferentes pares de valores L_d y S_{p^+} .

L_d (μm)	100		200		1000	
S_{p^+} (cm/s)	100	10^5	100	10^5	100	10^5
L_d (μm) calc.	99.7	99.8	200.0	200.0	1004	1003
β calc.	-0.053	0.289	0.013	0.717	0.162	3.67
Nro. iter.	2	2	4	3	9	30

Tabla 3.2. Valores calculados para L_d y β , utilizando el método propuesto (caso (b)) con valores de $f'(d)$ en $d_1 = 200 \mu\text{m}$ y $d_2 = 500 \mu\text{m}$ obtenidos mediante el PC-1D para diferentes pares de valores L_d y S_{p^+} .

L_d (μm)	100		200		1000	
S_{p^+} (cm/s)	100	10^5	100	10^5	100	10^5
L_d (μm) calc.	99.4	99.4	199.7	199.7	1003	1000
β calc.	-0.099	0.209	0.009	0.705	0.161	3.66
Nro. iter.	2	2	2	2	5	16

Se observa que el método propuesto recupera con un error inferior al 1% los valores de L_d utilizados como datos de entrada en el programa de simulación. Por su parte, si bien β no tiene una relación sencilla con S_{p+} , el valor resultante da una idea del orden de magnitud de la recombinación superficial en la cara p' (obsérvese que β resulta entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayor para $S_{p+}=10^5$ cm/s que para $S_{p+}=100$ cm/s, para igual L_d). Los valores de β negativos obtenidos en algunos casos carecen de sentido físico, y se originan debido a problemas numéricos asociados al método iterativo propuesto, en los casos en que el β correspondiente es cercano a cero.

Desde el punto de vista de la aplicación experimental del modelo presentado, el caso particular de L_d mucho menor que el espesor (caso (a)) presenta la gran ventaja de un menor requerimiento de precisión en la determinación de J_{sc} . En tal sentido, se calcularon los valores de L_d como la inversa de la f' obtenida por cuadrados mínimos en todo el intervalo de espesores considerados, para diferentes juegos de parámetros. En la Tabla 3.3 se presentan los valores de L_d así obtenidos, y se los compara con los datos correspondientes utilizados como parámetros de entrada en la simulación con el PC-ID.

Asimismo, dado que desde el punto de vista experimental resulta aún más simple realizar mediciones utilizando fuentes de iluminación con espectros que incluyen longitudes de onda superiores a los 800 nm, en la Tabla 3.3 se presentan además las estimaciones de L_d realizadas a partir de la corriente de cortocircuito obtenida mediante el PC-ID con dos tipos de iluminaciones: espectro solar AM 1.5, y lámpara de tungsteno halógena con reflector dicróico. Esta última es de interés ya que puede ser utilizada como sol artificial.

Tabla 3.3. Valores estimados de L_d mediante un ajuste por cuadrados mínimos (caso (a)) del $\ln(J_{sc})$ en función del espesor d en el intervalo 200-500 μm , para diferentes de valores L_d y S_{p+} y distinta iluminación.

L_d (μm)	100		200		1000	
S_{p+} (cm/s)	100	10^5	100	10^5	100	10^5
L_d (μm) calc.	100.3	100.0	216.9	202.7	2143	549
L_d (μm) calc.- AM 1.5	127.4	137.1	240.9	238.8	3460	692
L_d (μm) calc.- Dicr.	104.6	106.0	221.3	208.5	2245	571

Se observa que los resultados obtenidos con el modelo simple de dependencia lineal del $\ln(J_{sc})$ con d , utilizando iluminación con longitud de onda menor que 800 nm, da una estimación razonable de L_d para valores de este parámetro menores o inclusive comparables con los espesores de obleas considerados. Para fuentes de luz que no satisfacen dicha condición, el error se incrementa, pudiéndose considerar el resultado obtenido como una cota superior del valor real de L_d (para L_d menor que los espesores considerados).

A diferencia de lo que sucede con los otros valores de longitud de difusión, se aprecia claramente que en el caso $L_d = 1000 \mu\text{m}$ el resultado depende fuertemente de la velocidad de recombinación superficial S_p .

3.5 APLICACIÓN DEL MODELO A RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se realizaron experiencias de laboratorio a fin de verificar la aplicabilidad del método propuesto, sobre celdas solares n^+pp^+ y n^+p de silicio cristalino cortadas en cuadrados de 2,5 cm de lado de diferentes espesores (típicamente entre 150 y 500 μm). Para lograr los espesores deseados se partió de las obleas de origen comercial (italianas de alrededor de 550 μm y brasileñas de 420 μm) las cuales fueron sometidas a un pulido químico controlado, y manejando los tiempos de ataque sobre cada una.

Para la elaboración de los dispositivos con estructura n^+pp^+ se utilizó nuevamente la técnica descrita en el Capítulo 2 [21] de este trabajo, la cual consta básicamente de una difusión en un único paso de P , para formar la zona n^+ , y de Al , para la p^+ . Como contactos frontal y posterior, se depositaron por evaporación multicapas de $Ti-Pd-Ag$. Dado que las celdas debían ser medidas con iluminación desde su cara posterior, se depositó en ésta una grilla, en tanto que en la cara frontal n^+ se utilizó un contacto completo.

Las celdas con estructura n^+p se elaboraron mediante una técnica de difusión similar a la anterior, pero sin evaporación previa de Al en alguna de sus caras, a fin de evitar la generación de la zona p^+ . Como consecuencia de este proceso la cara a iluminar poseía una capa de óxido pasivante, que reducía fuertemente la velocidad de recombinación superficial en la cara. Para lograr el contacto posterior en forma de grilla se utilizó Al , en tanto que para el contacto completo frontal se utilizó la multicapa de $Ti-Pd-Ag$.

Cabe destacar que en ambos tipos de estructura se utilizó la técnica de oxidación húmeda detallada en el Capítulo 2 para la apertura de ventanas en la cara frontal n^+ , lo cual resultaba ventajoso porque normalizaba el área de colección de portadores para todas las celdas.

La respuesta eléctrica de las celdas elaboradas se obtuvo iluminando las mismas por su cara posterior (p^+ o p según el caso) mediante un flash fotográfico con lámpara de xenón, cortando el espectro del mismo en 650nm, y utilizando un osciloscopio para la medición de la corriente de cortocircuito. Cabe destacar que la duración del pulso del flash ($\approx 100\text{ms}$) era muy superior al tiempo de respuesta de la celda (del orden de los μs), lo que permitió considerar al flash como una fuente continua. En caso de haber sido las magnitudes comparables, se deberían haber desarrollado los cálculos en régimen transitorio y no estacionario.

