

## **Título: Fabricación y caracterización de celdas solares tridimensionales basadas en heterojunturas híbridas de silicio cristalino y silicio amorfo**

### **Objetivos:**

Esta beca se enmarca dentro de un proyecto llevado adelante por el Grupo de Semiconductores (GS) del Instituto de Física del Litoral (IFis-Litoral), cuyo objetivo general es el desarrollo y estudio de materiales y dispositivos con propiedades ópticas, electrónicas y estructurales específicas para el aprovechamiento de los mismos en las nuevas generaciones de celdas y paneles solares. Se exploran distintos conceptos que, en caso de ser exitosos, podrían llevar a un salto disruptivo en la eficiencia de las celdas solares que se utilizan en la actualidad.

Dentro de este contexto, el objetivo específico será bajar el costo y aumentar la eficiencia de las celdas convencionales basadas en silicio cristalino (c-Si) que actualmente dominan el mercado. Para ello se estudiarán las heterojunturas entre c-Si y silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) o silicio policristalino (pc-Si). En ambos casos se partirá de una oblea de silicio cristalino *tipo p* con una textura superficial adecuada, explorando diferentes procesos posibles para formar la juntura. Uno de ellos es la deposición del material amorfo *tipo n* por deposición química desde la fase vapor asistida por plasma (PE-CVD). El otro proceso posible es la deposición directa del pc-Si por deposición química desde la fase vapor (CVD), partiendo de triclorosilano como gas de base. A su vez, se aprovecharán las propiedades del silicio poroso para mejorar la eficiencia de celdas solares: i) utilizando la geometría del silicio macroporoso para fabricar celdas solares tridimensionales de bajo costo; ii) aprovechando la fotoluminiscencia para cambiar la distribución energética de los fotones del espectro solar. Se pretende que el becario prepare muestras de silicio amorfo y policristalino *tipo n*, muestras de silicio macroporoso *tipo p*, y celdas solares del tipo *n-p*. Deberá familiarizarse con todas las técnicas de caracterización de las muestras y de las celdas, tratando de determinar cuales son los parámetros operativos del proceso que controlan la calidad de los materiales depositados y de las celdas solares producidas.

### **Antecedentes:**

La luz solar provee por lejos la mayor fuente de energía sobre la Tierra, ya que en promedio inciden unos  $4 \times 10^{24}$  Joule/año. Esto implica que la energía solar que llega a la Tierra en una hora casi iguala a la consumida por la humanidad en un año. La tecnología más exitosa para aprovechar este recurso es la fotovoltaica, la cual está creciendo a un ritmo sorprendente de entre 30 y 70 % cada año. En 2010 se instalaron a nivel mundial 16,8 GW de sistemas fotovoltaicos, en 2011 se sumaron otros 30,4 GW, en 2012 se agregaron 31.1 GW, en 2013 fueron 36,1 GW y en 2014 40,1 GW, totalizando una capacidad instalada acumulada de 178,4 GW, que pueden producir cada año  $5,9 \times 10^{17}$  J de energía [1]. En Europa la energía fotovoltaica cubre actualmente más del 7 % de la demanda de electricidad en tres países: Alemania, Italia y Grecia. Si el ritmo de crecimiento continuara así, en algunas décadas se podría satisfacer una fracción significativa de la demanda energética mundial. Más aún, entre todas las fuentes renovables la energía fotovoltaica posee el mayor potencial para reducir costos [2].

Dentro de las tecnologías fotovoltaicas, la basada en obleas de silicio (monocristalinas o multicristalinas) domina actualmente el mercado con una participación superior al 85 %. Para mantener el ritmo de crecimiento actual es necesario aumentar las eficiencias y reducir los costos, lo cual se puede lograr reduciendo el espesor de las celdas, bajando las temperaturas de procesamiento, mejorando la absorción de la luz e incrementando la colección de las cargas. Una de las ideas que se está explorando es la de formar heterojunturas de silicio cristalino (c-Si) con silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). El concepto se basa en aprovechar las excelentes propiedades del c-Si y los bajos costos de producción del a-Si:H. Las junturas *p-n* o *n-p* se obtienen por deposición por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) del a-Si:H sobre una oblea de c-Si, a temperaturas bajas ( $< 300^\circ\text{C}$ ) comparadas con los procesos de difusión o implantación iónica utilizados en c-Si, que requieren temperaturas arriba de  $900^\circ\text{C}$ . La baja temperatura permite bajar los costos y eliminar la degradación del c-Si (mayores tiempos de vida media en el seno de en las obleas) [3]. Una ventaja adicional es el buen control del dopaje, del "gap" y del espesor con una precisión de nanómetros, y la implementación de perfiles de dopaje, "gap" o ambos. Las bajas temperaturas abren la puerta también al uso de materiales de menor calidad como el mc-Si (silicio multi-cristalino).

