

Master en Energías Renovables y Mercado Energético 2007/2008

Módulo: Gestión Eficiente de la Energía

TECNOLOGÍA DE CÉLULAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO

AUTOR: JOSÉ LO. BALENZATEGUI MANZANARES

Tecnología de Células Solares de Silicio Cristalino

José L^o Balenzategui Manzanares
DER - CIEMAT

Contenido

1. Introducción.....	5
2. Células fotovoltaicas: clasificación	6
2.1. Efecto fotovoltaico: definición	6
2.2. Clasificación de células	7
2.2.1. Por los materiales empleados.....	7
2.2.2. Por la estructura interna de los materiales	8
2.2.3. Por la estructura del dispositivo	10
2.2.4. Por el tipo de aplicación	12
3. Evolución Histórica de las Células Fotovoltaicas	14
3.1. Los primeros dispositivos fotovoltaicos.....	14
3.2. Nacimiento de las células de Silicio.....	16
3.3. Superando el diseño "espacial"	19
3.4. Rompiendo la barrera de los límites de eficiencia	20
3.5. Células de Silicio de alta eficiencia	23
4. Tecnologías de Fabricación de Si cristalino.....	26
4.1. Obtención y purificación del Silicio	27
4.2. Técnicas de Crecimiento de Lingotes	30
4.2.1. Método Czochralski	31
4.2.2. Método de Zona Flotante.....	32
4.2.3. Métodos de Colada.....	33
4.3. Fabricación de las Obleas.....	35
4.3.1. Corte de los lingotes en obleas.....	35
4.3.2. Obleas por crecimiento directo de láminas de silicio	37
4.4. Procesamiento convencional de las obleas.....	38
4.4.1. Limpieza y Decapado	38
4.4.2. Texturización	39
4.4.3. Formación de la unión PN	39
5. Tecnologías de Células de Si cristalino Comerciales	41
5.1. Células convencionales por Serigrafía	41
5.1.1. Formación del contacto metálico posterior.....	41
5.1.2. Campo superficial posterior.....	42
5.1.3. Formación del contacto metálico frontal	42
5.1.4. Aislamiento de las zonas P y N.....	43
5.1.5. Capas antirreflexivas	43
5.1.6. Medida y clasificación.....	44
5.2. Células de contactos enterrados.....	44
6. Fabricación de Módulos de Si cristalino.....	46
6.1. Principales características del módulo	46
6.2. Producción del módulo.....	47

6.2.1. Encintado de las células.....	47
6.2.2. Interconexión de las células.....	47
6.2.3. Laminación y Curado	47
6.2.4. Enmarcado y colocación de la caja de conexiones	48
7. Resumen.....	50
8. Bibliografía.....	50

1. Introducción

En el presente tema se van a describir principalmente los procedimientos técnicos que se utilizan en la actualidad para la fabricación de células fotovoltaicas de Silicio cristalino. Es evidente que el estado actual del arte de la tecnología abarca otros tipos de materiales y dispositivos que los aquí expuestos, pero debido a la naturaleza del curso en el que se inserta, no es posible extenderse más allá de los límites marcados por el contenido de otras asignaturas que los alumnos van a estudiar. En su momento, haremos las precisiones oportunas respecto a estos límites, pero quede claro que para tener una visión global tanto del estado actual de la tecnología como de las distintas soluciones prácticas que se han adoptado para obtener dispositivos útiles y efectivos, se hace necesario completar este tema con los restantes del curso que tratan sobre células y módulos.

Sin embargo, en el presente capítulo analizaremos también otros aspectos tecnológicos relacionados sobre las células de Silicio cristalino, más allá de los referidos simplemente a su fabricación. La idea de fondo es tratar de tomar el pulso al estado actual de desarrollo de estas células no sólo en el ámbito industrial y comercial, sino también a escala de laboratorio o experimental. Sólo así puede obtenerse una imagen más acertada de cuáles son las vías, los retos y los obstáculos para el progreso en un futuro próximo de estas tecnologías.

Empezaremos por realizar una clasificación más o menos detallada de los distintos tipos de células fotovoltaicas que permita al alumno, en primer lugar, tener una visión de conjunto de la tecnología fotovoltaica (que le será útil para situar cada una de los temas que se estudiarán posteriormente en el curso dentro de ese marco), y en segundo, entender algunos de los conceptos y terminología de uso común en este campo en lo que se refiere a las células fotovoltaicas.

Continuaremos revisando, desde una perspectiva histórica, cuál ha sido la evolución de las células fotovoltaicas, destacando sobre todo la evolución de las células de Si cristalino. Analizaremos su progreso desde los primeros dispositivos hasta llegar a los valores máximos de eficiencia próximos al 24.5%, obtenidos con células de laboratorio de Silicio monocristalino sin concentración luminosa. Esto nos va a dar una idea precisa de hasta dónde han conseguido llegar las células en cuanto a su rendimiento y qué limitaciones existen para el desarrollo de estos dispositivos a escalas de producción industrial y comercial.

A continuación, se ha tratado de describir de una forma completa el proceso de producción de las células de Silicio comerciales, partiendo desde sus etapas más rudimentarias hasta el dispositivo terminado. Para ayudar al alumno a tener esa visión de conjunto, se ha completado la descripción con unas breves notas sobre la fabricación del módulo. Describiremos en primer lugar las aspectos generales de producción del silicio como materia prima y de las obleas, que son la base tanto para las células de laboratorio como de las disponibles a nivel comercial, en sus distintas tecnologías. Se analizarán después las etapas del procedimiento para fabricar las células comerciales y se discutirán detalles específicos de dos tecnologías actuales, que difieren básicamente en la forma de realizar los contactos frontales: las células por serigrafía y las de contactos enterrados. Finalmente, se completa el estudio con las líneas generales del proceso de encapsulamiento de las células en módulos terminados. No hemos querido solapar este tema con otros del mismo curso más allá de lo que son líneas generales y muy descriptivas para alcanzar esa visión global.

2. Células fotovoltaicas: clasificación

Conviene que nos detengamos brevemente a clasificar los distintos tipos de tecnologías que actualmente se han desarrollado, tanto en fase experimental o de laboratorio como a nivel comercial. Esto nos va a permitir tener una visión panorámica a cerca de la diversidad de tecnologías y soluciones existentes y situar en el lugar a adecuado los distintos temas que forman parte del curso.

2.1. Efecto fotovoltaico: definición

Para empezar, es necesario extender el concepto de conversión fotovoltaica que se ha podido introducir anteriormente. De forma general, podemos definir la conversión fotovoltaica como la *generación de una fuerza electromotriz*, mediante un proceso de absorción de la radiación luminosa y la consiguiente generación de pares de portadores (electrones y huecos), *en un material semiconductor que forma parte de un sistema heterogéneo*. Por sistema heterogéneo entendemos cualquier agrupación de materiales o estructuras que permite extraer de forma eficiente la corriente eléctrica del sistema para su aprovechamiento externo, normalmente mediante la acción de un campo eléctrico interno. Ejemplos de estos sistemas heterogéneos son las estructuras de unión p-n en semiconductores, contactos metal-semiconductor, semiconductor-aislante-semiconductor, metal-aislante-semiconductor y semiconductor-electrolito. La Figura 1 muestra el diagrama de bandas correspondiente a algunas de estas estructuras.

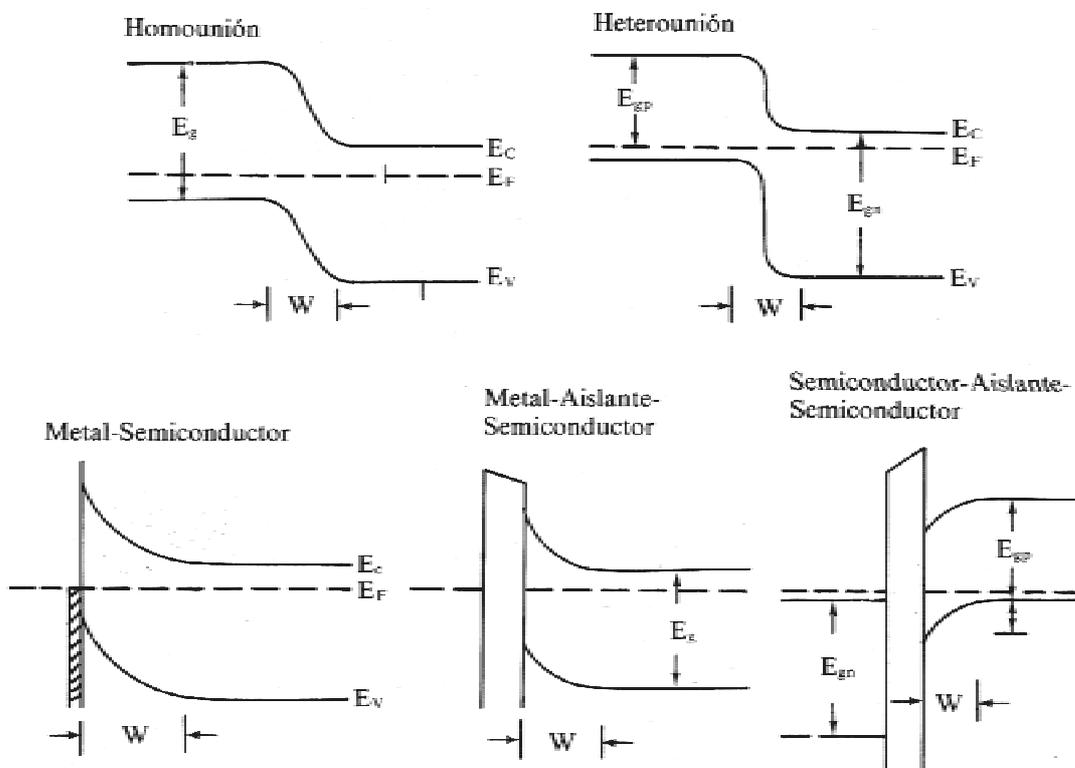


Figura 1. Diagrama de bandas de distintas estructuras de unión con semiconductores susceptibles de producir efecto fotovoltaico.