Se realizaron diversas experiencias de elaboración de celdas con diferentes espesores. Al igual que los otros desarrollos relacionados con el presente trabajo, se detectaron problemas de repetibilidad y confiabilidad de los resultados, muy probablemente asociados a la no disponibilidad de equipos e insumos específicos. A continuación se analizan los mejores resultados obtenidos en cada tipo de estructura.

En la figura 3.4 se observa la variación del $\ln(J_{sc})$ -adimensionalizando nuevamente la corriente- en función del espesor, así como la recta ajustada por cuadrados mínimos, para una celda con emisor posterior y estructura n^+pp^+ , elaborada a partir de una oblea de origen italiano.

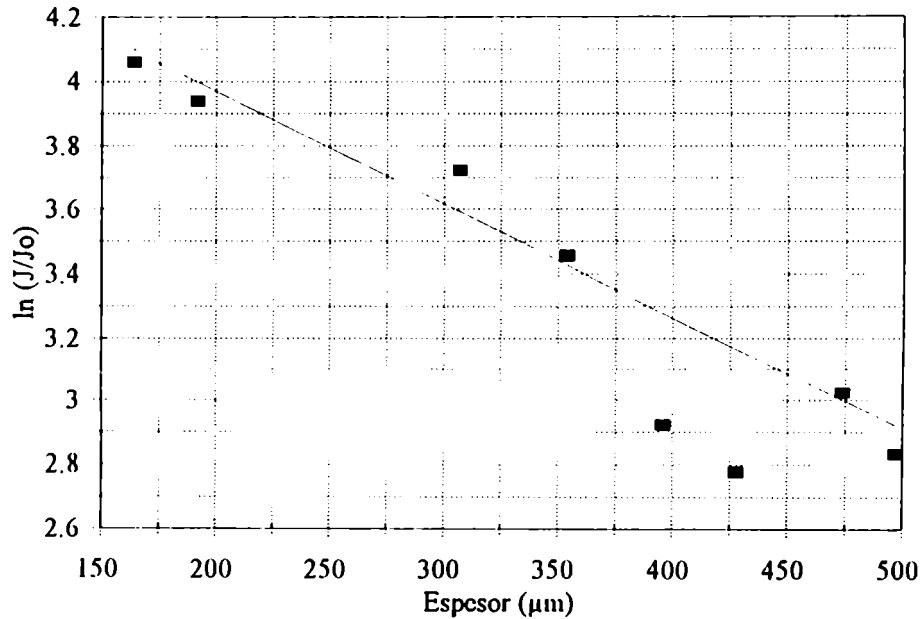


Figura 3.4. Variación del $\ln(J_{sc}/J_o)$ con el espesor y ajuste correspondiente, para una celda con estructura n^+pp^+ .

Cabe mencionar que las celdas elaboradas con espesores de 396 y 428 μm no fueron tomadas en cuenta al efectuar la regresión, porque poseían muy pobres características eléctricas (muy baja corriente, pobre factor de forma, etc.), y mostraban un comportamiento claramente diferente al resto.

Una vez efectuados los cálculos, se obtuvo un valor para la longitud de difusión de 283 μm , con un coeficiente de correlación $\rho = 0,97$ y un error asociado en la dispersión estadística al cálculo de L_d del 9%.

A fin de analizar el comportamiento de las celdas con estructura n^+pp^+ al ser iluminadas sin recorte del espectro, se midió la corriente de cortocircuito de las mismas utilizando el sol artificial descrito anteriormente. En este caso, el resultado del ajuste por cuadrados mínimos arrojó un valor para la longitud de difusión de 330 μm , con una dispersión mucho mayor que utilizando el flash con espectro cortado y un coeficiente de correlación de 0,9.

La figura 3.6 muestra la variación del $\ln(J_{sc}/J_o)$ en función del espesor, así como la recta ajustada por cuadrados mínimos, para una celda con estructura n^+p , elaborada en este caso a partir de una oblea de origen brasileño.

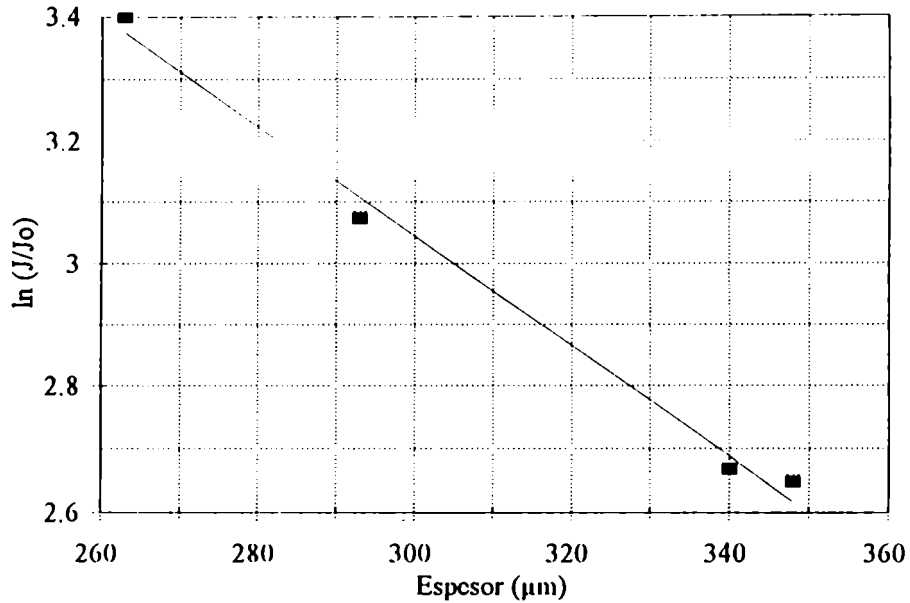


Figura 3.5. Variación del $\ln (J_{sc}/J_0)$ con el espesor y ajuste correspondiente, para una celda con estructura n+p.

Aquí, el valor de la longitud de difusión obtenida tras la regresión fue de $112 \mu\text{m}$, con un coeficiente de correlación $\rho = 0,99$ y un error en la dispersión estadística asociado al cálculo de L_d del 5%.

La estimación del error asociado al cálculo de L_d en cada caso (con y sin emisor posterior), fue expresada a partir del error de los coeficientes al efectuar la regresión.