Otro de los conceptos es aprovechar la geometría de los poros del silicio macroporoso, buscando obtener una mejor colección angular y absorción de la luz solar, en comparación con las celdas solares convencionales de silicio cristalino. La posibilidad de aprovechar la gran superficie interna de los poros sobre la cual se puede generar una estructura tipo  $n-p$  ha sido motivo de investigación durante la última década tanto para generación fotovoltaica como betavoltaica [4,5]. El silicio poroso ha demostrado ser muy versátil en cuanto a las propiedades ópticas que pueden obtenerse modulando su porosidad mediante la elección apropiada de las condiciones de fabricación. La posibilidad de transferir capas delgadas de este material a otros dispositivos lo convierte en una herramienta potencialmente útil para acoplar ópticamente la celda solar a la radiación incidente [6]. Además, la alta eficiencia de luminiscencia (mayor que el 1 %) se ha mencionado como ventaja al permitir la transformación de radiación en el rango ultravioleta en radiación de menor energía, lo que permite optimizar la conversión en celdas solares convencionales [7].

El grupo de semiconductores del IFis-Litoral presenta gran experiencia en la deposición y caracterización de láminas delgadas de silicio amorfo, micro y policristalino [8]. Se ha trabajado además en la cristalización del silicio amorfo utilizando tratamientos térmicos de baja temperatura. Existe además experiencia en el manejo de reactores de CVD y miembros del grupo han trabajado en la deposición de silicio partiendo de clorosilanos [9]. La experiencia propia y las contribuciones de otros investigadores permiten prever que con buena probabilidad se lograrán los objetivos específicos y que los resultados esperados son muy promisorios para la industria fotovoltaica.

### **Actividades y metodología:**

Se empleará una metodología de trabajo experimental, en la cual se trabajará en colaboración con otros integrantes del grupo de trabajo.

La metodología a emplear se orienta a cumplir con los objetivos específicos:

1. Estudio de la calidad de las juntas entre  $c$ -Si *tipo p* y un emisor *tipo n*, y también entre obleas *tipo n* y un emisor *tipo p*. Se prestará especial atención a la pasivación de la interfaz con una capa intrínseca. Se estudiará el efecto del espesor de la capa intrínseca sobre la calidad de la junta resultante. Se utilizará la técnica de fotoconductancia de estado estacionario para evaluar la vida media de recombinación de los portadores en las distintas etapas de la fabricación de los dispositivos.
2. Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos a partir de las heterojuntas basadas en la tecnología resultante de la concreción del Objetivo 1, con estructuras del tipo  $TCO/(n^+)a-Si:H/(i)a-Si:H/(p)c-Si/Al$  y  $TCO/(p^+)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si/Ag$ , donde TCO es un óxido transparente y conductor,  $(n^+)$  significa un semiconductor fuertemente dopado  $n$ ,  $(i)$  es un semiconductor intrínseco, y  $(p^+)$  un semiconductor fuertemente dopado  $p$ . Se optimizará el espesor de las distintas capas y de las interfaces. Se realizarán mediciones de curva característica Corriente-Tensión a oscuras y bajo iluminación AM1.5, y mediciones de respuesta espectral, para diagnosticar los posibles problemas que se pudiesen presentar en las distintas interfaces.
3. Preparación y estudio de propiedades ópticas, estructurales y de transporte de carga de películas simples y multicapas de silicio poroso (P-Si) como parte de dispositivos fotovoltaicos. Preparación de dispositivos fotovoltaicos tridimensionales (3D) basados en silicio macroporoso. Se partirá de obleas de silicio cristalino *tipo p* para formar una estructura macroporosa con diámetros de poros de 1-2  $\mu m$  y profundidades de poros de 10-20  $\mu m$ . Luego, sobre la superficie de los poros se formará la junta  $p-n^+$  por dos caminos posibles. Por un lado, realizando la difusión de fósforo desde una fuente líquida comercial para formar una homojuntura. En este caso, se estudiarán las mejores condiciones para lograr una buena penetración del producto dentro de los poros. Por otro lado, depositando silicio amorfo hidrogenado fuertemente dopado para formar una heterojuntura. En este último caso, se aprovechan las excelentes propiedades de pasivación del  $a-Si:H$  para reducir los defectos en la superficie del silicio cristalino.