Para que se produzca efecto fotovoltaico en el semiconductor y pueda aprovecharse eficientemente, por tanto, deben darse las siguientes condiciones mínimas:

- a) creación de pares de electrones y huecos en el semiconductor por absorción de la radiación solar, de forma que se produzca un incremento sensible de portadores respecto a su condición de no iluminación;
- b) existencia de un campo eléctrico interno en la estructura (caracterizado por su correspondiente barrera de potencial) que derive los portadores de carga en sentidos opuestos para su colección en terminales o contactos;
- c) los portadores de carga fotogenerados deben ser capaces de alcanzar los contactos antes de sufrir recombinación; aquellos portadores que se generan en el entorno del campo eléctrico interno (y son *propulsados* por éste hacia los contactos) tienen alta probabilidad de ser recolectados, como hemos visto.

2.2. Clasificación de células

La variedad de materiales empleados, las distintas tecnologías de fabricación y aplicaciones de la energía fotovoltaica es de tal amplitud en la actualidad, que se hace necesario clasificarlos de alguna forma para poder abarcar y tener una visión aproximada del estado de la tecnología. En los siguientes apartados, procederemos a realizar una clasificación resumida tratando de reflejar los tipos de células más comunes. Entre los muchos tipos de clasificaciones posibles, hemos escogido las que siguen, que creemos pueden dar la mayor claridad posible a esa diversidad que actualmente muestra la tecnología.

Hecha la salvedad inicial de que el efecto fotovoltaico puede producirse en muchos tipos diferentes de uniones heterogéneas con semiconductores, la clasificación se centra en aquellos dispositivos de unión p-n en semiconductores (que forman el grupo mayoritario de los existentes en la actualidad), aunque algunas de las propiedades reseñadas son igualmente aplicables al resto de sistemas.

2.2.1. Por los materiales empleados

En función del número de elementos que configuran sus materiales de fabricación, podríamos hacer la primera clasificación básica (casi trivial, podemos decir) como sigue:

- *De material simple*: el material más utilizado es el silicio, aunque otros materiales han demostrado su potencial uso sin llegar a utilizarse de forma útil para los sistemas fotovoltaicos, como el germanio y el selenio.
- *De compuestos binarios*: los compuestos binarios que se han investigado han sido muchos, aunque los más habituales han sido: CdTe, GaAs, InP, CdS, Cu₂S, y, en general, compuestos con materiales III-V (III y V son grupos de la tabla periódica de elementos).
- *De compuestos ternarios*: Entre estos cabe destacar algunos compuestos como el AlGaAs, y los compuestos de estructura calcopirita basados en el Cu, como CuInSe₂, CuInS₂ y CuInTe₂. De estos, por su utilidad práctica y los buenos rendimientos alcanzados, caben destacar las células de CuInSe₂.

Esta clasificación es interminable, puesto que el número de elementos presentes en una aleación de materiales semiconductores y metálicos puede ser, en principio, tan grande como quiera. De hecho, existen algunas células de laboratorio realizadas con materiales como el CuInGaSe₂ con eficiencias por encima del 17%.

La elección de unos u otros depende de las características ópticas que muestran, sobre todo por la anchura del gap de energía y el coeficiente de absorción o su respuesta espectral, que junto con otra serie de propiedades electrónicas (como la longitud de difusión o el tiempo de

vida de portadores, la concentración de impurezas, etc) caracterizan y determinan el rendimiento final de las células. La Figura 2 muestra la curva de rendimiento óptimo para el aprovechamiento del espectro solar en función de la energía del gap del semiconductor, con una indicación de dónde se encuentran algunos de los materiales típicos para su aplicación fotovoltaica. El gap óptimo se sitúa en valores entre los 1.4 a 1.5 eV. La Figura 3 muestra las curvas de respuesta espectral típicas de algunos de estos materiales.

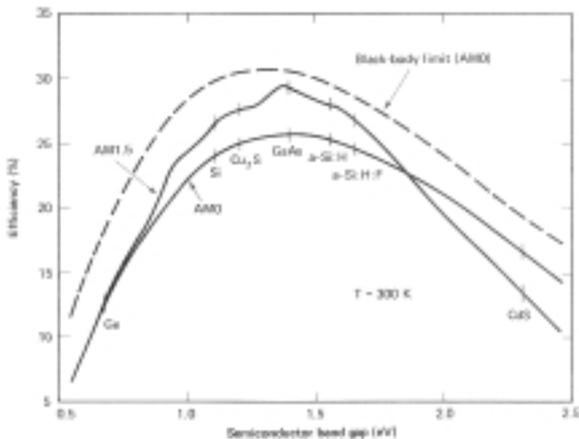


Figura 2. Curva de eficiencia obtenible en función del gap del semiconductor para distintos espectros solares.

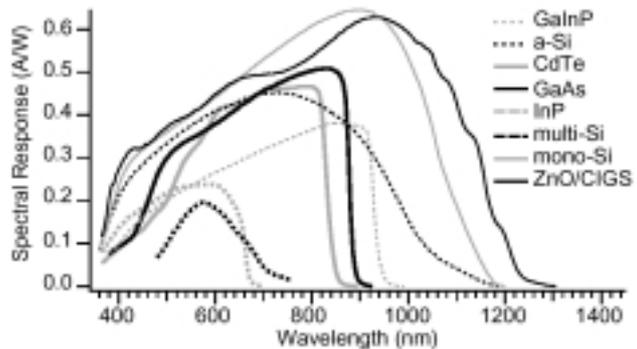


Figura 3. Respuesta espectral de distintos materiales utilizados en células fotovoltaicas.

2.2.2. Por la estructura interna de los materiales

En cuanto a la estructura cristalina interna en que estos materiales se pueden fabricar y obtener, se puede realizar la siguiente clasificación:

- **Monocristalinos:** la célula es crecida o procesada como un único cristal. Una vez cortada en obleas o láminas se realizan las difusiones de impurezas. Así, por ejemplo, células con estructura monocristalina típica son las de Si, AsGa, InP, CdTe,... Las células con estructura cristalina suelen mostrar buenas eficiencias pero con elevados costes de fabricación;
- **Multicristalinos:** estas células sacrifican parcialmente el rendimiento final de la célula en aras de una disminución de su coste. La estructura interna está formada por multitud de granos o monocristales de gran tamaño (típicamente entre unos pocos milímetros hasta varios centímetros, apreciables a simple vista). La orientación cristalina de estos granos es totalmente aleatoria. La diferencia en cuanto a estructura respecto al caso monocristalino está ilustrada en la Figura 4.

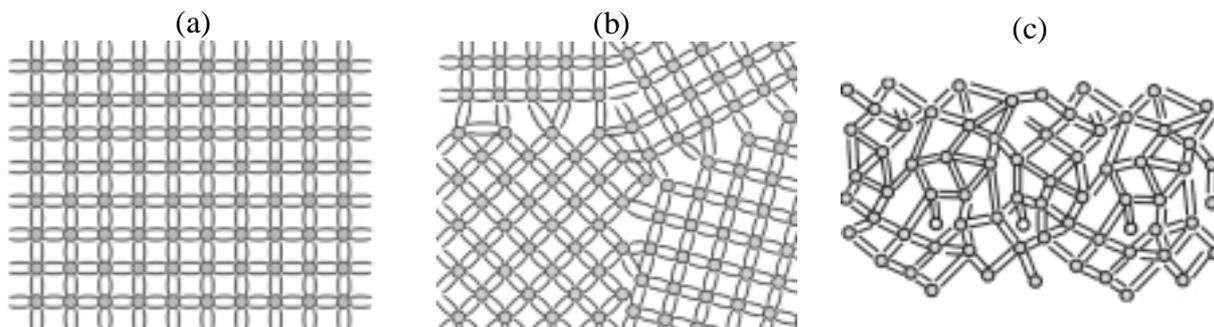


Figura 4. Esquema de la estructura atómica de un material (a) monocristalino (b) multicristalino y (c) amorfo.

