



## PELÍCULAS DIELECTRICAS ANTIRREFLECTANTES-PASIVANTES EN CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO PARA USO ESPACIAL

M. Barrera<sup>1</sup>, J. Plá<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sábató – UNSAM - Centro Atómico Constituyentes – CNEA

<sup>2</sup>Departamento de Física – Centro Atómico Constituyentes – CNEA

Av. General Paz 1499 - (1650) San Martín - Argentina  
Tel. (011) 6772-7128/7837, Fax (011) 6772-7121, [www.tandar.cnea.gov.ar](http://www.tandar.cnea.gov.ar),  
jpla@tandar.cnea.gov.ar, barrera@tandar.cnea.gov.ar

### RESUMEN

La reflectividad es un parámetro que influye sobre la eficiencia de las celdas solares de Si cristalino. Para reducir la reflectividad, una de las técnicas que se utilizan habitualmente es la deposición de películas dieléctricas de índice y espesor apropiados, siendo el TiO<sub>2</sub> un material de características adecuadas. Consecuentemente se propusieron, optimizaron y fabricaron bicapas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre Si cristalino, donde el SiO<sub>2</sub> posee características pasivantes. La optimización numérica fue realizada considerando el sistema MgF<sub>2</sub>-vidrio-TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>- Si, el espectro solar AM0 y una respuesta espectral típica de celdas solares de Si cristalino, teniendo como objetivo la aplicación en ambiente espacial. La fabricación de las bicapas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> se realizó mediante un proceso térmico en ambiente oxidante luego de depositar una película de Ti sobre la oblea de Si por evaporación en cámara de vacío. Se presentan resultados de la caracterización óptica de las bicapas obtenidas.

celdas solares – uso espacial – silicio cristalino - antirreflectante - TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>

### INTRODUCCIÓN

La reflectividad de los semiconductores es, en general, mayor a un 30%. En el caso del silicio, esta cantidad varía desde aproximadamente un 33% en el infrarrojo (IR) hasta un 55% en el ultravioleta (UV). Para incrementar la eficiencia de las celdas solares de silicio es necesario disminuir la reflectividad de la cara frontal de la celda solar, maximizando de este modo la fracción de energía absorbida; la forma de conseguir esto es mediante el uso de técnicas antirreflectantes (AR). A tal fin se han desarrollado distintas técnicas AR, las cuales consisten en el depósito de multicapas dieléctricas, la textura superficial, o la combinación de ambas, esto es depositando la multicapa sobre la superficie ya texturada.

Las propiedades AR de las multicapas dieléctricas se basan en el fenómeno óptico de interferencia. Se obtienen depositando capas de materiales dieléctricos de espesores (típicamente un cuarto de la longitud de onda de trabajo) e índices de refracción adecuados. La optimización del índice y espesor de cada capa se realiza numéricamente pesando la transmitancia de la multicapa con el espectro solar y la respuesta espectral del dispositivo en función de obtener la máxima corriente de cortocircuito. Una vez obtenido el índice de refracción adecuado, se seleccionan materiales cuyas propiedades ópticas resulten similares a las obtenidas en el proceso de optimización. Ejemplos de este tipo de procedimiento pueden verse en Plá et al., 2003, Tamasi et al., 1998 y Zhao y Green, 1991.

Dado que participa necesariamente en el comportamiento óptico de la multicapa, resulta de interés también saber cuál es la influencia del SiO<sub>2</sub> pasivante en las celdas de Si sobre el cual se depositarán las capas AR; asimismo se debe tener en cuenta el vidrio que protege la celda solar, pegado por un elastómetro de índice de refracción similar al del vidrio. Aunque la reflectancia superficial del vidrio es relativamente baja (del 4% aproximadamente), resulta necesario aplicar una capa AR sobre el mismo de forma tal de tener dispositivos más eficientes, siendo el MgF<sub>2</sub> el material usualmente utilizado con este fin. Consecuentemente, en este trabajo se considerará un sistema formado por cuatro capas: MgF<sub>2</sub>-vidrio-TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>- Si.

