

SILICIO NANOCRISTALINO COMO MATERIAL DE BASE EN CELDAS SOLARES

R.H.Buitrago*, J.Schmidt, R.Koropecski*, R.Arce, G.Risso, y M.Cutrerá.

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

CONICET - UNL

Guemes 3450 - 3000 Santa Fe

TE / Fax : 54-42-55 9190 e-mail : rbuitre@intec.unl.edu.ar

*Facultad de Ingeniería Química - UNL

Sgo. Del Estero 2829 - 3000 Santa Fe

RESUMEN

Se presentan los primeros resultados obtenidos en la deposición de láminas delgadas de silicio nanocrystalino, utilizando toda la tecnología del silicio amorfo hidrogenado. Mediante la incorporación de hidrógeno en los gases de reacción y aumentando la potencia de R.F. se logran films compuestos por cristales de diámetro menor a 30 nm. Las propiedades electro-ópticas medidas en estos films lo muestran promisorio como material de base para dispositivos solares de simple o múltiple juntura.

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento en 1977 del efecto "Staebler Wronski"(1) en el silicio amorfo hidrogenado, se dedicó un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica internacional, para obtener un material estable bajo iluminación, especialmente en aplicaciones fotovoltaicas. Hasta ahora se han encontrado soluciones tecnológicas via estructuras de multijunturas (2), que si bien logran una celda solar estable con eficiencias mayores a un 13 %, se pierde terreno en la complejidad tecnológica de la multijuntura y en los costos de producción.

Publicaciones recientes sobre estudios realizados en silicio nanocrystalino (3,4) muestran que este material no se degrada como el silicio amorfo hidrogenado, y que por sus propiedades electro-ópticas tiene todo el potencial para convertirse en una nueva opción para dispositivos fotovoltaicos.

Por otro lado las tecnologías de producción del silicio amorfo eran candidatas para la producción masiva de sistemas fotovoltaicos de bajos costos. Con las mismas se puede producir silicio nanocrystalino, combinando las propiedades electrónicas superiores del nanocrystalino con las ventajas tecnológicas del amorfo. Más aún, la juntura interior "np" es crítica en la performance de una celda de multijuntura amorfa. Si se usa silicio nanocrystalino en esta juntura de recombinación, produce un mejoramiento notable en el dispositivo (2). Siguiendo en esta línea una aplicación importante del nanocrystalino podría ser como capa activa en una celda solar tipo "stacked", o simplemente una celda toda nanocrystalina.

Se detectaron dos problemas técnicos mayores en la ingeniería del silicio nanocrystalino, primero una muy baja velocidad de deposición, y segundo un comportamiento en la nucleación altamente dependiente del sustrato.

Velocidad de deposiciones típicas para la técnica de descarga luminiscente a 13,56 MHz son del orden de 0,3 A/seg. Con esta velocidad de crecimiento, para depositar la capa activa de silicio nanocrystalino en una celda de multijuntura, con espesor de uno a dos micrones, esta fuera de los límites aceptables comercialmente. Recientemente se demostró en forma experimental, que aumentando la frecuencia de excitación del plasma hasta el rango de VHF (30 - 300 MHz) (6) o mediante técnicas de resonancia ciclotrónica (7) se puede aumentar en forma simultánea la velocidad de deposición y la cristalinidad manteniendo la temperatura en 200 °C.

La dependencia de la nucleación y crecimiento nanocrystalino del sustrato ha sido estudiada para una gran variedad de materiales tales como metales, vidrios y cerámicos. Se encontró las diferencias en términos de cristalinidad, porosidad, estructura columnar, inhibición de cristalinidad, o una capa amorfa de interfase (8,9). Esto significa que la nucleación del nanocrystal debe optimizarse para cada tipo de sustrato.

Como mencionamos arriba, el uso de VHF-PECVD presenta ciertas ventajas sobre el crecimiento del nanocrystalino, aumenta simultáneamente la velocidad de deposición, la fracción volumétrica y el tamaño de grano cristalino, los trabajos realizados hasta ahora se concentran en las propiedades del volumen y poco o nada se ha investigado sobre el efecto del sustrato.

En el presente trabajo describimos nuestros primeros resultados en la preparación de silicio nanocrystalino, utilizando toda la infraestructura de deposición de silicio amorfo hidrogenado, en un reactor de plasma tipo PECVD, evitando el mismo con frecuencias altas de 50 MHz. Todas las mediciones se realizan confrontando con las obtenidas para amorfo para

verificar si las propiedades electro-ópticas del nanocristalino son mejores que las del amorfo para su uso como material de base en celdas solares.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un reactor de R.F. de placas paralelas, de unos 20 cm de diámetro y una separación de electrodos de 1 cm, con acople capacitivo. El sistema dispone de caudalímetros máxicos de alta precisión, de un controlador de temperatura de sustrato, una válvula tipo "down-flow" para control y estabilización de la presión de descarga.