- *Policristalinos*: aunque con una estructura basada también en pequeños cristales o granos, el tamaño de grano en estos materiales es muy inferior al de los materiales multicristalinos (típicamente, entre 1 μm y 1 mm), derivado principalmente de sus métodos de fabricación (tecnologías de lámina delgada).
- *Dispositivos Híbridos*: muchas células modernas basadas en *heterouniones* (término que se explica a continuación) se fabrican a partir de capas o sustratos monocristalinos sobre las que se deposita un segundo material con estructura policristalina por medio de técnicas de lámina delgada. Como ejemplo, citaremos la n-CdS/p-InP (depositada sobre InP), o la de n-CdS/p-CdTe (sobre CdTe). También se han utilizado capas delgadas (policristalinas) de Silicio depositadas sobre sustratos monocristalinos de Silicio como alternativa a los procesos de difusión, que se estudiarán más adelante.
- *Amorfos*: El único material empleado en la actualidad en esta forma es el Silicio, normalmente con incorporación de hidrógeno en el proceso de fabricación. El sacrificio de rendimiento es más acusado todavía en busca de los costes más bajos de fabricación. Uno de los problemas presentados es la degradación que se produce en su rendimiento tras los primeros meses de operación, lo que ha frenado parcialmente las expectativas que surgieron con su desarrollo.

La Figura 5 muestra cuatro dispositivos comerciales basados en el Silicio con distinta estructura interna. Como puede apreciarse en los casos b) y c) de esta figura, los tamaños de grano en el caso multicristalino pueden variar enormemente de unos fabricantes o procesos a otros, si bien el caso c) está en el límite en cuanto a tamaños de grano.

Cuaderno de apuntes

Silicio ¿multicristalino o policristalino?

Los términos multi- y poli-cristalino se han usado indistintamente para referirse al mismo tipo de estructura cristalina durante muchos años (la correspondiente al Silicio con grandes granos) creando una gran inercia en el lenguaje incluso entre los especialistas. Sin embargo, con el desarrollo de los materiales policristalinos en lámina delgada no es consistente aplicar el mismo término a materiales con diferencias en tamaños de grano de varios órdenes de magnitud. Además, el Silicio es el único material de uso fotovoltaico que se produce con estructura multicristalina en la actualidad. Por tanto, 'poli' debemos reservarlo para aquellos materiales con tamaños de grano por debajo de 1mm, en los que el rendimiento está claramente determinado por las fronteras de grano, y 'multi' para el Silicio con estructura de grandes granos, donde las interfases entre granos juegan un papel secundario en el rendimiento final.

La Tabla que mostramos a continuación se refiere a esta diferenciación en lo que respecta a las distintas estructuras en que produce el Silicio, que podrían englobarse todas bajo el epígrafe general de Silicio cristalino (c-Si). Ya hemos mencionado que, en lo que concierne a este capítulo, nos vamos a centrar en las dos primeras categorías de la tabla.

<i>Descriptor</i>	<i>Acrónimo</i>	<i>Tamaño Grano</i>	<i>Técnicas de Crecimiento Habituales</i>
Monocristalino (Single-crystal)	m-Si (sc-Si)	> 10 cm	Czochralski (CZ), Zona Flotante (FZ)
Multicristalino	mc-Si	1 mm – 10 cm	Colada, lámina, cinta
Policristalino	pc-Si	1 μm – 1 mm	CVD
Microcristalino	$\mu\text{c-Si}$	< 1 μm	CVD asistido por Plasma (PE-CVD)

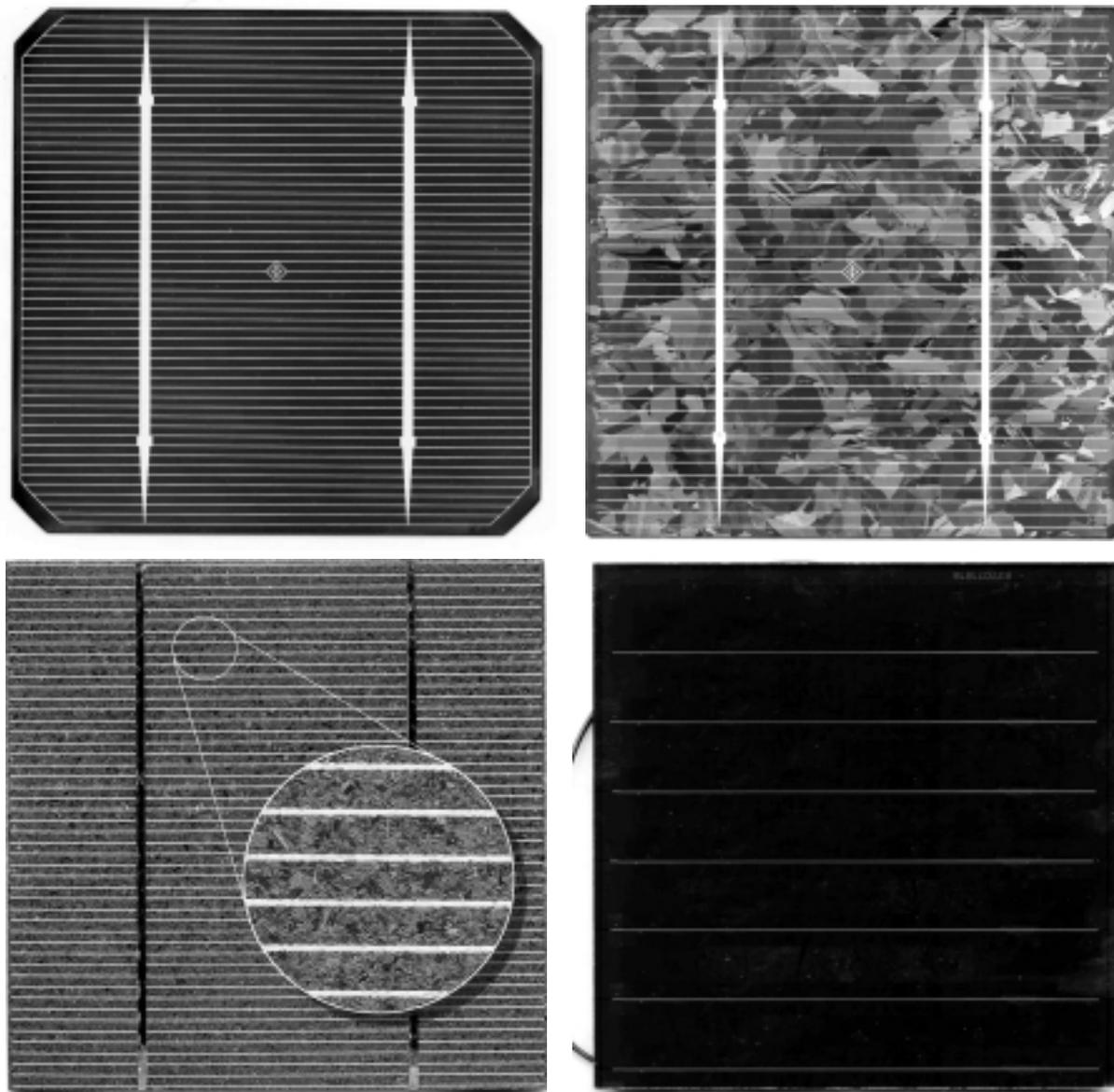


Figura 5. Cuatro células de Silicio comerciales con distinto tipo de material base: a) célula de Si monocristalino; b) célula de Si multicristalino; c) célula de Si multicristalino (APEX); d) submódulo de Si amorfo (7 células conectadas en serie).

2.2.3. Por la estructura del dispositivo

Las mejoras tecnológicas que se han ido sucediendo a lo largo de los años han conseguido crear dispositivos cada vez más complejos y sofisticados. Una de las innovaciones producidas supone el uso de diferentes materiales para producir la unión, de forma que podemos hacer una primera distinción entre:

- *Homouniones*: la unión p-n se crea sobre un único material por difusión de dopantes desde lados opuestos de la célula. Así, la mayoría de las células de Silicio cristalino disponibles comercialmente son de este tipo.
- *Heterouniones*: los dos materiales situados a ambos lados de la unión son diferentes, y a veces, producidos por distintas tecnologías de fabricación, como ya hemos mencionado (estructura híbrida). Sin embargo, la mayoría de las células de este tipo se fabrican en

materiales policristalinos con técnicas de lámina delgada.

A su vez, podemos tener estructuras formadas por distinto número de uniones p-n en el mismo dispositivo, con lo cual distinguimos entre:

- *Dispositivos de unión simple*: se crea una única unión p-n en la estructura del dispositivo, aunque esta puede estar formada por compuestos distintos a cada lado de la unión.
- *Dispositivos multi-unión*: el dispositivo se produce a base de varias uniones superpuestas, que pueden formar parte de una única célula (p.ej., estructuras del tipo n⁺-p-p⁺, dispositivos p-i-n) o corresponder a distintas células crecidas en la misma estructura (como en el caso de las células tandem, que ahora describiremos). Las células multiunión suelen involucrar, en general, distintos materiales (heterouniones) y técnicas de fabricación de lámina delgada, que pueden dar lugar a estructuras realmente complejas.

Otra de las innovaciones que se han introducido se refiere al número de dispositivos empleados en la misma estructura:

- *Dispositivos monocélula*: son los más comunes y los que se encuentran actualmente en el mercado. Para aprovechar el rango más amplio posible del espectro solar se recurre a seleccionar materiales de la mayor anchura de respuesta espectral y de valor del gap de energía prohibida adecuado, en un dispositivo único.