El gráfico del $\ln(J_{sc})$ en función del espesor de las celdas muestra, especialmente para las celdas con estructura n+p, una muy buena correlación de acuerdo a lo esperado teóricamente. Las celdas con emisor posterior presentan una importante dispersión, posiblemente debida a problemas de repetibilidad en el proceso de elaboración.

La dispersión de los resultados obtenidos no permitió aplicar el método general (que utiliza la derivada de la función en dos puntos de la curva) para la determinación de los dos parámetros, β y L_d .

3.6 CONCLUSIONES

El método propuesto resulta sumamente promisorio para la caracterización de celdas solares de silicio cristalino, ya que permite la determinación de la longitud de difusión en el dispositivo final con requerimientos mínimos de equipamiento. Los ajustes de resultados de simulaciones con el programa PC-1D, muestran una dependencia funcional en muy buen acuerdo con el modelo descrito. Más aún, dichos ajustes permiten recuperar los valores de β y L_d utilizados en la simulación, mediante un sencillo método numérico.

Como se ha dicho anteriormente, la mayoría de los métodos utilizados para la determinación de L_d tienen validez sólo cuando $d/L_d > 2.5$, lo cual representa una restricción realmente importante. Otros métodos existentes en la bibliografía tienen un rango mayor de validez, pero llevan a cabo aproximaciones muy fuertes que requieren de condiciones de trabajo muy particulares.

El método desarrollado en este trabajo sólo requiere de un corte del espectro (por ejemplo en 650 nm) sin necesidad de utilizar una fuente de luz monocromática, condición fundamental para cualquiera de los otros métodos. El caso general (b), que utiliza la variación de la derivada de J_{sc} , en función del espesor de la celda, no presenta restricciones en cuanto a la relación entre d y L_d , mientras que los resultados de simulaciones teóricas muestran que el modelo propuesto recupera con un error inferior al 1% los valores de longitud de difusión utilizados como entrada en el programa PC-1D. El caso particular (a), el cual calcula el valor de L_d como la inversa de la derivada obtenida por cuadrados mínimos en el intervalo de espesores considerado, es aplicable solamente cuando $d/L_d > 1.5$, pero resulta mucho más sencillo que el anterior, y presenta la gran ventaja de un menor requerimiento de precisión en la determinación de J_{sc} .

Los resultados de las experiencias realizadas en el laboratorio con celdas con estructura n^+p y n^+pp^+ , muestran en ambos casos un razonable acuerdo respecto de la dependencia funcional prevista por el modelo teórico. La correlación en el caso particular de las celdas sin emisor posterior fue muy buena, obteniendo un valor para la longitud de difusión acorde a lo esperado. Las celdas con emisor posterior mostraron una correlación razonable, pero con una dispersión claramente mayor a las anteriores, debido esto muy posiblemente a la inhomogeneidad de la aleación Si-Al que conforma el emisor p^+ , y a la -reducida pero no eliminada- falta de repetibilidad en el proceso de elaboración de los dispositivos.

REFERENCIAS

1. O.Paz et al., *J. Electrochem. Soc.* 126 (10), 1754 (1979).
2. L.Baldi et al., *J. Electrochem. Soc.* 127(1), 164 (1980).
3. J.S.Kang and D.K.Schoder, *J. Appl. Phys.* 65(8), 2974 (1989).
4. R.Lagos et al., *Proc. First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, pág. 1629, Hawaii (1994).
5. R.D.Thompson and K.N.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 41(5), 440 (1982).
6. A.M.Goodman, *J. Appl. Phys.* 32, 2550 (1961).
7. W.E.Phillips, *Solid St. Electron.* 15(10), 1097 (1972).
8. M.K.Alam and Y.T.Yeow, *Solid St. Electron.* 24(12), 1117 (1981).
9. E.D.Stokes and T.L.Chu, *Appl. Phys. Lett.* 30(8), 425 (1977).
10. A.Agarwala et al., *Solid St. Electron.* 23(10), 1021 (1980).
11. G.C.Jain et al., *Solar Cells* 8, 239 (1983).
12. S.K.Sharma et al., *J. Appl. Phys.* 18, 3550 (1986).
13. Zimmermann, *Phys. Stat. Sol.* 12, 671 (1972).
14. D.E.Ioannou and S.M.Davidson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12, 1339 (1979).
15. S.N.Singh and G.C.Jain, *Solar Cells* 5, 143 (1982).
16. A.G.Sabnis, *Solid St. Electron.* 21, 581 (1978).
17. R.J.McPartland and A.G.Sabnis, *Solid St. Electron.* 23, 605 (1980).
18. P.K.Basu, S.N.Singh, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 33, 317 (1994).
19. S.N.Singh and P.K.Singh, *Solid St. Electron.* 33(7), 968 (1990).
20. D.T.Rover, P.A.Basore and G.M.Thorson, *Proceedings of the 17th. IEEE Photovoltaic Specialists' Conference, Las Vegas*, 703 (1985).
21. P.Basore et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32, 91 (1994).

CAPÍTULO 4

CELDA SOLARES CON DIFUSIONES LOCALIZADAS: UNA ALTERNATIVA PARA LA CARACTERIZACIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el Capítulo 2, las celdas solares de silicio monocristalino convencionales están constituidas generalmente por un emisor frontal y uno posterior, fuertemente dopados, que cubren toda la superficie de la oblea. La elevada concentración de impurezas en los emisores da lugar a una fuerte recombinación en los mismos (causada principalmente por efecto Auger). Este efecto se puede minimizar, por ejemplo, reduciendo el volumen de dichos emisores.

Las celdas de alta eficiencia [1-7] requieren en cambio de estructuras más complicadas basadas en la difusión de dopantes en determinadas áreas del dispositivo. Estas difusiones localizadas permiten modificar el funcionamiento de la celda en varios aspectos, tales como: recombinación en las zonas fuertemente dopadas (modificando en consecuencia la respuesta espectral), resistencias serie asociadas a las diferentes regiones de la celda, y el efecto sombra producido por la grilla de contacto metálico.

En el presente trabajo, se propuso un modelo que permite hacer uso de dispositivos con difusiones localizadas, similares a las utilizadas en celdas de alta eficiencia, para la determinación de dos parámetros fundamentales en el funcionamiento de cualquier dispositivo fotovoltaico: la longitud de difusión de portadores minoritarios y la velocidad de recombinación superficial.