Como la deposición de los nanocristalinos requiere trabajar en altas diluciones de hidrógeno, se diseñó una cámara de preparación de soluciones conectada en paralelo al reactor de PECVD. La concentración de las soluciones se determina por medidas de la presión absoluta en la cámara.

Para preparar silicio nanocristalino intrínseco (capa "i" de una celda pin) se realizaron series de deposiciones sobre vidrio Corning 7059 y vidrios portaobjeto comunes, trabajando a 600 microbar de presión total, 200-220 °C de temperatura de sustrato, 92-98 % de dilución del Silano con hidrógeno, a 50 MHz de frecuencia de excitación de plasma y con potencias de R.F. mayores a 36 W.

Para depositar carburos de silicio nanocristalino dopados con Boro (capa "p") se prepararon soluciones 2-12 % de metano en silano, a la que se diluyó luego con hidrogeno hasta 95 %. El resto de las condiciones similares al del nanocristalino intrínseco, salvo el rango de temperaturas de sustrato que fue de 180-200 °C.-

Todos los films fueron caracterizados por mediciones de su conductividad a oscura en función de la temperatura, su fotoconductividad a temperatura ambiente, su estructura cristalina por difracción de Rayos X y Espectrometría de Raman, los coeficientes de absorción lumínica para todo el rango visible por la técnica de fotocorriente constante (CPM), y los espesores de láminas a partir del espectro de UV-Vis siguiendo el método de Swanepoel (10).

RESULTADOS

En la figura 1 podemos observar un espectro de Raman obtenido con una longitud de láser de excitación de 531 nm. Para una muestra nanocristalina y otra amorfa. Ambas muestras fueron depositadas en el mismo reactor bajo condiciones operacionales distintas de potencia de R.F. y dilución con hidrógeno. El cambio de forma e intensidad de la señal de Raman indica claramente la transición amorfa- cristalina, con un corrimiento en el máximo de los picos de 50 cm^{-1} . Los espectros de difracción de rayos X para estas muestras solo exhiben un pico muy ancho propio de materiales amorfos, entre 24 y 40 grados. Esto significa que el tamaño de los cristales en el material nanocristalino es inferior a 20-30 nm, límite de detección de un difractómetro.

La velocidad de deposición obtenida para 50 MHz fue de 0,6 $\text{\AA}/\text{seg}$. Aumentando la potencia de R.F. se logra llevarla a 0,8 $\text{\AA}/\text{seg}$., pero comienzan problemas de falta de adhesión de los films al sustrato.

Las medidas del coeficiente de absorción realizadas por CPM se muestran para dos films en la figura 2. El silicio nanocristalino presenta un coeficiente significativamente mayor en el infrarrojo y ligeramente menor en la zona del visible y ultravioleta. Las energías de Urbach son similares pero la región correspondiente a la banda prohibida es inferior en el nanocristalino, reflejando una menor densidad de estados en la banda.

La variación de la conductividad a oscura en función de la inversa de la temperatura de dos films se muestra en la figura 3. Es notable el incremento de la conductividad en el nanocristalino, es mayor a cinco ordenes de magnitud superando incluso los valores de fotoconductividad del amorfo, bajo condiciones estándares de iluminación (AM1,5 y 82 mW/cm^2). El silicio nanocristalino no presenta efecto de fotoconductividad, en las condiciones de referencia estándares mencionados solo duplica su valor de conductividad. En la figura 3 también se indica las pendientes de las rectas, que en el caso del amorfo se interpreta como la energía de activación (E_a) del proceso de conducción pero en el nanocristalino aún es necesario desarrollar un modelo para su interpretación.

En la preparación de carburos nanocristalinos se observó que el carbono inhibe la nucleación y crecimiento de los cristales, para diluciones con relación $\text{CII}_4/\text{CII}_4 + \text{SiII}_4$ de 2-9% se obtuvo films nanocristalinos con aumento de su banda prohibida desde 1,90 a 2,20 eV, y conductividades entre 0,1 y 0,01 (Ωcm)-1. Los carburos a diferencia del silicio nanocristalino intrínseco presentan una buena adhesión a los sustratos.-