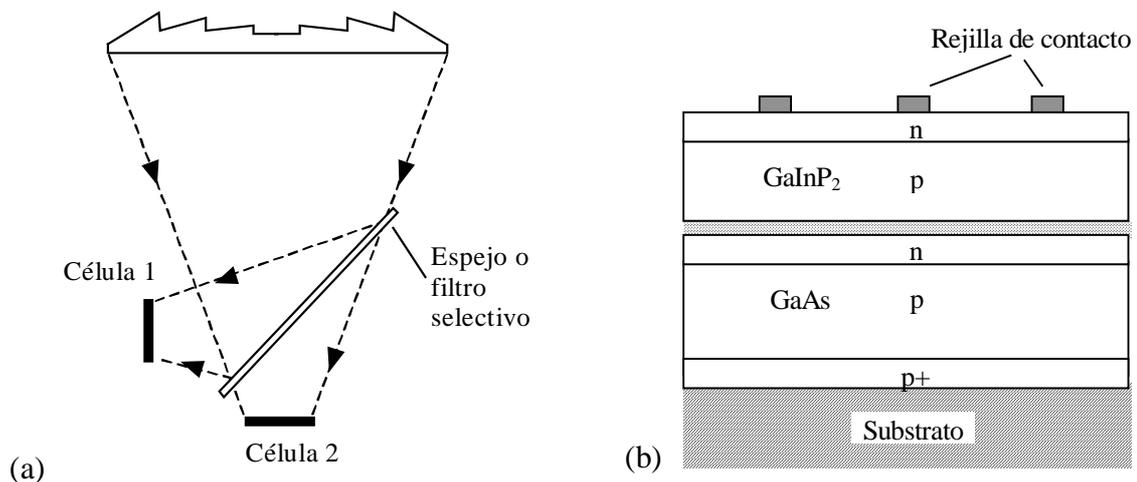


Figura 6. Dos ejemplos de dispositivos tandem: (a) con separación espectral mediante espejos o filtros selectivos; (b) estructura de un tandem monolítico.

- *Dispositivos tandem o en cascada*: es la combinación de dos o más células en una misma estructura con el fin de aprovechar el mayor rango posible del espectro solar. Cada uno de los dispositivos está “especializado” en un rango determinado del espectro y es transparente a los demás, de forma que deja pasar a las otras células el resto de la radiación. Estos dispositivos han alcanzado rendimientos superiores a los dispositivos monocélula, si bien no se han llegado a comercializar todavía, por no poder extender las técnicas de laboratorio a la industria o por no compensar económicamente el sobrecoste a la mejora en eficiencia. Normalmente se les hace trabajar bajo luz *concentrada* para aumentar el rendimiento. Podemos distinguir, a su vez, entre distintas formas de disposición:

- ◊ *Monolíticas*: cada célula está crecida o depositada sobre la anterior. En algunos dispositivos se añaden más contactos eléctricos intermedios para recolectar de forma más eficiente la corriente producida por cada sección del dispositivo, de forma que se pueden encontrar células de tres y cuatro terminales. Los fotones más energéticos son absorbidos por el primer material, el resto se transmite; parte los absorbe el segundo, y así sucesivamente (ver figura 6b)

- ◇ *Apiladas mecánicamente*: unas células no tienen contacto directo con otras más que a través de un artificio de tipo mecánico que las mantiene unidas. Las células están unas sobre otras igual que en el caso anterior.
- ◇ *Con separación espectral*: se utilizan filtros o espejos que dividen la radiación incidente en dos partes con distinto contenido espectral, que son dirigidas a células separadas especializadas en el rango de la radiación parcial (ver figura 6a).

2.2.4. Por el tipo de aplicación

Existen claras diferencias estructurales y de diseño entre células que van destinadas a aplicaciones diferentes o que trabajan en diferentes condiciones. Asimismo, los módulos que las empaquetan presentan también diferencias de diseño. Podemos realizar una clasificación básica de las células en cuatro grupos según el tipo de aplicación a que van destinadas, y que implican filosofías de operación y tecnológicas bien diferenciadas:

- *Células para aplicaciones terrestres sin concentración*: la práctica totalidad de los módulos disponibles comercialmente son para este tipo de aplicaciones; se les llama también de *panel plano*, y reciben y transforman la luz solar sin ningún tipo de dispositivo añadido. Podemos distinguir además, en cuanto a su estructura y proceso de fabricación, los módulos de lámina delgada respecto a los de células mono y multicristalinas. Las células mostradas en la Figura 5 son ejemplos de este tipo.
- *Células para integración en edificios*: hasta hace muy pocos años, las células empleadas en aplicaciones de integración en edificios eran del mismo tipo que las empleadas en panel plano. Sin embargo, con el incremento en el interés en estas aplicaciones, han ido apareciendo diseños especiales de células (tanto en estructuras de Si cristalino como de materiales en lámina delgada) que presentan como característica más destacada su *semitransparencia*, permitiendo el paso de un fracción de la luz que reciben a la parte posterior (típicamente, entre el 5 y el 15%). Esta semitransparencia se logra, en general, mediante la creación de surcos o agujeros de anchura controlada en las capas activas de la célula, que sacrifican parte de su eficiencia en aras de su adaptación a las necesidades de iluminación interior de los edificios.

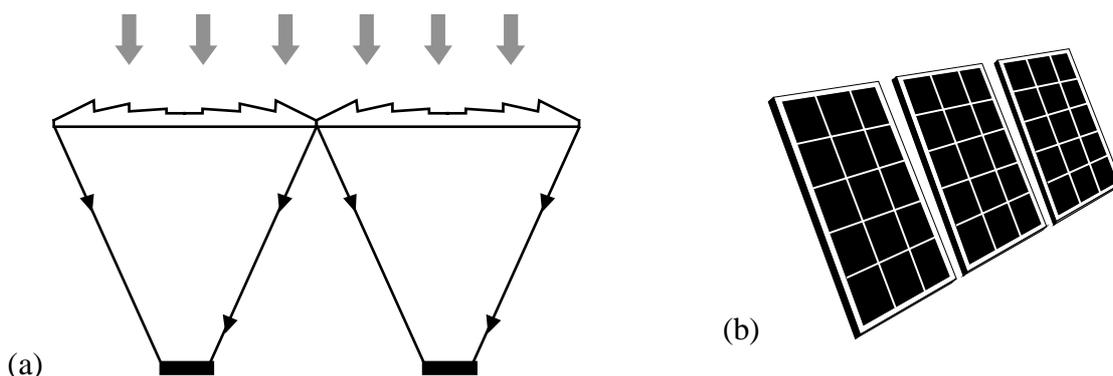


Figura 7. Representación simplificada de (a) módulo de concentración, (b) panel plano para aplicaciones terrestres.

- *Células para aplicaciones terrestres bajo concentración*: en busca del mayor rendimiento de conversión posible, se han incluido en algunos módulos y células sistemas ópticos — los *concentradores* — capaces de incrementar considerablemente la radiación solar incidente sobre la célula. En principio, estos sistemas resultan más caros

debido a la adición de los concentradores en el coste, y a las mejoras tecnológicas de que se debe dotar a las células para resistir altas concentraciones de luz y elevadas temperaturas. Muchos modelos necesitan incorporar disipadores térmicos o sistemas de refrigeración a las células para su funcionamiento. Normalmente, están destinadas a instalaciones de gran potencia.

- *Células para aplicaciones espaciales*: han seguido una evolución permanente desde el comienzo de las investigaciones, de forma paralela a las aplicaciones terrestres. Sin embargo, las especiales condiciones *extra-terrestres* (mayor radiación solar, distinto espectro, presencia de radiaciones ionizantes,...), los requerimientos técnicos (relación eficiencia/peso, necesidades de módulos desplegables, ...) y el no escatimar en gastos con tal de obtener la mejor fuente de energía, hacen que sus diseños difieran sensiblemente respecto de los de aplicaciones terrestres.

Hemos tratado de abarcar con esta clasificación la mayor parte de los dispositivos que actualmente se encuentran de forma frecuente en laboratorios e industria. Pueden realizarse otras clasificaciones alternativas, pero creemos que la presentada es suficientemente aclaratoria y descriptiva.

3. Evolución Histórica de las Células Fotovoltaicas

Revisaremos en este apartado cuál ha sido la evolución de los dispositivos fotovoltaicos desde sus primeras experiencias hasta las modernas células de alta eficiencia. Esto nos va a permitir, por un lado, descubrir la apasionante aventura de cómo el esfuerzo de distintos grupos e investigadores han dado con las distintas soluciones tecnológicas adecuadas para un mejor aprovechamiento de la energía del sol y, por otro, situar en su contexto las modificaciones al diseño básico de la célula que se han mencionado en capítulos anteriores.

3.1. Los primeros dispositivos fotovoltaicos

Edmond Becquerel fue el primero en demostrar el efecto fotovoltaico, en 1839, cuando consiguió generar electricidad iluminando un electrodo de Platino en una solución electrolítica con luz de distintos tipos, incluyendo la luz solar (ver Figura 8). Se obtenían mejores resultados empleando luz azul o ultravioleta y cuando los electrodos estaban recubiertos por algún material sensible a la luz, como el AgBr o AgCl. Aunque Becquerel utilizó electrodos de Platino, también obtuvo respuesta con electrodos de plata. Este descubrimiento le permitió desarrollar un *actinógrafo*, aparato utilizado para registrar la temperatura de cuerpos calientes midiendo la intensidad de luz emitida por los mismos.