La elaboración de la capa de TiO<sub>2</sub> se puede realizar mediante diversos métodos: evaporación por haz de electrones (Mikhelashvili y Eisenstein, 2001), *sol-gel* (Mosaddeq-ur-Rahman et al., 2000), *sputtering* reactivo de Ti en presencia de oxígeno (Mardare, 2002), evaporación reactiva de Ti (Moshner et al., 1998), *spray pyrolysis* (Hovel, 1978; Richards et al., 2002), deposición de fase vapor (*chemical vapor deposition*) (Kim et al., 1994; Richards, 2003), ablación LASER (Kordi Ardakani, 1994), y deposición en cámara de vacío de Ti seguida de oxidación en aire u oxígeno (Hass, 1952; Ting y Chen, 2000). En este trabajo se optó por el último método mencionado, formando luego simultáneamente la multicapa TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> durante el mismo proceso térmico. Resultados similares fueron obtenidos por Richards et al., 2002, aunque en este caso el proceso térmico se realiza, además de la formación del SiO<sub>2</sub> pasivante, para densificar y asegurar la estequiometría del TiO<sub>2</sub> depositado por *spray pyrolysis* en lugar de la oxidación del Ti.

## OPTIMIZACIÓN TEÓRICA

Los índices de refracción y espesores de cada una de las capas que constituyen una multicapa definen la transmitancia de dicha multicapa a una dada longitud de onda. La integral del producto de la transmitancia, el espectro solar y la respuesta espectral interna del dispositivo, da por resultado la corriente de cortocircuito. En función de tener un dispositivo más eficiente, la corriente de cortocircuito debe ser la mayor posible y, por lo tanto, será utilizada como parámetro para la optimización del sistema. En realidad, lo más correcto sería optimizar la multicapa AR en el punto de máxima potencia. El uso de la corriente de cortocircuito se hace por simplicidad, y se justifica en el hecho de que la transmitancia de la multicapa influye esencialmente en dicha corriente a través de la cantidad de fotones que alcanzan la celda y permiten generar portadores.

Consecuentemente, la optimización consistirá en variar, en principio, índice de refracción y espesor de cada capa, de manera tal que la transmitancia resultante de la multicapa haga máxima la corriente de cortocircuito. Para realizar los cálculos se utilizó un programa FORTRAN desarrollado en el Grupo Energía Solar de la CNEA y una computadora personal. El índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  (fase rutilo) fue extraído de Palik, 1985, mientras que el correspondiente al silicio cristalino fue tomado de Green, 1995; los valores del espectro solar AM0 son aquellos reportados en Duffie y Beckman, 1980. Para el  $\text{MgF}_2$  se consideró un índice fijo de 1,38 y para el  $\text{SiO}_2$  de 1,46. En los cálculos realizados, la integral del producto de la transmitancia de la multicapa, el espectro solar y la respuesta espectral es dividida por la integral del producto de la respuesta espectral por el espectro solar, la cual representa la máxima corriente de cortocircuito obtenible si la multicapa tuviera transmitancia igual a 1. De esta forma, se obtiene una corriente de cortocircuito normalizada respecto a su valor máximo teórico.

Durante el proceso de elaboración de una celda solar, más precisamente en la elaboración de la juntura, se crece térmicamente una delgada película de dióxido de silicio. La finalidad de esta película es pasivar la superficie frontal del dispositivo, esto es saturar los enlaces libres del silicio en la superficie de forma tal de evitar la introducción de una mayor densidad de niveles en el *gap* que favorezcan la recombinación superficial de los portadores fotogenerados. Sin embargo, el dióxido de silicio tendrá influencia sobre la transmitancia de la multicapa AR, la cual es depositada precisamente sobre la superficie frontal de la celda.

Primeramente se realizó la optimización teórica de los espesores de las capas antirreflectantes del vidrio y del silicio. Se consideró una configuración apropiada de las celdas solares para uso espacial, como lo es el sistema  $\text{MgF}_2$ -vidrio- $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Si. En dicho sistema la capa AR para el silicio es el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{MgF}_2$  es la capa AR del vidrio, del cual se consideraron espesores de 100 y 150  $\mu\text{m}$ . Se utilizó el espectro solar AM0 con incidencia normal. La elección del  $\text{TiO}_2$  está relacionada con el hecho de que posee un índice de refracción adecuado como AR en celdas de silicio encapsuladas y a la factibilidad de depositar películas delgadas de dicho material.

Posteriormente se evaluó la influencia del espesor de la película de  $\text{SiO}_2$  pasivante y del apartamiento de los espesores de las capas AR respecto de los valores óptimos.

## RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN

Con el fin de evaluar la influencia del espesor de  $\text{SiO}_2$ , se optimizó para distintos espesores en el intervalo [0 - 60 nm] la configuración descrita anteriormente, considerando un espesor fijo para el vidrio (100 $\mu\text{m}$ ) y hallando los espesores óptimos de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . En la Fig. 1 se muestran los resultados.

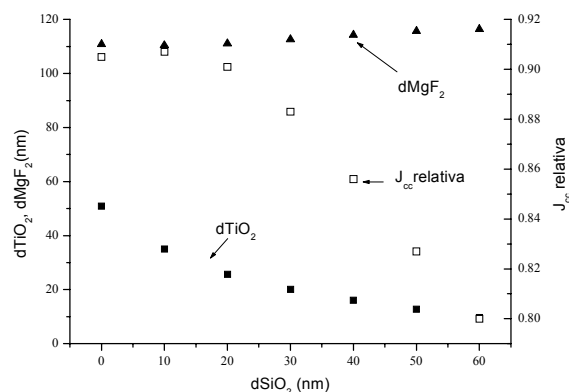


Figura 1: Espesores óptimos de  $\text{MgF}_2$  -  $\text{TiO}_2$  y corriente de cortocircuito relativa en función del espesor del  $\text{SiO}_2$  pasivante,  $d_{\text{vidrio}} = 100 \mu\text{m}$ .

Se observa que, a medida que el espesor de  $\text{SiO}_2$  aumenta, disminuye el espesor óptimo del  $\text{TiO}_2$ , mientras que prácticamente no influye en los espesores de la capa AR del vidrio. Dado que la corriente de cortocircuito también disminuye para espesores de  $\text{SiO}_2$  crecientes, puede concluirse que la presencia del  $\text{SiO}_2$  deteriora las características AR de la multicapa. Esta situación

es consistente con el hecho de que las multicapas dieléctricas AR “adaptan” el índice de refracción desde el sustrato hacia el medio desde el cual incide la luz escalonándose de mayor a menor; dado que el SiO<sub>2</sub> (n~1.46) se encuentra entre el Si (n~3,5) y el TiO<sub>2</sub> (n~2,4), no se verifica el ordenamiento mencionado y empobrece la característica AR de la multicapa. Sin embargo, puede tolerarse un espesor reducido de SiO<sub>2</sub>, del orden de los 10 nm, de manera tal que éste conserva su función como pasivante de la superficie frontal teniéndose un mínimo deterioro en la corriente de cortocircuito. Cabe destacar que, al usar TiO<sub>2</sub> como AR para el Si, es necesario el crecimiento de una película de SiO<sub>2</sub> en la interfaz Si-TiO<sub>2</sub> dado que este último provee una pobre pasivación superficial del Si (Moshner et al., 1998).

Se estudió también la influencia de variaciones en los espesores de las capas de MgF<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> a fin de determinar la precisión con que deben ser elaboradas. Primeramente, se calculó la corriente de cortocircuito variando el espesor de TiO<sub>2</sub> y fijando el del MgF<sub>2</sub> en su valor óptimo. Se consideró el caso particular de un espesor de 10 nm para el SiO<sub>2</sub> pasivante (Figura 2). El valor óptimo en la corriente de cortocircuito se obtiene para un espesor de TiO<sub>2</sub> de 35 nm. Se puede observar que una tolerancia del 1 % alrededor de este punto implica variaciones en el espesor de la capa AR del silicio entre 26 y 45 nm. Posteriormente se realizó el mismo trabajo, pero esta vez variando el espesor de MgF<sub>2</sub> y fijando el de TiO<sub>2</sub> (Figura 3).

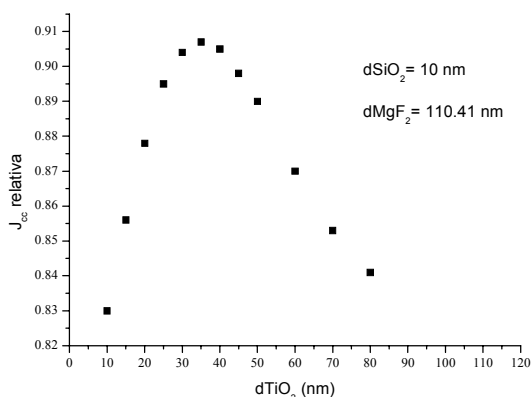


Figura 2: Influencia de la variación del espesor de la capa AR (TiO<sub>2</sub>) cuando se mantienen los otros espesores del sistema fijos.