El principio en que se basan la gran mayoría de los métodos de medición de longitud de difusión es más o menos el mismo: portadores minoritarios que son inyectados en una región específica del semiconductor, pudiendo difundir hacia algún colector separado una distancia de usualmente algunas longitudes de difusión respecto de la fuente de generación. La longitud de difusión (L_d) puede determinarse midiendo ya sea la razón entre la corriente colectada y la inyectada o, preferiblemente en muchos casos, midiendo la corriente colectada como función de la separación colector-fuente. La bondad de las técnicas experimentales disponibles radica fundamentalmente en la variedad de métodos de inyección, métodos de colección, medios de variar la separación, y además la geometría empleada.

El modelo teórico propuesto, al igual que el utilizado en el capítulo anterior, posee las ventajas de no necesitar iluminación monocromática y de que las mediciones correspondientes se realizan con un equipamiento sumamente simple.

4.2 ANTECEDENTES RELACIONADOS CON EL TEMA

Como paso previo a la descripción del modelo propuesto, vale la pena realizar una breve síntesis sobre dos técnicas utilizadas para la medición de los parámetros mencionados, y que están de alguna manera relacionados con el presente trabajo.

4.2.1 Celdas solares con contactos posteriores interdigitados

Entre las distintas celdas solares con difusiones localizadas [1-7] y diseñadas para operar bajo niveles relativamente altos de irradiancia, la celda con contactos posteriores interdigitados (interdigitated back contact, IBC) presenta varias características interesantes [5]. En este dispositivo, los pares electrón-hueco son generados en una base con tiempo de vida medio de portadores alto, y colectados en las juntas n^+ o p^+ interdigitadas en la parte posterior de la celda (figura 4.1).

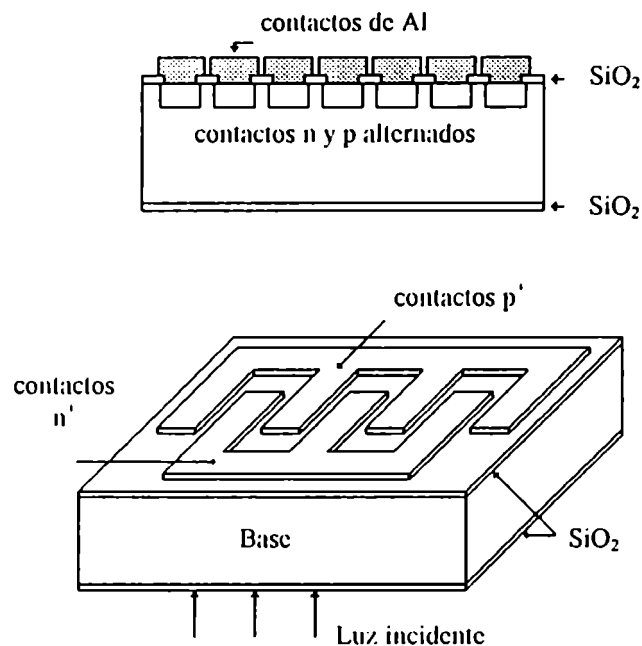


Figura 4.1. Estructura de la celda solar IBC.

La ausencia de un patrón metálico en la cara frontal elimina el efecto sombra sobre la luz incidente. Además, la resistencia serie de este tipo de celdas comparada con la de una celda convencional con emisor completo, se ve drásticamente reducida debido a que los contactos metálicos pueden cubrir prácticamente toda la superficie posterior, y a la no existencia ni de flujo lateral de corriente a través de una capa difundida delgada, ni de caída de tensión en la base por no haber corriente neta.

A través de este tipo de estructuras puede implementarse un método [5] para la medición de dos parámetros críticos en el funcionamiento de los dispositivos de alta eficiencia, como son la longitud de difusión de la base y la velocidad de recombinación superficial de la cara frontal, por medio de un equipamiento elemental y sin necesidad de modificar la estructura del dispositivo.

Para simplificar el problema bidimensional, se considera que la celda IBC se comporta como un dispositivo unidimensional n-p convencional [5], iluminado desde su parte posterior, como refleja la figura 4.2.

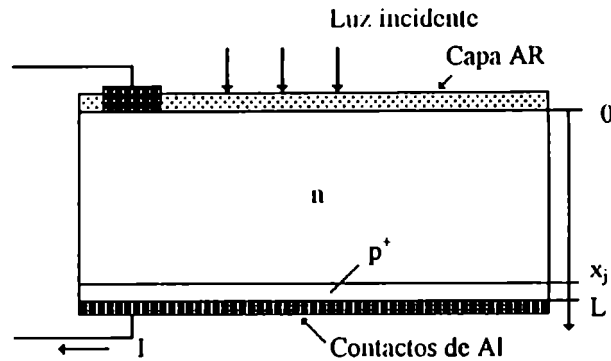


Figura 4.2. Modelo unidimensional de la celda IBC.

En este caso la profundidad de juntura es levemente más pequeña que el espesor del sustrato, por lo cual sólo la región cuasi-neutra n contribuirá a la corriente fotogenerada. La eficiencia cuántica en este caso, para iluminación con un haz de luz monocromático con longitud de onda λ , viene dada por [5,8]:

$$\eta(\lambda) = \frac{\alpha L_d^2}{1 - \alpha^2 L_d^2} \left\{ \alpha e^{-\alpha L} - \frac{1}{L_d} \times \frac{L_d (s_0 + \alpha D_p) - e^{-\alpha L} \left[s_0 L_d \cosh\left(\frac{L}{L_d}\right) + D_p \sinh\left(\frac{L}{L_d}\right) \right]}{s_0 L_d \sinh\left(\frac{L}{L_d}\right) + D_p \cosh\left(\frac{L}{L_d}\right)} \right\} \quad (4.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción, L_d la longitud de difusión en la región p, L es el espesor de la base, D_p la constante de difusión, y s_0 la velocidad de recombinación superficial en $x = 0$.

En principio, una comparación entre los valores teórico y experimental de la eficiencia cuántica, como función de α , permite la extracción de los parámetros característicos s_0 y L_d . Prácticamente, la ecuación (4.1) puede simplificarse del modo que se muestra a continuación.

Para la mayoría de las celdas solares, y en particular para la IBC, puede considerarse la siguiente aproximación lineal para 4.1 [5]:

$$\eta(\lambda) \approx A + B\alpha^{-1} \quad (4.2)$$

donde

$$\begin{aligned}
 A &= D_p / [s_0 L_p \sinh(L / L_p) + D_p \cosh(L / L_p)] \\
 B &= s_0 / [s_0 L_p \sinh(L / L_p) + D_p \cosh(L / L_p)]
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

La aproximación (4.2) resulta muy buena mientras la longitud de penetración $1/\alpha$ sea menor que $L_d/10$ y que $L/7$ [5].