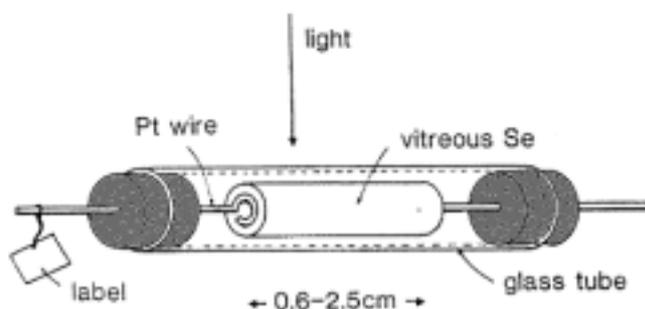
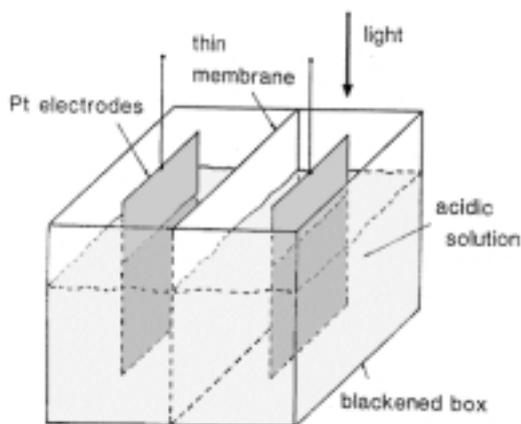


Figura 8. Diagrama esquemático del aparato descrito por Becquerel (1839) Figura 9. Dispositivo usado por Adams & Day para sus investigaciones del efecto fotoeléctrico en el selenio (1876).

El siguiente desarrollo significativo surgió del interés sobre el efecto fotoconductor en el Selenio. Mientras investigaban este efecto, W.G.Adams y R.E.Day (1877) notaron una anomalía que solo podía explicarse por la generación de voltajes internos en el Selenio. Para investigar esta anomalía más cuidadosamente, utilizaron dispositivos como los mostrados en la Figura 9, en los que dos contactos de Platino calentados se disponían en extremos opuestos de una barra de Selenio. Como resultado, consiguieron extraer corriente eléctrica del dispositivo únicamente mediante su iluminación. Esta fue la primera demostración del efecto fotovoltaico en un dispositivo de estado sólido. Adams & Day atribuyeron la creación de corrientes fotogeneradas a cierta cristalización de las capas más exteriores de la barra de Selenio inducida por la luz.

Seis años más tarde, en 1883, C.E.Fritts consiguió preparar lo que podemos considerar como el primer dispositivo de lámina delgada de la historia. Comprimiendo Selenio fundido entre dos placas de metales diferentes, Fritts pudo preparar capas delgadas de Se adheridas a

una de las placas, pero no a la otra. El dispositivo, de unos 30 cm² de área, se completaba presionando una hoja de oro sobre la superficie expuesta de Se (ver Figura 10). Fritts tuvo además la intuición de reconocer el enorme potencial de los dispositivos fotovoltaicos como una fuente de energía viable. Sin embargo, durante cerca de 50 años no se registraron otros indicios de actividad significativos sobre materiales o dispositivos de tipo fotovoltaico.

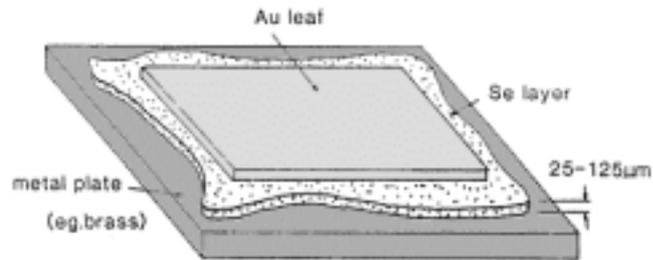


Figura 10. Dispositivo de lámina delgada creado por Fritts en 1883.

El desarrollo incipiente de la radio, el teléfono y los primeros sistemas electrónicos y de telecomunicación, provocó a finales del XIX y principios del XX la investigación de distintos dispositivos y materiales. La acción *rectificante*¹ de la unión Cu/Cu₂O fue descubierta en el transcurso de investigaciones sobre los efectos fotoconductores en capas de Cu₂O crecidas sobre cobre. Esto condujo muy pronto a las primeras fotocélulas de gran área basadas en el mismo tipo de unión. L.O.Gron Dahl desarrolló profusamente ambos tipos de dispositivos y publicó cerca de 40 artículos sobre células de Cu/Cu₂O en el periodo 1930-32. La Figura 11 muestra la estructura de estas primeras células basadas en la unión Cu/Cu₂O. Una espiral de hilo de Platino servía de malla de contacto con la superficie iluminada de la célula. Esta solución fue posteriormente refinada para depositar (sputtering) el metal sobre la superficie externa y eliminar parte del mismo "para formar una malla de la anchura deseada".

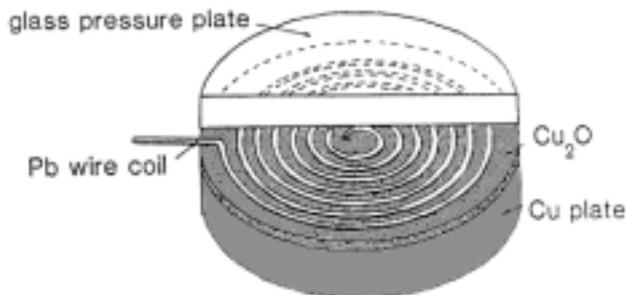


Figura 11. Una de las primeras células fotovoltaicas basadas en uniones Cu/Cu₂O desarrollada por Gron Dahl-Geiger en 1927.

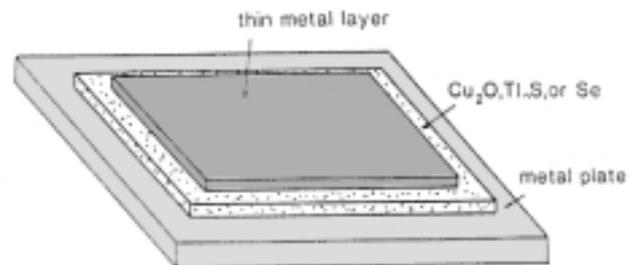


Figura 12. Estructura de los dispositivos más eficientes desarrollados en los años 30 de nuestro siglo.

Estos desarrollos parecieron estimular una actividad creciente en este campo. Por ejemplo, se volvió a retomar el interés en el Selenio como material fotovoltaico. Así, L.Bergmann describió dispositivos mejorados basados en el Se en 1931. Estos demostraron ser superiores a los dispositivos basados en Cu y se convirtieron en el producto dominante a escala comercial. En 1939, F.C. Nix y A.W.Treptwo presentaron una célula de sulfuro de Talio (Tl₂S) de rendimiento similar. La estructura de este dispositivo así como de los basados en Se y Cu/Cu₂O de esta época tenían un aspecto similar al de la Figura 12.

¹ Por acción rectificante se entiende la de aquellos dispositivos (los *rectificadores*) que permiten el paso de la corriente en un sentido y presentan elevada resistencia a su paso en sentido contrario. Un ejemplo moderno de rectificador son los diodos de unión p-n.

3.2. Nacimiento de las células de Silicio

El desarrollo de las células de Silicio está unido de forma inseparable al desarrollo de todo el resto de la industria electrónica a lo largo de nuestro siglo y sobre todo, de la industria microelectrónica.

Los primeros dispositivos comerciales de Silicio datan de los primeros años del siglo y eran diodos de contacto puntual llamados *cat's whisker* (bigotes de gato). Las propiedades rectificantes de contactos puntuales de metales con distintos tipos de cristales se conocían desde al menos 1874, por los trabajos de F. Braun. Estos diodos se obtenían presionando un cable metálico muy fino contra una pieza de Silicio policristalino (también se usaron otros semiconductores, como el SiC). El Tungsteno demostró ser el material más adecuado para realizar estos contactos puntuales sobre el silicio. En sus primeras etapas, estos diodos eran los detectores más usados en los receptores de radio, pero con el desarrollo de los tubos o válvulas termoiónicas, fueron siendo sustituidos debido a su menor fiabilidad, excepto para aplicaciones de alta frecuencia. Pero en la década de los 30, casi de forma simultánea a que las células de selenio estuvieran en desarrollo, estos diodos 'gatunos' cobraron de nuevo interés para su aplicación en el campo de la tecnología de las microondas.

Los Laboratorios Bell (USA) jugaron un papel primordial en el nacimiento de los primeros dispositivos modernos basados en el Silicio. Trabajando en ellos, Rusell S. Ohl sugirió que la presencia de impurezas en el Silicio era la causa del comportamiento errático de aquellos diodos observado en muchas ocasiones. Ohl promovió entonces el crecimiento de Silicio de mejor calidad, mediante el fundido de Silicio de la mayor pureza disponible en una cápsula de cuarzo y su posterior enfriamiento y solidificación en diferentes condiciones (ver Figura 13). En uno de los lingotes, obtenido tras un proceso de enfriamiento muy lento, Ohl y sus colaboradores descubrieron propiedades totalmente inusuales, incluyendo la producción de un fotovoltaje sorprendentemente alto (en torno a 0.5 V) cuando la muestra se iluminaba con un flash de luz. Estas propiedades se atribuyeron a la formación de una barrera en el lingote entre dos regiones de Silicio con diferentes características y fue detectada inicialmente en barras cortadas de esos bloques para medidas de resistividad.