La ventaja de estas estructuras 3D es que se desacopla la absorción de luz del transporte de las cargas, ya que mientras la absorción de luz se da en la dirección longitudinal de los poros, el transporte se da en la dirección transversal. Por lo tanto, los portadores fotogenerados deben recorrer una distancia pequeña para llegar a la junta, disminuyéndose así las pérdidas por

recombinación. Se estudiará el efecto de cambiar el diámetro y la profundidad de los poros, y la profundidad de la junta, para maximizar la absorción de luz y la colección de la carga. Sobre los dispositivos producidos se realizarán mediciones de curva característica Corriente-Tensión a oscuras y bajo iluminación AM1.5, y mediciones de respuesta espectral.

4. Analizar la capacidad de conversión espectral de capas de silicio poroso autosostenidas sobre celdas solares de película delgada. Se estudiará la eficiencia de conversión espectral por luminiscencia y el incremento en la eficiencia de la celda debido a este cambio. Se estudiará al mismo tiempo la absorción de la capa porosa y la posibilidad de generar un perfil de porosidades que al mismo tiempo funcione como capa antirreflectante. Se utilizará un espectrómetro para medir los espectros de reflectancia y transmitancia de la capa porosa, y su espectro de luminiscencia.

Entre las técnicas de caracterización a ser utilizadas podemos mencionar:

\* *Transmitancia y Reflectancia Óptica*: Las mediciones de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda permitirán determinar en primer lugar el espesor de las muestras depositadas, con lo cual se calculará la velocidad de deposición. Se obtendrá también el índice de refracción y el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, lo que llevará a poder determinar el gap óptico del material.

\* *Conductividad a oscuras en función de la temperatura*: Estas mediciones brindarán información respecto del mecanismo de transporte de carga en estos materiales. En caso de que sea por activación térmica, se podrá calcular la energía de activación y localizar así la posición del nivel de Fermi dentro del gap del semiconductor.

\* *Fotoconductividad*: A través de esta técnica, y conociendo el coeficiente de absorción de la muestra, se podrá determinar el producto de la movilidad por el tiempo de recombinación para los portadores de carga mayoritarios del semiconductor.

\* *Espectroscopía Infrarroja*: Esta técnica permitirá determinar el contenido total de hidrógeno ligado a la muestra y la estructura en que se liga. Se obtendrá una indicación de la proporción de mono- y di-hidruros presentes, es decir enlaces Si-H y Si-H<sub>2</sub>.

\* *Red Fotogenerada de Estado Estacionario*: Esta técnica se basa en hacer interferir sobre la superficie de la muestra dos haces de luz coherentes, dando lugar a una distribución periódica de intensidad de iluminación. A partir de esto, es posible determinar la longitud de difusión de los portadores minoritarios, es decir la distancia que recorren antes de recombinarse. Este es un parámetro importante para caracterizar la calidad de los materiales semiconductores.

\* *Espectroscopía Raman*: Esta técnica permite evaluar el grado de cristalinidad de las muestras, y también estimar el tamaño de grano de los cristales.

\* *Espectroscopía de Rayos X*: La técnica de rayos X permite determinar la orientación de los cristales y su tamaño de grano.

\* *Reflectancia en el UV*: Existen trabajos que demuestran que los picos de reflectancia en la zona ultravioleta dan información respecto del grado de orden cristalino de las muestras, por lo tanto se utilizará esta técnica en conjunto con las anteriores para evaluar la calidad cristalina de las muestras.