Graficando la eficiencia η en función de $1/\alpha$, se pueden identificar los parámetros A y B mencionados anteriormente. De acuerdo con sus definiciones, obtenemos:

$$s_0 = D_p (B / A) \tag{4.4}$$

$$L_d = \frac{1 - A \cosh(L / L_d)}{B \sinh(L / L_d)} \tag{4.5}$$

Este método resulta válido sobre un amplio rango de longitudes de onda dependiendo de la longitud de difusión (para Si desde el ultravioleta hasta los 850 nm), resultando de menor precisión y sensibilidad cuando la longitud de difusión de los portadores es mucho mayor que el espesor del sustrato.

4.2.2 Medición de la longitud de difusión por EBIC

La implementación más usual de este método consiste en dirigir un haz de electrones enfocado (por ejemplo de un microscopio de *scanning* electrónico, SEM [9]) normalmente a través del borde de una juntura p-n, midiendo la corriente de juntura de cortocircuito resultante I , como función de la posición del haz para obtener la longitud de difusión [10]. Esta corriente se conoce como corriente inducida por un haz de electrones (EBIC).

Existen dos técnicas predominantes en la medición de L_d por EBIC [11]. En la primera de ellas, el haz de electrones se mantiene en una posición fija sobre la juntura o superficie colectora mientras se va variando la energía del mismo. En la segunda, la cual reviste mayor interés para este trabajo, se analiza el decaimiento de la señal EBIC al mover la sonda electrónica alejándola de la juntura colectora (barrera Schottky en este caso), como se observa en la figura 4.3.

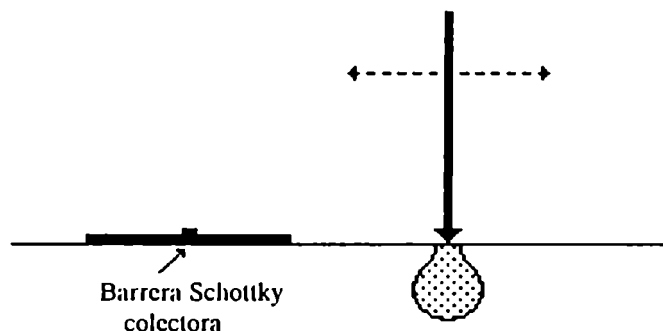


Figura 4.3. Geometría comúnmente utilizada en la medición de L_d por EBIC.

Cuando el espécimen es bombardeado con el haz, los electrones absorbidos generan pares electrón-hueco, siendo el ancho de banda prohibido característico de cada material la energía mínima para producir estos pares.

Mientras la geometría del colector está bien definida y resulta fácilmente medible en este tipo de estructuras utilizadas, no puede decirse lo mismo de la fuente. Aún incidiendo con un haz de electrones idealmente enfocado sobre la muestra, la región de generación se extiende bajo la superficie sobre un volumen en forma de pera (figura 4.3), dependiendo el volumen de excitación de la energía del haz [10]. En consecuencia, la geometría de la fuente complica sensiblemente la interpretación del experimento, surgiendo más complicaciones debido a la inevitable contribución de la recombinación superficial, la cual puede ser reducida pero no eliminada completamente.

Para simplificar la situación real, se considera una superficie como la de la figura 4.4, donde la generación de los portadores minoritarios ocurre en una esfera de radio R , cuyo centro yace a una profundidad z_0 bajo la superficie y a una distancia x de la barrera colectora.

La diferencia principal entre la producción de pares e^-h^+ por fotones provenientes de la luz del sol y por electrones del SEM radica en la energía de excitación. Energías típicas provenientes de una microsonda electrónica (E_h) oscilan en el rango de los 4-50 keV, del orden de 10^4 veces la de un fotón de la radiación solar. En el caso del Si, un electrón de alta energía produce entre 10^3 y 10^4 pares.

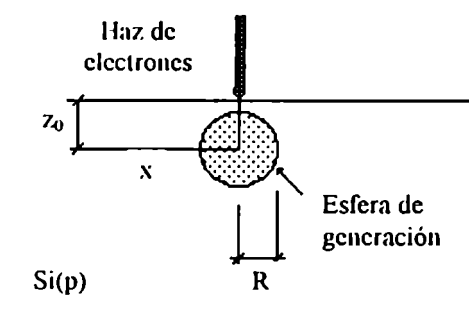


Figura 4.4. Modelo de generación de pares por bombardeo con un haz de electrones.

La profundidad z_0 del centro de generación para silicio depende de la energía del haz (E_h) como [10-12]:

$$z_0 \propto E_h^{1.75} \quad (4.6)$$

En tanto, la ganancia de corriente definida como el cociente entre la corriente EBIC y la corriente del haz (típicamente 10^{-9} A) es en un proceso normal alrededor de 10^3 , por lo cual la corriente EBIC es del orden de los μ A.

El método de medición radica en posicionar el haz focalizándolo en un punto sobre la superficie de silicio cercano a una barrera Schottky rectificante, como se observa en la figura 4.5.

El contacto posterior debe ser un contacto óhmico (por ejemplo Au), mientras que para la barrera Schottky frontal puede utilizarse Al.

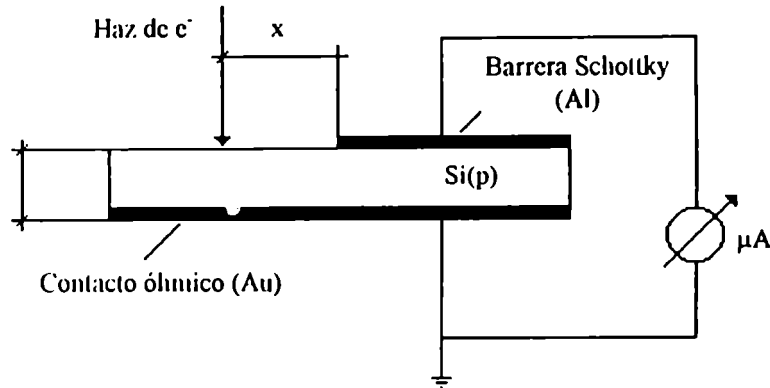


Figura 4.5. Técnica de medición usando EBIC.

En esta configuración plana, y llevando a cabo un análisis simple calculando la distribución de los portadores minoritarios por el método de imágenes [10], se esperaría una dependencia para la corriente del tipo $I \propto \exp(-x/L_d)$.