Las barras que mostraron una buena respuesta fotovoltaica presentaban además un alto coeficiente termoeléctrico y buenas propiedades rectificantes. Uno de los extremos de las barras presentaba un potencial negativo cuando era iluminado o calentado y debía polarizarse negativamente para que se redujera su resistencia al paso de la corriente a través de la barrera o a través de un contacto puntual con el material. El material con estas propiedades se denominó como Silicio de *tipo-negativo* o *tipo-n*, y el material con propiedades opuestas como Silicio de *tipo-positivo* o *tipo-p*, denominación que ha perdurado hasta nuestros días. Muy posteriormente se comprobó el papel que las impurezas aceptoras y donadoras jugaban como responsables de este comportamiento.

En 1941 ya fueron descritos algunos dispositivos fotovoltaicos de Silicio basados en estas uniones naturales. Las primeras células se preparaban cortando láminas del lingote de Si de forma transversal, tal como muestra la Figura 13.(b). De forma alternativa, algunos dispositivos pudieron cortarse de forma paralela a la unión como muestra la Figura 13.(c). La Figura 14 muestra la estructura final de una de estas células. No se tienen datos sobre la eficiencia de estas células, pero análisis posteriores sugieren eficiencias por debajo del 1%, aunque eran claramente superiores a los dispositivos contemporáneos basados en el Selenio o el Cu₂O. Las células eran además difíciles de fabricar de forma repetitiva debido a la falta de control sobre la posición de la unión. Estaba claro, sin embargo, que si se encontraba un método para preparar el Silicio en grandes áreas de forma uniforme, se podrían fabricar células de una forma competitiva.

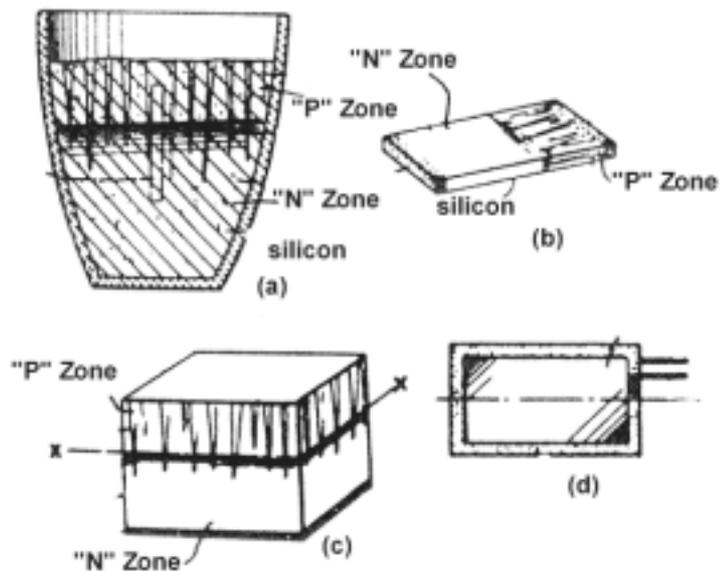


Figura 13. Primeras uniones p-n en Silicio: (a) Lingote fabricado por colada mostrando la unión natural formada por segregación de impurezas; (b) dispositivo fotovoltaico cortado de forma perpendicular a la unión; (c) dispositivo cortado en dirección paralela a la unión; (d) vista superior del dispositivo (c).

En 1952, E.F.Kingsbury y R.S.Ohl presentaron células de Silicio mejoradas mediante el uso de Si de mayor pureza para prevenir la formación de la unión durante el crecimiento y el bombardeo de la superficie con iones de Helio para formar la unión rectificante (ver Figura 15). Tampoco se dieron datos a cerca de su eficiencia, aunque se estima que rondaba el 1%.

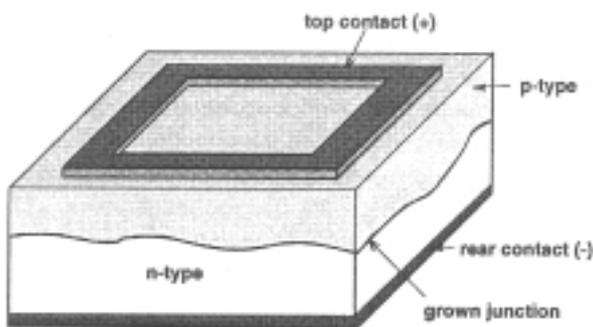


Figura 14. Una de las primeras células de Silicio (1941) con uniones creadas por segregación de impurezas a partir de la recristalización de silicio fundido.

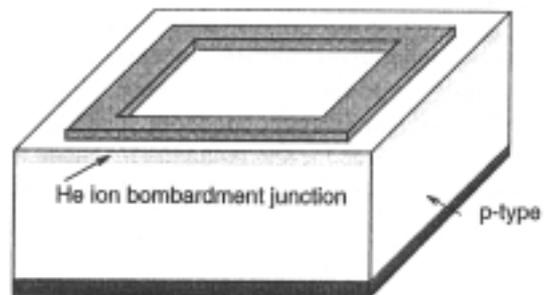


Figura 15. Dispositivo fabricado en 1952 con la unión creada mediante bombardeo de iones de Helio.

Mientras tanto, el desarrollo de las técnicas de crecimiento de cristales (por ejemplo, el método Czochralski, que estudiaremos posteriormente) y las de formación de uniones mediante difusión de dopantes, condujeron al anuncio en 1954 de la primera célula que podemos denominar "moderna", desarrollada por D.M.Chapin, C.S.Fuller y G.L.Pearson también en los Laboratorios Bell. Estas células tenían una estructura de contactos posteriores dobles (Figura 16) y difusiones de Litio, con una eficiencia del 4.5%. El Litio fue sustituido por el Boro como dopante y se alcanzaron entonces eficiencias del 6%. Se abrieron así grandes expectativas para la generación de energía usando la tecnología fotovoltaica, y surgió un considerable interés en su desarrollo. Refinamientos posteriores en la estructura alcanzaron eficiencias del 10% tan solo 18 meses después de la primera comunicación.

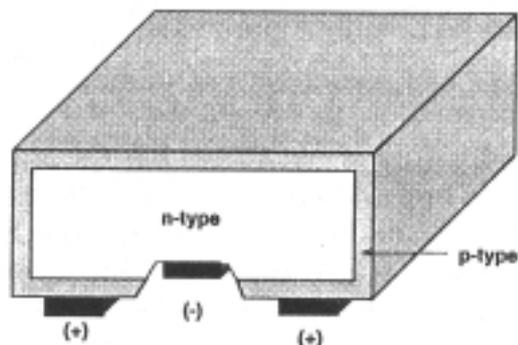


Figura 16. Estructura de las primeras células de Silicio "modernas" (1954) fabricadas a partir de obleas de Silicio con la unión p-n formada por difusión de dopantes..

Las siguientes modificaciones en el diseño, y eficiencias mejoradas, se consiguieron al trasladar uno de los contactos a la superficie frontal y finalmente, extender el concepto al uso de los dedos de contacto. Para principios de los 60, se habían registrado eficiencias de conversión *terrestres* del 14%. Al mismo tiempo, se produjo un cambio en el uso de sustratos de tipo-n a los de tipo-p, debido al creciente interés para su uso en aplicaciones espaciales, puesto que el tipo-p presentaba una mayor resistencia a la radiación extraterrestre. Las células de Si habían alcanzado así un estado de desarrollo que iba a permanecer relativamente estable durante aproximadamente una década, y su uso se limitó prácticamente al espacio hasta principios de los 70.

El mismo año (1954) que se presentaba la célula de Chapin, se anunciaban células de una eficiencia comparable basadas en sulfuro de cadmio (CdS). El desarrollo de las células de Si condujo asimismo a realizar análisis sobre las eficiencias límite alcanzables y su dependencia con la energía del gap del material seleccionado. Esto estimuló el interés en materiales alternativos, tales como el GaAs o CdTe, debido a que estos análisis indicaban que sus límites de eficiencia eran más altos que para el Silicio (Figura 2).

Dado el contenido a que va orientado este capítulo, nos centraremos a partir de aquí en los avances posteriores alcanzados en dispositivos de Si cristalino, los dispositivos más usados y desarrollados para aplicaciones terrestres en la actualidad, dejando de lado las tecnologías en lámina delgada y las basadas en otros materiales.