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos son promisorios dado que efectivamente con toda la infraestructura de la tecnología del silicio amorfo, se preparan láminas delgadas de silicio nanocristalino, cuyas propiedades electro-ópticas son apropiadas para la construcción de dispositivos solares. Laboratorios internacionales ya informaron sobre celdas tipo pin con eficiencias del 4,6 % o del tipo doble juntura nano-amorfa con eficiencias del 10,6 % (11), con materiales que tienen características similares a las aquí presentadas. A partir de ahora queda desarrollar la tecnología para la preparación de dispositivos solares, mejorando dos aspectos todavía: la adhesión de los films y su velocidad de deposición.-

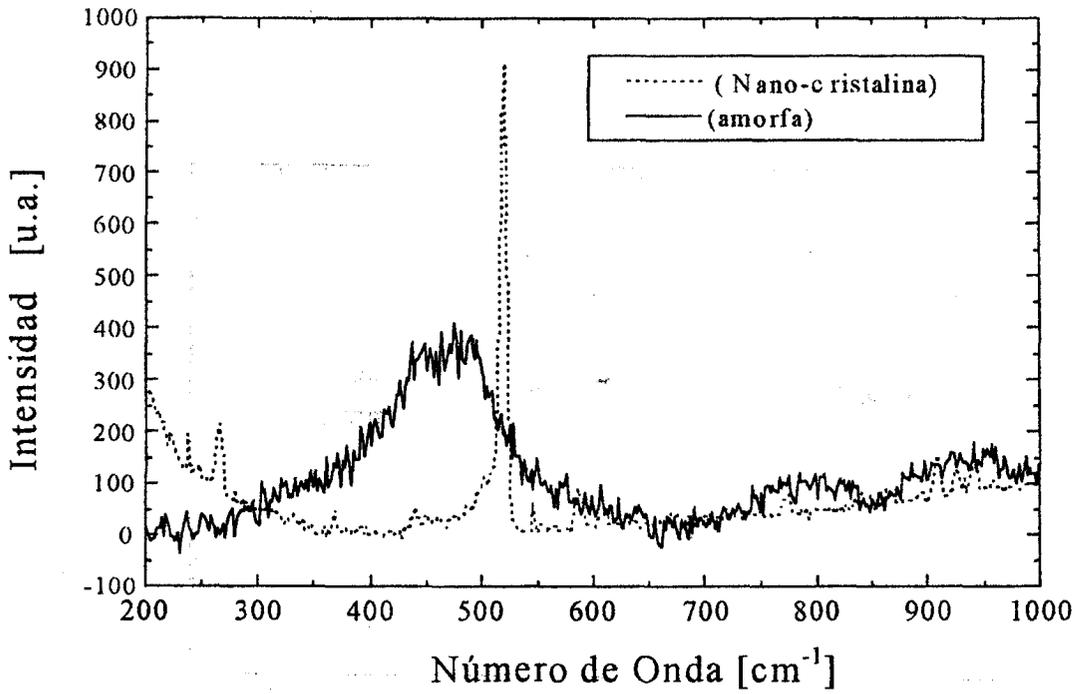


Figura 1: Espectro de Raman para dos muestras de Silicio, una nanocristalina y otra amorfa