Prácticamente, la superficie sobre la cual incide el haz, actúa como un camino de recombinación superficial para los portadores que difunden, distorsionando esta dependencia exponencial sencilla e introduciendo una dependencia con la velocidad de recombinación superficial y con la profundidad a la cual los portadores son generados (relacionada con la energía del haz a través de ec. 4.7).

Las expresiones asintóticas de la corriente $I(x)$ cuando el haz se encuentra a algunas longitudes de difusión del diodo Schottky son [13,14]:

$$I(x) \propto \begin{cases} (x / L_d)^{-1/2} \exp(-x / L_d) & s = 0 \\ (x / L_d)^{-3/2} \exp(-x / L_d) & s = \infty \end{cases} \quad (4.7)$$

En consecuencia, la longitud de difusión de portadores minoritarios L_d , puede obtenerse a partir de la pendiente de la curva $\ln(I x^{1/2})$ o $\ln(I x^{3/2})$ vs. x , según el caso que corresponda.

4.3 MODELO TEÓRICO

El modelo teórico desarrollado para el análisis (ver próxima página), se aplicó a celdas solares con estructura n^+pp^+ , con emisor completo p^+ en la cara posterior y difusiones lineales localizadas n^+ en la cara frontal (celdas DL), según se observa en la figura 4.6.

Para una celda n^+pp^+ iluminada por la región p^+ , con un espesor t de la zona p^+ mucho menor que el de la base (d), la corriente de cortocircuito J_{sc} (capítulo anterior) venía dada por [15,16]:

$$\frac{J_{sc}}{P_{in}} = \frac{q\lambda(1 - R_{h\lambda})}{hc} \left[\frac{L_d \alpha_\lambda}{(L_d^2 \alpha_\lambda^2 - 1) \cosh(d / L_d)} \right] \times \exp(-t \alpha_\lambda) \left[\frac{\beta + L_d \alpha_\lambda}{1 + \beta \tanh(d / L_d)} \right] \quad (4.8)$$

donde todos los parámetros involucrados en esta ecuación fueron oportunamente definidos al analizar la misma en el Capítulo 3.

Teniendo en cuenta que en el modelo propuesto la celda no cuenta con emisor posterior p^+ (con lo cual resulta $t = 0$) y reagrupando nuevamente los términos de la ecuación (4.8) que contienen al cociente d/L_d , se obtiene:

$$J_{sc} = \frac{I_o}{(1 + \beta) \exp(d / L_d) + (1 - \beta) \exp(-d / L_d)} \quad (4.9)$$

donde I_o involucra los parámetros incluidos en la Ec. (4.8) pero es independiente del espesor de la celda d .

El cálculo se realizó a partir de la densidad de corriente J_{sc} del modelo que se obtiene a partir de la ecuación (4.9) para distintos espesores de la región p de la celda. La densidad de corriente de cortocircuito de la celda DL se obtuvo por superposición de las contribuciones asociadas a los distintos espesores, habiéndose definido una densidad de corriente de cortocircuito equivalente J_{sce} que venía dada por el promedio de las densidades de corriente de la celda pn^+ con espesores entre 0 y $D/2$:

$$J_{sce} = \frac{1}{D/2} \int_0^{D/2} J_{sc}(y) dy \quad (4.10)$$

Resolviendo la integral de esta última ecuación, resulta:

$$J_{sce} = \frac{1}{d} \frac{I_o L_d}{1 + \beta} \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}} \left[\operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}} \exp(d / L_d) \right) - \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}} \right) \right] \quad \beta < 1$$

$$J_{sce} = \frac{1}{d} \frac{I_o L_d}{2(1 + \beta)} \sqrt{\frac{1 + \beta}{\beta - 1}} \left[\ln \left(\frac{\exp(d / L_d) - \sqrt{\frac{\beta - 1}{\beta + 1}}}{\exp(d / L_d) + \sqrt{\frac{\beta - 1}{\beta + 1}}} \right) - \ln \left(\frac{1 - \sqrt{\frac{\beta - 1}{\beta + 1}}}{1 + \sqrt{\frac{\beta - 1}{\beta + 1}}} \right) \right] \quad \beta > 1 \quad (4.11)$$

donde $d = D/2$.

Las ecuaciones (4.11) muestran la dependencia funcional de la corriente equivalente J_{scc} con D , con tres parámetros (I_0 , L_d y S) que deben ser ajustados para reproducir resultados experimentales.

4.4 ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS

El proceso utilizado para la elaboración de celdas solares con difusiones localizadas es muy similar al descrito en el Capítulo 2 para la elaboración de celdas convencionales con juntura generada en una sola etapa [17], y utilizando como material de partida en este caso, las obleas de origen brasileño.

Los pasos a seguir aquí, en forma resumida, son los que se muestran a continuación (figura 4.8).

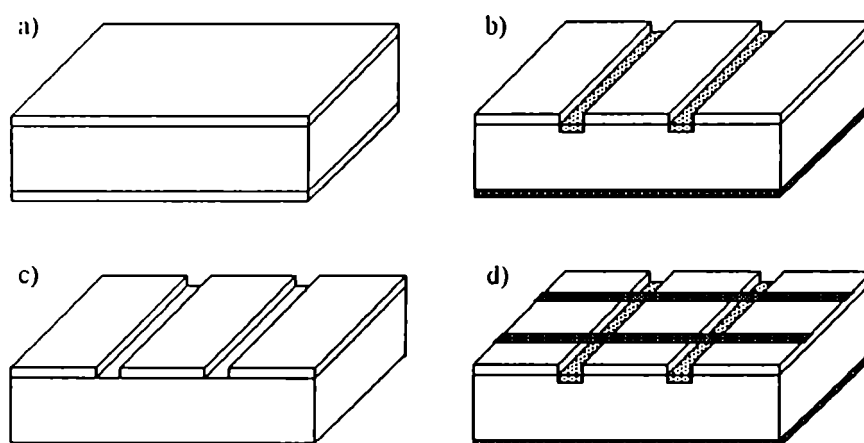


Figura 4.8. Esquema con los pasos secuenciales para la elaboración de celdas con difusiones localizadas.

- **Oxidación húmeda:** Se utilizó nuevamente esta técnica para el crecimiento de la capa de óxido protectora sobre ambas caras de cada oblea, a fin de enmascarar al Si (figura 4.8.a)
- **Fotolitografía:** Una vez oxidadas las muestras, se procedió a la apertura selectiva de surcos -en lugar de ventanas- en forma lineal sobre el óxido, para luego difundir selectivamente el P en esas regiones (figura 4.8 b). Esto se llevó a cabo nuevamente con una solución de HF tamponado [18] descrita anteriormente. Se utilizaron surcos en forma de cuadrados concéntricos, como se observa en la figura 4.6, con diferentes anchos de línea y distintas separaciones entre las mismas.
- **Evaporación de Al:** Tras la apertura de los surcos, se depositó una capa de alrededor de $1\mu\text{m}$ de Al en la cara de atrás, previa limpieza de la superficie con bombardeo iónico, para la posterior formación del emisor p' en el siguiente paso a alta temperatura.