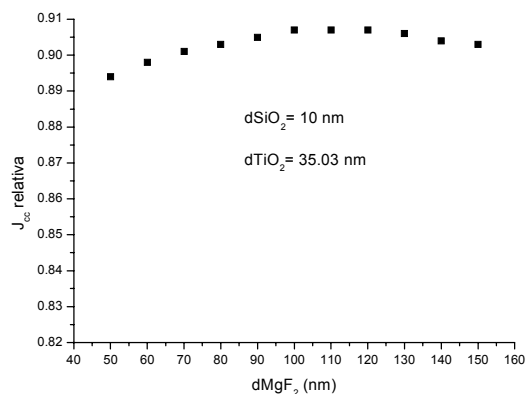


Figura 3: Influencia de la variación del espesor de la capa AR del vidrio (MgF<sub>2</sub>) cuando se mantiene el espesor de las otras capas del sistema fijas.

Puede observarse que el comportamiento respecto del espesor óptimo de la capa AR del silicio produce una variación en la corriente de cortocircuito mayor que la capa AR del vidrio. Esto es debido a que la reflectividad del silicio es mayor a la del vidrio (~ 30 % contra ~ 4 %) y por lo tanto, variaciones en las características ópticas del AR del silicio pesan más que las del AR del vidrio.

Para evaluar la influencia del espesor del vidrio se consideró un espesor de 150 μm. Se obtuvieron valores que difieren en un 0.1 % para el caso del espesor óptimo del TiO<sub>2</sub> y de un 0.6 % para el caso del MgF<sub>2</sub> con respecto a los resultados anteriores. De la misma manera, al estudiar la influencia del apartamiento de los espesores óptimos de las capas de MgF<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en la corriente de cortocircuito no se observaron diferencias con respecto a los resultados obtenidos con el vidrio de menor espesor.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con el fin de obtener bicapas AR - pasivante de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre la celda solar, primeramente se procedió a depositar Ti sobre muestras de Si de 2,5x2,5 cm<sup>2</sup> mediante evaporación térmica en cámara de vacío con presiones del orden de 2,5x10<sup>-5</sup> torr. Previo a la deposición de Ti, el Si fue limpiado según el procedimiento estandar desarrollado por RCA (Kern, 1990) y el SiO<sub>2</sub> nativo fue atacado mediante una solución diluida de HF, de modo tal que el Ti fue depositado directamente sobre la superficie de Si dando condiciones iniciales controladas. Con posterioridad se oxidaron las muestras en horno a alta temperatura en ambiente de oxígeno.

Se obtuvieron muestras de Si con una película de TiO<sub>2</sub> de espesores aptos para minimizar la reflexión del sustrato. Se tuvo en cuenta para ello, que el espesor de la película de Ti aumenta 1,77 veces al oxidarse (Hass, 1952) con lo cual, según la tolerancia calculada, los espesores de Ti adecuados se debieran encontrar entre 15 y 25 nm.

El proceso térmico de oxidación fue el siguiente:

- 1- rampa de calentamiento hasta 700°C con caudal de N<sub>2</sub> de 1 l/min
- 2- introducción de muestras
- 3- calentamiento desde 700 a 900°C con una velocidad de aproximadamente 10°C/min en ambiente de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con caudales de 3 l/min cada uno
- 4- proceso a 900°C durante 10 minutos en ambiente de O<sub>2</sub> con un caudal de 6 l/min
- 5- rampa de descenso de temperatura a 3°C/min hasta 800°C en ambiente de N<sub>2</sub> 6 l/min
- 6- extracción de muestras

El proceso térmico fue optimizado de modo de asegurar una oxidación completa del Ti y la formación de una película delgada de SiO<sub>2</sub> en la interfaz Si-TiO<sub>2</sub> de acuerdo a los requerimientos de pasivación y mínima influencia en la característica AR de la multicapa mencionados anteriormente. La temperatura del proceso asegura la formación de TiO<sub>2</sub> fase rutilo (Richards, 2000).

Posteriormente a la oxidación, se midió la reflectividad global de las muestras en función de la longitud de onda mediante un espectrofotómetro GMC UV-vis con esfera integradora. En la Figura 4 se observa como disminuye la reflectancia al comparar una muestra de Si con una que posee TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>.