\* *Característica Corriente-Tensión*: Aplicando distintas tensiones a la junta, tanto en sentido directo como inverso, y midiendo la corriente que circula, se obtendrán las curvas I-V características del dispositivo. Estas mediciones se realizan tanto a oscuras como bajo iluminación. En este último caso, conociendo la potencia luminosa incidente y la potencia eléctrica que entrega la celda, se puede calcular la eficiencia de conversión fotovoltaica a partir del cociente entre ambas potencias. La curva característica I-V también permite evaluar el factor de llenado del diodo, el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito, los cuales da una primera idea de la calidad de la junta.

\* *Respuesta Espectral*: Esta técnica consiste en medir la corriente de cortocircuito que entrega la celda para diferentes longitudes de onda de la luz incidente. Como las diferentes longitudes de onda son absorbidas en distintas zonas de la celda, de esta manera se obtiene información respecto del comportamiento de las distintas regiones que conforman la celda solar. Asimismo, se ha demostrado que es posible evaluar la longitud de difusión de los portadores minoritarios a partir de las curvas de respuesta espectral.

A partir de la información que provean estas dos últimas técnicas, se procederá a optimizar el espesor de cada una de las capas depositadas. El objetivo será aprovechar la

mayor parte del espectro solar incidente, para lo cual se debe optimizar el espesor de la capa absorbente, sin introducir resistencias en serie substanciales.

#### Hitos de Evaluación

Las actividades a desarrollar para lograr de los objetivos propuestos pueden resumirse en los siguientes puntos:

Actividad A: Actualización bibliográfica en el tema de la Beca, búsqueda de información relacionada con las celdas solares de heterojuntura y tridimensionales.

Actividad B: Realización de ocho cursos de postgrado requeridos en el Doctorado en Tecnología Química de la UNL, incluyendo cuatro cursos de formación básica en Ingeniería y cuatro cursos específicos sobre materiales semiconductores.

Actividad C: Deposición de heterojunturas planas de c-Si/a-Si:H.

Actividad D: Fabricación y caracterización de muestras de silicio macroporoso.

Actividad E: Fabricación de celdas solares tridimensionales de c-Si/a-Si:H.

Actividad F: Fabricación de celdas solares tridimensionales de c-Si/pc-Si.

Actividad G: Caracterización de las celdas, y optimización de sus propiedades.

Cronograma: Se presenta el cronograma de trabajo referido a las actividades mencionadas, dividido por semestres:

Actividad	Sem. 1	Sem. 2	Sem. 3	Sem. 4	Sem. 5	Sem. 6
A	xxxx	x	x	x	x	x
B	xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx		
C	xxxx	xxxxxxxxxx	xxxx			
D		xxxx	xxxxxxxxxx	xxxx		
E			xxxx	xxxxxxxxxx	xxxx	
F					xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx
G					xxxxxx	xxxxxxxxxx

#### Factibilidad:

La producción mundial de paneles fotovoltaicos está creciendo a un ritmo acelerado. Nuestro país no debe quedar al margen de las tendencias mundiales en energías renovables. El Plan Nacional de Ciencia y Tecnología "Argentina Innovadora 2020" contempla como sectores prioritarios de investigación "Ambiente y Desarrollo Sustentable" y "Energía". A su vez, dentro del sector "Industria" se identifica el Núcleo Socio Productivo Estratégico (NSPE) "Componentes Electrónicos", en el que se menciona el desarrollo de semiconductores en el país. El estudio de procesos innovadores en el desarrollo de la energía fotovoltaica es una estrategia posible para alcanzar rápidamente niveles de competitividad a escala mundial en esta área temática.

#### Lugar de trabajo

El Grupo de Semiconductores forma parte del Instituto de Física del Litoral (IFis-Litoral), instituto dependiente del CONICET y de la Universidad Nacional del Litoral. El grupo posee una dilatada experiencia en el estudio de materiales de aplicación fotovoltaica. Está formado por cinco (5) investigadores de CONICET de gran experiencia en el tema de la energía solar fotovoltaica, tres (3) profesionales de apoyo de CONICET, un (1) docente de la UNL con dedicación a la investigación, cuatro (4) estudiantes de doctorado, y un número variable de cientibecarios y pasantes de la Facultad de Ingeniería Química de la UNL que desarrollan tareas temporales de investigación.