- **Difusión de P:** La generación de los emisores lineales frontales -a partir de la fuente líquida de $POCl_3$ - se llevó a cabo de manera simultánea a la del emisor p^+ de la cara posterior (por difusión del Al evaporado anteriormente) en una sola etapa, como muestra la figura 4.8.c.
- **Depósito de los contactos metálicos:** Se depositaron los contactos nuevamente por evaporación de una tricapa de $Ti-Pd-Ag$ en cámara de vacío, y utilizando la técnica de fotolitografía para generar la grilla frontal. Los dedos de la misma se depositaron en forma perpendicular a las líneas del emisor n^+ (figura 4.6 y 4.8.d).

Las celdas DL se elaboraron utilizando la geometría de difusiones lineales en forma de cuadrados concéntricos descripta, con anchos típicos para los emisores n^+ de $50\mu m$ y diferentes interlineados entre 50 y $1300\mu m$.

4.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las celdas solares elaboradas se caracterizaron nuevamente mediante la medición de la curva corriente-tensión (I-V), pero variando las condiciones de iluminación. Interponiendo filtros de interferencia apropiados, se limitó el espectro de la radiación al intervalo de longitudes de onda 350-500 nm, compatible con las condiciones de validez del modelo presentado en la Sección 4.3.

Los parámetros L_d , S e I_o surgieron del ajuste por cuadrados mínimos entre los valores de J_{sc} utilizando la ecuación (4.11), y los valores de J_{sc} en función del espesor D medidos experimentalmente en las condiciones mencionadas.

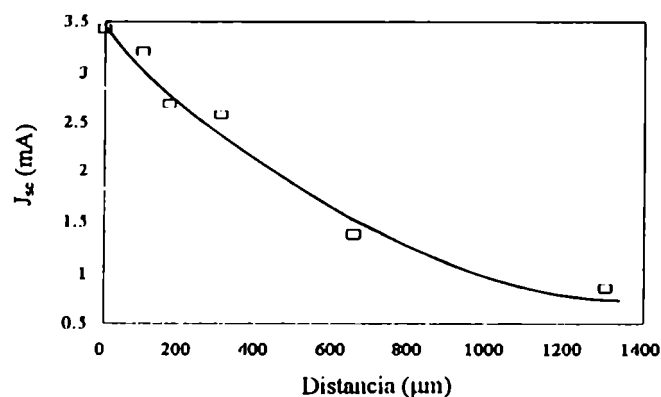


Figura 4.9. J_{sc} medida (\square) y J_{sc} teórica definida por Ec. (4.10) (trazo continuo) en función de la separación entre emisores.

En la figura 4.9 se observa la corriente de cortocircuito medida y la J_{sc} calculada, obteniendo a partir del ajuste los valores $L_d = 107\mu m$, $I_o = 25,3mA$ y $\beta = 0,3$. Dado que este último parámetro es función de la velocidad de recombinación superficial, tomando como coeficiente de difusión $D_n = 34,45cm^2/s$ [19], dicha velocidad resulta $S = 1,5 \times 10^3 cm/s$, valor típico de una superficie pasivada.

Los errores correspondientes a los tres parámetros analizados se calcularon teniendo en cuenta la dispersión estadística de los valores experimentales respecto del ajuste teórico. Se tomaron varios conjuntos de valores elaborados mediante variaciones aleatorias asociadas a dicha dispersión, de los datos experimentales para la corriente, y se volvieron a calcular repetidas veces los parámetros del ajuste, para poder inferir de esta manera el error asociado a cada uno de ellos.

A partir de esto, se puede estimar un error aproximado del 20% en la determinación de L_d , γ , a partir del análisis del error en el cálculo de β , se puede inferir que la velocidad de recombinación superficial se encuentra entre 0 y 3×10^3 cm/s. Esta dispersión significativa en el parámetro β se debe a la muy suave variación de la corriente de cortocircuito con este parámetro. Sin embargo, si bien la indeterminación en S es relativamente alta, los valores estimados dan una idea razonable de las características de la superficie, pues debe tenerse en cuenta que la velocidad de recombinación puede alcanzar valores tan elevados como 10^7 cm/s en interfaces metal-semiconductor.

4.6 CONCLUSIONES

Se elaboraron y caracterizaron por primera vez en el país celdas solares de silicio con difusiones localizadas. En tal sentido, cabe mencionar que se implementó con éxito la técnica de transferencia de patrones de máscaras fotográficas al óxido superficial, logrando emisores lineales localizados con dimensiones mínimas de hasta $50\mu\text{m}$. Cualquier etapa posterior dirigida a un desarrollo más sofisticado en celdas de alta eficiencia, requeriría la utilización de un equipo óptico de alineación de máscaras durante el proceso de fotolitografía para mejorar la resolución.

Desde el punto de vista de caracterización del material, los valores experimentales de la corriente de cortocircuito en función de la distancia entre líneas difundidas dan una dependencia en razonable acuerdo con el modelo teórico planteado. En consecuencia, puede concluirse que el modelo resulta potencialmente promisorio para la determinación de dos parámetros fundamentales de un dispositivo solar, como lo son la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial. Además, este modelo presenta la gran ventaja sobre otras técnicas usuales de no necesitar fuente de iluminación monocromática y de llevar a cabo las mediciones mediante un equipamiento sumamente sencillo.

Finalmente, cabe mencionar que una comparación directa con el método de medición de longitud de difusión del capítulo anterior no es evidente, ya que el efecto de *gettering* del P en ambos tipos de celda es distinto (una tiene difusión completa y la otra tiene difusiones localizadas), provocando que los valores de I_{sc} finales en ambos casos puedan ser diferentes.