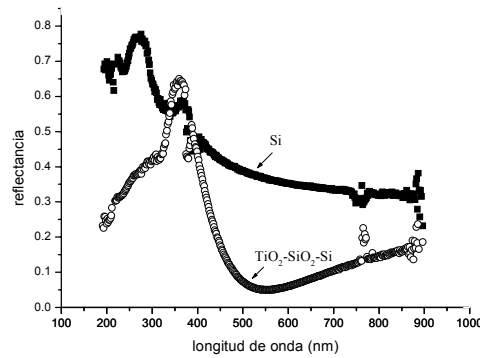


Figura 4: Reflectividad espectral correspondiente al Si y a una muestra de Si con dSiO<sub>2</sub> = 10,5 nm y dTiO<sub>2</sub> = 35,2 nm

La curva experimental obtenida, además de caracterizar la técnica AR, permite evaluar los espesores de el SiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> resultantes de la oxidación ajustando dicha curva experimental con la obtenida a partir de la simulación teórica de la multicapa. El ajuste se realizó mediante el programa de simulación OPTICAL desarrollado en el Instituto IMM-Sezione di Bologna del CNR, Italia (Pighini, 1998), basado en el modelo de multicapas (Born y Wolf, 1959). Un ejemplo del ajuste se muestra en la Figura 5. El método utilizado resultó particularmente sensible, permitiendo definir los espesores con una incerteza menor que 1 nm.

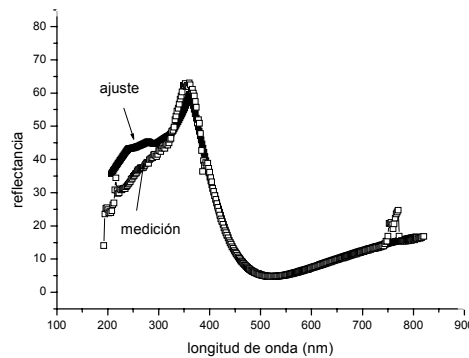


Figura 5: Curva experimental y ajuste teórico para una muestra de Si-SiO<sub>2</sub> (12,5 nm)-TiO<sub>2</sub> (31,5 nm).

## CONCLUSIONES

Se realizó la optimización teórica de un sistema de multicapas dieléctricas de características AR-pasivantes apropiado para celdas solares de Si cristalino y aplicaciones espaciales. Se consideró en particular el sistema conformado por MgF<sub>2</sub>-vidrio-TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>- Si, que es una representación realista de la situación de una celda de Si cristalino encapsulada para aplicaciones espaciales. Se evaluó la influencia del SiO<sub>2</sub> pasivante en el proceso de optimización de los espesores, concluyéndose que el mismo debía ser lo más delgado posible mientras mantenga sus propiedades. Asimismo se definió un criterio para el apartamiento de los espesores óptimos de las películas de TiO<sub>2</sub> y MgF<sub>2</sub>, resultando que el primero puede encontrarse en el intervalo [26, 45] nm con una pérdida de a lo sumo el 1% de la máxima corriente de cortocircuito obtenible, mientras que el segundo admite una tolerancia mucho mayor: para limitar la pérdida de corriente con mismo criterio, el espesor de MgF<sub>2</sub>

tendría un límite inferior de 60 nm, en tanto que el límite superior va más allá de los 150 nm (valor máximo para el cual se hicieron los cálculos de tolerancia).

Se optimizó también un procedimiento experimental para la obtención de bicapas AR-pasivantes de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> de espesores acordes con la optimización teórica mencionada, a partir de la evaporación térmica de Ti y un posterior proceso térmico de oxidación. La caracterización óptica de las muestras elaboradas a partir de la medición de la reflectividad espectral, permitió determinar los espesores de las capas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> realizando el ajuste de la curva experimental por medio de una simulación teórica.

Al momento de la escritura de este artículo, se hicieron las primeras pruebas de evaporación de películas delgadas de MgF<sub>2</sub> sobre vidrios de 100 μm de espesor y se encuentran en proceso de elaboración las primeras celdas de silicio con bicapas AR-pasivantes de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sobre la superficie frontal.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado fundamentalmente por la CONAE y la CNEA. Cuenta también con aportes de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica a través del subsidio BID 1201/OC-AR, PICT N° 10-06981