Las principales actividades desarrolladas por el grupo comprenden la investigación científica en el área de las fuentes de energía renovables, la divulgación científica a través de publicaciones especializadas, presentaciones en congresos y charlas para el público en general, y la transferencia de conocimientos tanto al sector público (asesorías realizadas al Ministerio de Educación de la Provincia y la Empresa Provincial de la Energía) como al sector privado (por ej., desarrollo de equipos para la firma Solartec S.A.).

El grupo cuenta con tres laboratorios, con un total de 180 m<sup>2</sup>, dos de ellos destinados a la caracterización de materiales y uno destinado a la preparación de muestras. Se dispone de

variado equipamiento, entre los que se pueden destacar dos reactores de PECVD de deposición de muestras, dos evaporadores, detector de gases, detector de pérdidas, hornos, crióstato de Helio de ciclo cerrado, espectrómetro IR, espectrómetro UV-vis. Se dispone además de acceso a difracción de rayos X, espectrometría Raman, espectrometría Auger, y microscopia electrónica de barrido. El CCT-Conicet Santa Fe cuenta además con una biblioteca en la cual se reciben las principales revistas del área de Física, un taller mecánico, un servicio de mantenimiento en electrónica, un laboratorio de grandes instrumentos, medios audiovisuales, imprenta, conexión a Internet vía fibra óptica, etc. Por último, existe equipamiento especial disponible en otros institutos, como el CERIDE (CONICET) y el CENACA (CONICET-UNL).

#### Disponibilidad de Fondos

El grupo cuenta con financiamiento a partir de los proyectos en ejecución PIP-112-201101-00414 de CONICET, CAI+D 2011 N° 84-099 de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL y PICT-2014-1683 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Además, esta beca se enmarca en el proyecto de Unidades Ejecutoras aprobado por CONICET por un monto total de \$5.000.000.

#### **Referencias**

---

- [1] European Photovoltaic Industry Association (EPIA), *Global Market Outlook for Photovoltaics until 2019*, May 2015, disponible en [www.epia.org](http://www.epia.org)
- [2] D.E. Arvizu, "Meeting the renewable energy challenge: what will it take to reach solar PV's ultimate potential", en *IEEE Fourth World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Waikoloa, Hawaii, 2006.
- [3] T.Warabisako, T.Uematsu, S.Muramatsu, K.Tsutsui, H.Ohtsuba, Y.Nagata, M.Sakamoto, *Sol. Ener.Mat. & Solar Cells* **48** (1997) 137.
- [4] J. P. Clarkson, W. Sun, K. D. Hirschman, L. L. Gadeken, and P. M. Fauchet; *Phys. Stat. Sol. (a)* **204**, 1536–1540 (2007)
- [5] Baojun Liu Kevin P. Chen, Nazir P. Kherani, and Stefan Zukotynski; *Appl. Phys. Lett.* **95**, 233112 2009.
- [6] E. Osorio, R. Urteaga, Leandro N. Acquaroli, G. García-Salgado, H. Juaréz, R.R. Koropecski "Optimization of porous silicon multilayer as anti-reflection coatings for solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 3069.
- [7] V. Y. Yerokhov and Ihor I. Melnyk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **3** (1999), 291.
- [8] J.A. Schmidt, R. Arce, R.H. Buitrago, R.R. Koropecski, *Phys. Rev. B* **55**, 9621 (1997); A. Dussan, R.R. Koropecski, R. Arce, J.A. Schmidt, R. Buitrago, *J. Non-Cryst. Solids* **338–340**, 430 (2004).
- [9] A. G. Benvenuto, R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, *The European Physical Journal: Applied Physics* **58**, 20101\_1-7, 2012; A. G. Benvenuto, R. H. Buitrago, A. Bhaduri, C. Longeaud, and J. A. Schmidt, *Semiconductor Science and Technology* **27**, 125013\_1-5, 2012.