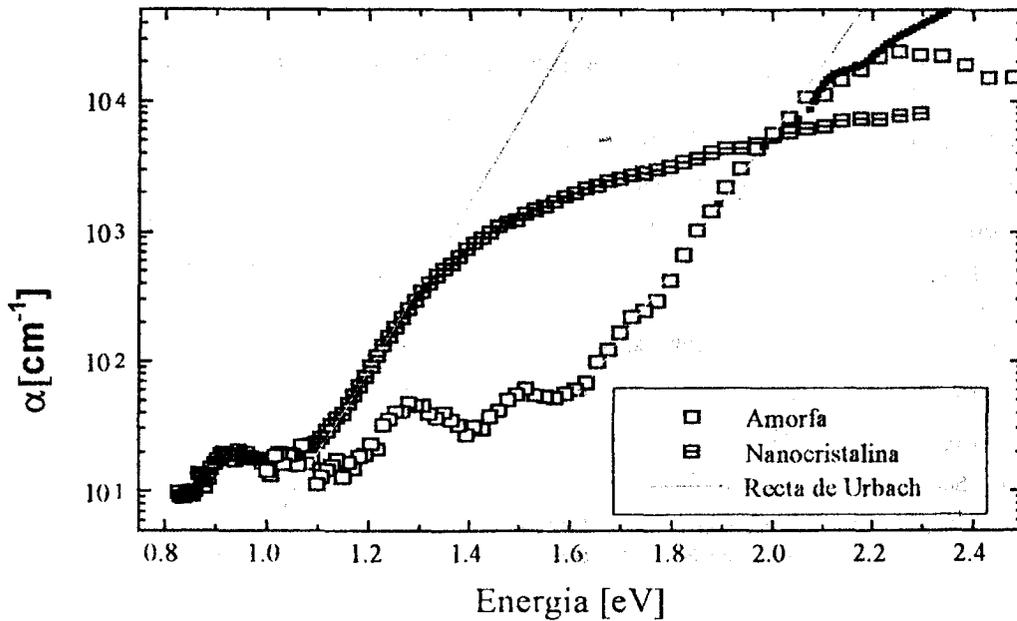


Figura 2: Coeficiente de absorción medido por CPM

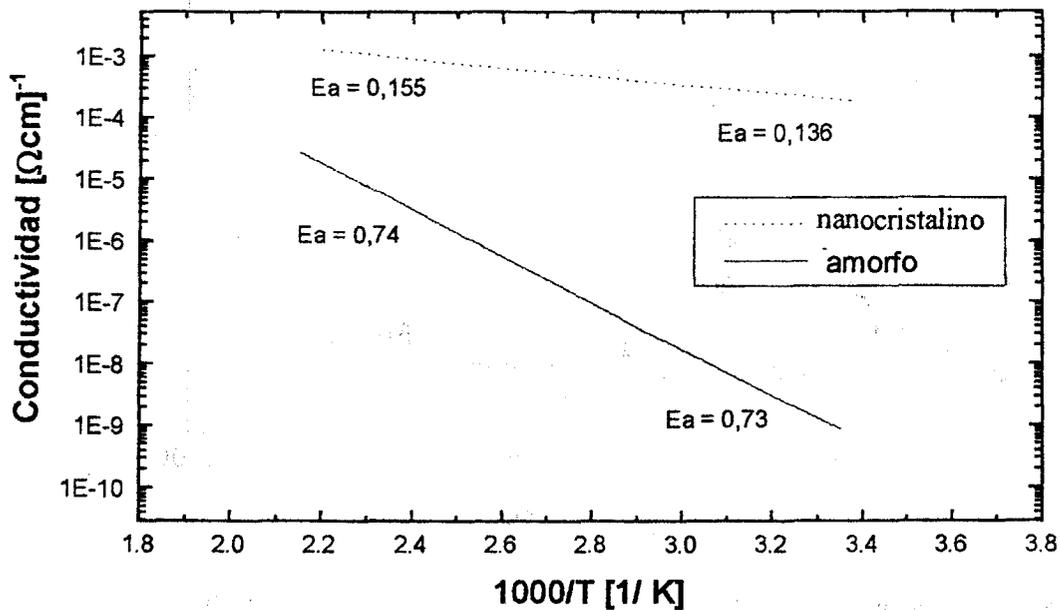


Figura 3: Conductividad a oscuras en función de la temperatura

REFERENCIAS

- 1.- D.L. Staebler, C.R. Wronski. Appl.Phys.Lett. 31, 292 (1977)
- 2.- J.Yang, A.Barnejee, T.Glatfelter, S.Sugiyama, S.Guha. Proceeding 26th IEEE PVSC, en Anaheim, California, EE.UU., Septiembre 29, 1997.-
- 3.- R.Fluckiger, J.Meier, M.Goetz, A.Shah. J.Appl.Phys. 77, 712 (1995)
- 4.- M.Tzolov, F.Finger, R.Carius, P.Hapke. J.Appl.Phys.81,7376 (1997)
- 5.- J.Meier, S.Dubail, J.Cuperus, A.Shah. Proceeding ICAMS 17, Budapest, Hungria, Agosto 1997.-
- 6.- F.Finger, M.Tzolov, P.Hapke, M.Luysberg, L.Houben, R.Carius, H.Wagner. Technical Digest of 8th Sunshine Workshop on Thin Film Solar Cells, Tokio, p.89, 1995.-
- 7.- M.Scheib, B.Schroder, H.Oechsner. J.NonCryst.Solid 198-200, 895 (1996)
- 8.- P.Roca I Cabarrocas, N.Layadi, T.Heitz, B.Drevillon. Appl.Phys.Lett.66,3609 (1995)
- 9.-W.Westlake, M.Heintze. J.Appl.Phys. 77,879 (1995)
- 10.- R. Swanepoel, J.Phys.E. : Sci. Instrum. 16, 1214 (1983)
- 11.- J.Meier, S.Dubail, D.Fischer, J.Selvan, N.Pellaton, R.Platz, Ch.Hoh, R.Fluckiger, U.Kroll, N.Wyrsh, P.Torres, N.Keppner, A.Shah, K.Ufert. 13th European Photovoltaic Solar Energy conference, Oct.1995, Nice, Francia.-