## REFERENCIAS

- Born M. y Wolf E. (1959). Principles of optics, Pergamon Press.
- Duffie J.A y Beckman W.A. (1980). Solar Engineering of Thermal Processes, Wiley Interscience.
- Green M.A. (1995) Silicon Solar Cells. Advanced Principles and Practice, University of New South Wales.
- Hass G. (1952). Preparation, properties and optical applications of thin films of titanium dioxide. Vacuum **11**, 331-345.
- Hovel H.J. (1978). TiO<sub>2</sub> antireflection coatings by a low temperature spray process. Journal of the Electrochemical Society **125**, 983-985.
- Kern W. (1990). The evolution of silicon wafer cleaning technology, Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, ed. The Electrochemical Society, vol. 90-9, page 3.
- Kim T.W., Jung M., Kim H.J., Park T.H., Yoon Y.S., Kang W.N., Yom S.S., Na H.K. (1994). Optical and electrical properties of titanium dioxide films with a high magnitude dielectric constant grown on *p*-Si by metalorganic chemical vapor deposition at low temperature. Applied Physics Letters **64**, 1407-1409.
- Kordi Ardakani H. (1994). Electrical and optical properties of *in situ* "hydrogen-reduced" titanium dioxide thin films deposited by pulsed excimer laser ablation. Thin Solid Films **248**, 234-239.
- Mardare D. (2002). Optical constants of heat-treated TiO<sub>2</sub> thin films. Materials Science and Engineering B **95**, 83-87.
- Mikhelashvili V. y Eisenstein G. (2001). Effects of annealing conditions on optical and electrical characteristics of titanium dioxide films deposited by electron beam evaporation. Journal of Applied Physics **89**, 3256-3269.
- Mosaddeq-ur-Rahman Md., Yu G., Soga T., Jimbo T., Ebisu H., Umeno M. (2000). Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of substrate and annealing temperature. Journal of Applied Physics **88**, 4634-4641.
- Moshner J.D., Doshi P., Ruby D.S., Lauinger T., Aberle A.G., Rohatgi A. (1998). Comparison of front and back surface passivation schemes for silicon solar cells. Proceedings of the Second World Photovoltaic Energy Conversion Conference and Exhibition, Viena, 1894-1897.
- Palik E. (1985). Optical constants of semiconductors, Academic Press.
- Plá J., Tamasi M., Rizzoli R., Losurdo M., Centurioni E., Summonte C., Rubinelli F. (2003). Optimization of ITO layers for heterojunction a-Si/c-Si solar cell applications, Thin Solid Films **425**, 185-192.
- Pinghini R. (1998). Tesis doctoral, Università degli Studi di Bologna.
- Richards B.S., Cotter J.E., Honsberg C.B., Wenham S.R. (2000). Novel uses of TiO<sub>2</sub> in crystalline silicon solar cells. Proceedings of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Alaska, 375-378.
- Richards B.S., Cotter J.E., Honsberg C.B. (2002). Enhancing the surface passivation of TiO<sub>2</sub> coated silicon wafers. Applied Physics Letters **80**, 1123-1125.
- Richards B.S. (2003). Single-material TiO<sub>2</sub> double-layer antireflection coatings. Solar Energy Materials and Solar Cells, en prensa.

Tamasi M.J.L., Plá J.C., Bolzi C.G., Martínez Bogado M.G., Venier G.L., Durán J.C. (1998). Comparison of different simple fabrication processes for high efficiency silicon solar cells, Proceedings of the Second World Photovoltaic Energy Conversion Conference and Exhibition, Viena, 1874-1877.

Ting Ch. y Chen S. (2000). Structural evolution and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films. Journal of Applied Physics **88**, 4628-4633.

Zhao J., Green M.A. (1991). Optimized antireflection coatings for high efficiency silicon solar cells, IEEE Transactions on Electron Devices **38**, 1925-1934.

#### **ABSTRACT**

The reflectivity reduces the silicon solar cells efficiency, and dielectric coatings with appropriate refractive index and thickness are usually used to minimize this reflectivity. Hence, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayers on crystalline silicon were optimized and elaborated, where SiO<sub>2</sub> acts passivating the Si surface. In the numeric optimization was considered the structure MgF<sub>2</sub>-glass-TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>- Si, the AM0 solar spectrum, and a typical crystalline silicon solar cell spectral response, keeping in mind the space application of these devices. To obtain the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> double layer, titanium films were deposited in a vacuum chamber and then the sample was annealed in oxygen at high temperatures. Results of the optical characterization are presented.

Keywords: solar cells – space application– crystalline silicon – antireflection coating – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>