REFERENCIAS

1. K. Fukui et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34, 111 (1994).
2. J.Zhao, A.Wang and M. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32, 89 (1994).
3. M.D.Lammert and R.J.Schwartz, *IEEE Trans. Electron. Devices* 24, 337 (1977).
4. S.Honsberg et al., 12th European Photov. Solar Energy Conf., Amsterdam, 63 (1994).
5. P.Verlinden and F.Van der Wiele, *Solid State Electronics* 26, 1089 (1983).
6. C.M.Garner et al., *IEEE Trans. Electron. Dev. Lett.* 1 (12), 256 (1980).
7. A.U.Ebong et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44(3), 271 (1996).
8. H.J.Hovel, *Semiconductors and Semimetals* 11, Academic Press, New York (1975).
9. T.Daud and L.J.Cheng, 15th IEEE Photov. Specialists Conf., 1183 (1981).
10. J.W.Orton and P.Dlood, "The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurements of Minority Carrier Properties", Academic Press, England (1990).
11. N.Di Lalla, A.Lamagna and A.Boselli, *Proc. Workshop on Materials Science and Physics of Non-Conventional Energy Sources*, Buenos Aires, Argentina, 176 (1992).
12. L.Jastrzebski et al, *Appl. Phys. Lett.* 27, 537 (1975).
13. C.Donolato, *Scanning Microscopy* 2 (2), 801, (1988).
14. C. Donolato, *Solid-State Electronics* 31 (11), 1587 (1988).
15. G.C.Jain et al., *Solar Cells* 8, 239 (1983).
16. P.K.Basu, S. N. Singh., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 33, 317 (1994).
17. P.Basore et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 34, 91 (1994).
18. S.Ghandhi, "VLSI Fabrication Principles in Si and GaAs", J.Wiley & Sons (1983).
19. S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", J.Wiley & Sons (1981).

CONCLUSIONES GENERALES

Los principales objetivos y correspondientes conclusiones alcanzados durante el desarrollo del presente trabajo, pueden separarse en tres partes: simulación y diseño, elaboración y caracterización eléctrica, y por último, determinación de parámetros relacionados con la recombinación de portadores de carga.

Como primera medida, debe mencionarse que los resultados, en lo referido al diseño y optimización de las celdas a partir de curvas simuladas, son un importante instrumento de referencia en la elaboración de los dispositivos para poder manejar cada parámetro involucrado en valores cercanos a los óptimos.

La dependencia suave que mostró la eficiencia con las variables consideradas, permitió trabajar en un extenso rango sin que la performance de la celda se viera afectada sustancialmente. Este tema adquiere mayor trascendencia cuando se elaboran dispositivos de muy alta eficiencia, donde una pequeña mejora resulta de suma importancia.

En lo que concierne a la elaboración de las celdas, se lograron poner a punto dos técnicas diferentes de generación de junturas por difusión, las cuales fueron extraídas de publicaciones internacionales recientes. A pesar de tratarse de métodos relativamente conocidos, poco se ha escrito hasta el presente en términos de resultados acerca de la caracterización de las junturas obtenidas, y la comparación entre las distintas alternativas. Las tareas desarrolladas permitieron obtener conclusiones en tal sentido. En particular, uno de las técnicas implementadas demostró mayor reproducibilidad y homogeneidad, y además presentaba la ventaja de no requerir una saturación previa del horno con dopante. Cabe mencionar que en todos los casos se utilizó una capa delgada de aluminio evaporada en una de las caras como fuente de dopante tipo p, lo cual simplifica el proceso de elaboración y permite obtener celdas con eficiencia relativamente alta.

Es importante señalar también que se alcanzó un muy buen control sobre la técnica de fotolitografía en la obtención de la grilla metálica, con una resolución por debajo de los 30 μm . En este aspecto, sin embargo, se tropezó con la dificultad de carecer de un alineador óptico de máscaras (fundamental para lograr un dispositivo de alta eficiencia) y de un sistema de lentes que permitiese iluminación paralela al llevar a cabo la exposición al ultravioleta. Esto determinó la necesidad de altos tiempos de exposición por escasez de intensidad, y además una inevitable pérdida de resolución.

Respecto de la performance de las celdas, se alcanzaron eficiencias razonablemente altas (alrededor del 15%), teniendo en cuenta las condiciones claramente no óptimas de trabajo mencionadas oportunamente y las características del material de partida.

En cuanto al método de caracterización que utiliza la dependencia de la corriente de cortocircuito con el espesor de la celda, el mismo resultó sumamente promisorio para la estimación de la longitud de difusión y de la velocidad de recombinación superficial con un mínimo de equipamiento. La aplicación del método a simulaciones teóricas permitió recuperar los valores utilizados como parámetros de entrada, con un error inferior al 1%. El modelo simplificado que sólo utiliza la pendiente de la curva posee validez en el rango

$d/L_d > 1.5$, y resulta muy útil para la estimación de la longitud de difusión (recordando que en este caso el otro parámetro no está involucrado en los cálculos) sin necesidad de utilizar iluminación monocromática y con un sistema de colección de datos en extremo sencillo.

La dispersión que presentaban las celdas elaboradas para esta medición no permitió la aplicación del modelo general (el cual requiere de buena precisión en la determinación de la corriente de cortocircuito, asociada a una razonable repetibilidad y homogeneidad entre las distintas muestras), por lo cual se recurrió al cálculo de la pendiente de la recta obtenida por cuadrados mínimos para estimar la longitud de difusión.

Respecto de la elaboración de celdas con difusiones localizadas, se alcanzó un muy buen control sobre la transferencia de patrones al óxido, obteniendo emisores de hasta 50 μm . Este valor resultó imposible de reducir debido a la limitación ya mencionada sobre un alineador y un sistema óptico de iluminación. Los resultados obtenidos para la corriente de cortocircuito mostraron buena concordancia con el modelo teórico planteado, el cual posee la gran ventaja de una mínima necesidad de equipamiento para llevar a cabo la medición.

Como fue expresado anteriormente, la diferente estructura de los dispositivos elaborados para cada método de caracterización no permitió una comparación directa entre los mismos, aunque se utilice un mismo material de partida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer enormemente a todos y a cada uno de los integrantes del grupo por la amistad que hemos desarrollado a lo largo de todos estos años, y por la inmensa colaboración que me han brindado para que yo pueda llevar a cabo este trabajo: Julio (estamos igual que hace unos años!), Elena, Juan, Cristián (se cruzarán algún día nuestros pesos?), Luis, Claudio, Mariana, Mónica, Alberto y Cristina. Los voy a extrañar mucho de verdad.

Quiero también decirle gracias a mucha gente dentro de la Comisión, que no voy a nombrar explícitamente porque son muchos realmente, con la cual he compartido momentos muy felices y espero que en algún momento se puedan reiterar.

Finalmente, mi más eterno agradecimiento al chiquito (espero hijo que veas a Racing campeón alguna vez), a Caro, y a mis viejos el Nucho y la Queri. Los amo infinitamente.