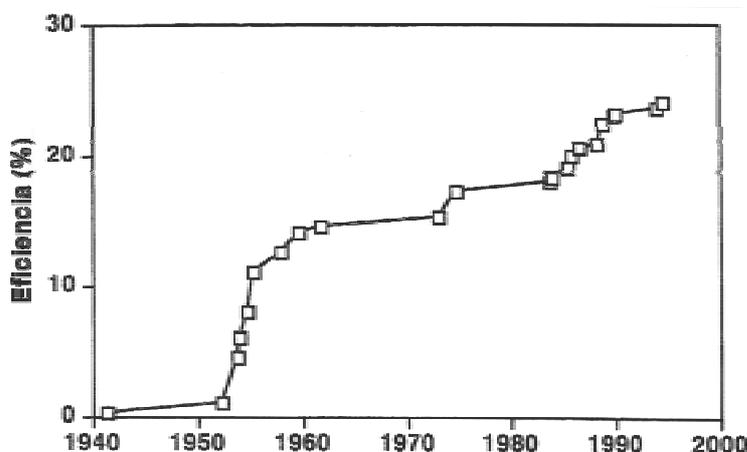


Figura 17. Evolución de los rendimientos de células de Silicio de laboratorio.

3.3. Superando el diseño "espacial"

Para la descripción que vamos a realizar, nos va ser muy útil poder seguir los avances realizados en cuanto a eficiencia de las células de Silicio con ayuda del gráfico de la Figura 17. Tal como podemos apreciar en dicha imagen, las eficiencias alcanzadas a principios de los años 60 se mantuvieron prácticamente intactas hasta principios de los 70.

El diseño de las células de Silicio para el espacio había evolucionado notablemente, tal como hemos comentado, hasta alcanzar un diseño más o menos estandarizado. El diagrama de la Figura 18 muestra uno de estos dispositivos mejorados y los principales avances introducidos en la estructura. Sus principales características se basaban en el uso de sustratos tipo-p con resistividades de $10 \Omega\text{cm}$ y difusiones frontales de Fósforo de $0.5 \mu\text{m}$ de espesor, lo que le confería una adecuada resistencia a las radiaciones espaciales. Los contactos frontales se realizaban a partir de un bus principal de 1 mm de ancho, del que salían normalmente seis dedos de contacto, para una superficie total de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Se utilizaba además una capa antirreflejante de monóxido de Silicio (SiO) para reducir la reflexión frontal, aunque este material resultaba bastante absorbente para longitudes de onda por debajo de 500 nm. Estos dispositivos mostraban eficiencias del 10-11% para radiación extraterrestre y llegaban hasta el 12% en condiciones terrestres.

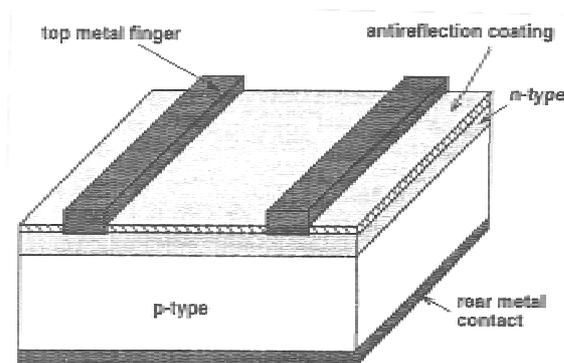


Figura 18. Célula de Silicio diseñada para su uso en el espacio durante los años 60-70.

A principios de los 70 se descubre — casi fortuitamente — el efecto beneficioso de un tratamiento térmico tras la deposición de Aluminio en la cara posterior sobre el rendimiento de la célula, con una mejora sensible en los valores de V_{oc} , J_{sc} y η , atribuidos inicialmente a cierta acción de *purificación* del Aluminio. Trabajos más detallados mostraron que, en realidad, era la presencia de una región altamente dopada sobre el contacto posterior lo que producía estos efectos beneficiosos. Aunque la explicación correcta, en términos de la reducción de la velocidad de recombinación superficial efectiva, surgió muy pronto (1973), el efecto combinado de purificación y creación de una interfase de alto dopaje se sigue denominando como *campo posterior superficial* (o BSF, *back surface field*).

Las siguientes mejoras vinieron de la mano de una optimización de las capas superficiales, en la que se llamó *célula violeta* (ver Figura 19). En primer lugar, se optó por usar difusiones de P menos profundas (unos $0.25 \mu\text{m}$), lo que eliminaba la formación de *capas muertas* (inactivas fotovoltaicamente) en la superficie debidas a la alta concentración de Fósforo. Estas difusiones más superficiales implicaban mayores resistividades, lo que impuso el diseño de dedos de metalización más finos y más próximos, mediante técnicas de fotolitografía. Como resultado, la resistencia serie de la célula se redujo. Se incorporaron mejores capas antirreflexivas, basadas inicialmente en el TiO_2 y más tarde en el Ta_2O_5 , que presentaban una

absorción mucho menor que el SiO junto con un mejor acoplamiento óptico entre las células y las cubiertas de vidrio con que se encapsulaban las células. Su espesor se ajustó además para que fueran más efectivas a longitudes de onda cortas, dando a la célula su aspecto violeta característico.

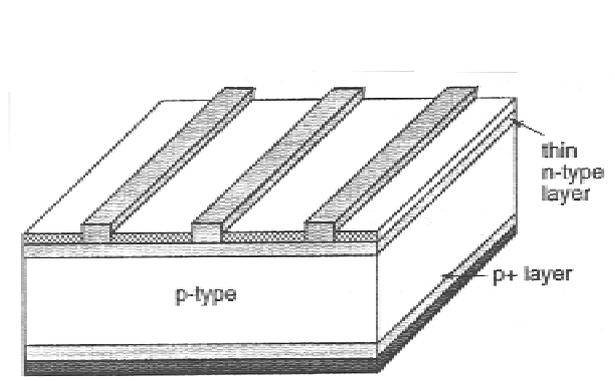


Figura 19. Célula "violeta" con unión superficial poco profunda.

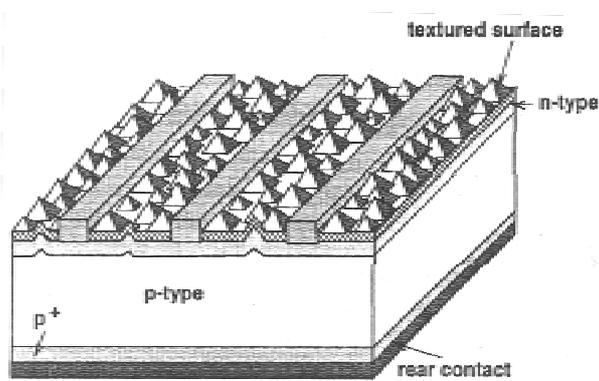


Figura 20. Célula "negra" (CNR) con superficie texturizada químicamente.

Apenas un año más tarde (1974) de demostrarse el rendimiento superior de la célula violeta, se obtuvo un nuevo paso en la mejora de la eficiencia mediante la texturización de la superficie de la célula. La idea de formar pirámides en la superficie de la célula de forma mecánica se había sugerido unos años antes (1961), pero la solución adoptada por la llamada *célula negra* (denominada en realidad Comsat Non-Reflecting cell, o CNR, desarrollada en los laboratorios Comsat y representada en la Figura 20) fue mucho más simple. El proceso se basaba en el ataque químico selectivo de la superficie para dejar expuestos los planos cristalográficos (1 1 1) en un sustrato con orientación (1 0 0). El proceso conducía a la formación de pirámides de base cuadrada de tamaño y distribución aleatorias sobre la superficie activa de la célula. La estructura, propiedades fotoeléctricas y técnica de fabricación supusieron un salto tecnológico muy importante respecto a las células anteriores, alcanzándose rendimientos del 16-17%. Muchas células comerciales actuales exhiben todavía una estructura muy similar a la mostrada en la Figura 20. Después de estos avances tan sorprendentemente rápidos, la tecnología volvió a estancarse durante aproximadamente una década, hasta mediados de los 80 (ver Figura 17).

3.4. Rompiendo la barrera de los límites de eficiencia

Tras los avances tan significativos introducidos a mediados de los 70, pareció aceptarse que el límite práctico para la eficiencia de las células de Silicio se situaba en el 20%, aunque los límites calculados de forma teórica subían este límite hasta niveles del 30%. Así, no parecía quedar mucho margen de optimización sobre diseños que habían alcanzado eficiencias del 17%. Sin embargo, a mediados de los 80 se introducen algunas innovaciones que conducen a un rápido incremento del rendimiento de estos dispositivos. Las mejoras surgieron como resultado de un esfuerzo global dirigido a reducir las recombinaciones en la estructura de la célula y, en particular, en sus superficies y en los contactos metálicos. Una mejor comprensión de fenómenos como el estrechamiento del gap o los efectos de inyección de portadores, o de parámetros como la concentración intrínseca de portadores, los valores de difusividad o los coeficientes Auger, permitieron en conjunto contribuir a estas innovaciones.

Las principales innovaciones se produjeron por la *pasivación* tanto de las superficies libres de la célula como de los contactos metálicos o de la interfase metal/Silicio. La pasivación se

refiere en su conjunto a la reducción de la velocidad de recombinación bien en la superficie, bien bajo los contactos metálicos. La pasivación de la superficie se realiza de forma muy simple por crecimiento de una delgada capa de óxido mediante tratamiento térmico. Sin embargo, para su uso fotovoltaico, el SiO_2 crecido posee un índice de refracción bajo para su uso como capa AR y con espesores por encima de 20 nm limita bastante las propiedades antireflexivas aunque se depositen otras capas AR de compensación. Así, el requerimiento básico es que esta capa de óxido sea muy delgada.

Las primeras experiencias que demostraron la viabilidad y posibilidades de estos métodos de pasivación se produjeron en 1983, con la aplicación de la estructura de los diodos túnel basados en uniones metal-aislante-semiconductor (MIS) al campo fotovoltaico. El uso de esta tecnología permitía además evitarse el proceso de difusión para la formación de la unión p-n. En estos dispositivos se procedía a la pasivación de la superficie frontal mediante el crecimiento térmico de una capa muy delgada de óxido (menor de 2 nm), lo suficientemente delgada como para permitir la transferencia de portadores por efecto túnel² entre el contacto y el semiconductor y prevenir además pérdidas resistivas excesivas en el dispositivo.

La estructura de la célula MIS, representada en la Figura 21, se formaba originalmente a partir de un sustrato de tipo-p, sobre el que se crece una capa extremadamente delgada de SiO_2 y una segunda capa, más gruesa, de monóxido de Silicio (SiO). El vapor de SiO , al depositarse, pierde electrones, dando lugar a una carga neta positiva en esta capa, lo que induce a su vez sobre el sustrato de Si una zona de carga espacial semejante a una unión (equivalente a una capa muy delgada de tipo n+ sobre la superficie del sustrato), con la aparición de un campo eléctrico interno. Cuando la célula se ilumina, se produce una separación de electrones y huecos, de la misma forma que en una unión p-n, permitiéndose la conducción a través del aislante por efecto túnel. Con estos dispositivos se alcanzaron rendimientos del 17% y, por primera vez, valores de la tensión de circuito abierto superiores a los 650 mV. Las capas de monóxido de Silicio se sustituyeron pronto por nitruro de Silicio con incorporación de iones positivos de Cesio por su mejor comportamiento antireflexivo. Los primeros dispositivos cubrían por entero la superficie de la célula con SiN , incluyendo los contactos. Estos dispositivos se han llegado a fabricar y comercializar como otros módulos fotovoltaicos convencionales y siguen evolucionando de forma paralela al resto de las estructuras de Silicio modernas.

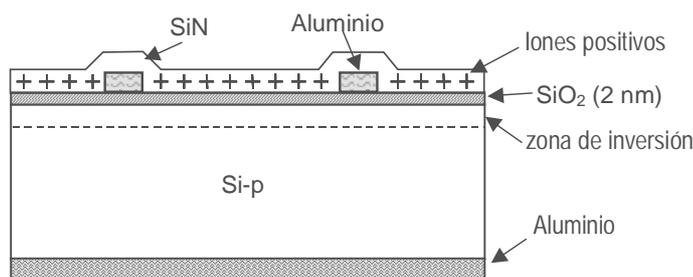


Figura 21. Esquema simplificado de una célula MIS de primera generación..

En las etapas iniciales de desarrollo, los dispositivos MIS parecían presentar algunos problemas de estabilidad a largo plazo. Un refinamiento posterior, incluyendo un capa de

² El efecto túnel es uno de los aportes destacados de la mecánica cuántica a la física moderna. De una forma muy simple, podemos describirlo de la siguiente forma: la probabilidad de que un electrón con cierto nivel de energía atravesase una barrera de potencial de valor energético más elevado — suficientemente estrecha — no es nula. Esto se explica porque la función de onda asociada al electrón puede tener una amplitud mayor que la anchura de dicha barrera. La analogía de la partícula atravesando una montaña por su parte inferior como a través de un túnel es totalmente acertada.

tipo-n ligeramente dopada sobre la superficie del sustrato, dio lugar a la estructura conocida como MINP (célula de unión metal-aislante-NP, Figura 22), y fue la primera célula de Silicio en alcanzar una eficiencia del 18%.

Para la pasivación de la interfase metal/Silicio, tres técnicas diferentes han demostrado su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Una de las primeras soluciones adoptadas consistió en el uso de una región altamente dopada en la interfase, tal como había demostrado la incorporación del BSF como elemento de pasivación del contacto posterior y mejora del rendimiento. Otra aproximación opta por la reducción del área de contacto entre el metal y el Silicio. Una tercera, se basa en utilizar un esquema de contacto en el que el contacto presente por sí mismo una baja velocidad de recombinación.

La célula MINP fue la primera en adoptar esta tercera solución. La estructura MINP incluye un grosor mucho más fino de óxido bajo los contactos metálicos frontales que en el resto de la superficie, lo que contribuye a pasivar la interfase metal/Silicio. A pesar de que esto complica el proceso de producción, fue necesario para obtener el máximo rendimiento de la célula. El contacto frontal estaba formado por una capa múltiple de Ti/Pd/Al. El uso de una doble capa antirreflexiva evitaba tener que recurrir a la texturización de la superficie, ya que la pasivación de una superficie texturada es más dificultosa que para una superficie plana.

Probablemente, el avance más importante de estas estructuras MIS/MINP se tradujo en el aumento de los valores de V_{oc} , como hemos mencionado, debido al cuidado en reducir la recombinación tanto en la superficie como en el volumen de la célula.

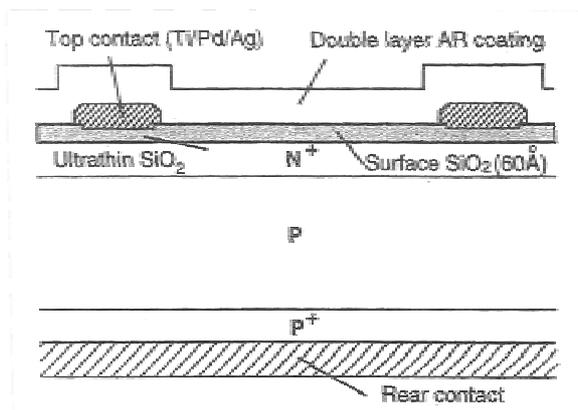


Figura 22. Estructura de la célula MINP.

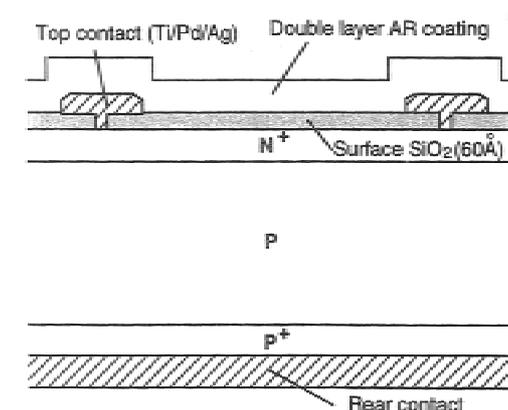


Figura 23. Estructura de la célula PESC.

El siguiente paso significativo, siguiendo el mismo esquema de trabajo vino con la célula de emisor pasivado (passivated emitter solar cell, PESC), en 1984. Su estructura, que se muestra en la Figura 23, es muy similar a la de la célula MINP, y de hecho el cambio introducido es muy pequeño en cuanto a su tecnología, pero muy significativo en cuanto a rendimiento. La modificación consistió en realizar el contacto metálico directamente, a través de unas estrechas ranuras practicadas en la capa de óxido. Así, la pasivación de la interfase se produce por reducción del área de contacto (la superficie de contacto es inferior al 1% de la superficie total, sin reducir la sección total del conductor metálico). Otras características destacadas de esta célula son el uso de una metalización convencional Ti/Pd/Ag por evaporación en vacío, un contacto posterior de aleación de aluminio (para la formación del BSF), un emisor formado por difusión de fósforo no excesivamente dopado y dedos de metalización menos espaciados (lo que permite eficiencias de colección muy altas sin incrementar las pérdidas resistivas laterales) y el uso de una capa AR doble (ZnS/MgF₂).

Con una superficie plana y una doble capa AR, la PESC demostró un 19% de eficiencia. Una mejora posterior, incluyendo la formación de facetas en la superficie (micro-ranuras en forma de V, como las de la Figura 24) para mejorar el atrapamiento de la luz, permitió

alcanzar, en octubre de 1985, un rendimiento del 20.1% con una de estas células PESC (ver su estructura en la Figura 25), que aumentó con otros refinamientos, hasta el 20.6% en 1986. Esta era la primera vez que una célula de Silicio sin concentración superaba la barrera del 20% de eficiencia. El camino hacia valores de eficiencia más elevados estaba abierto.

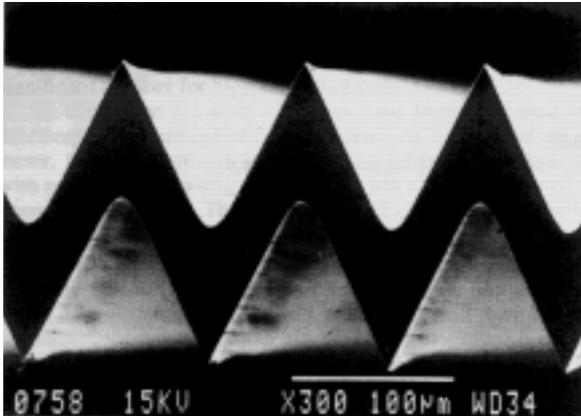


Figura 24. Microfotografía realizada por SEM de una estructura en microsurcos para su aplicación en células.

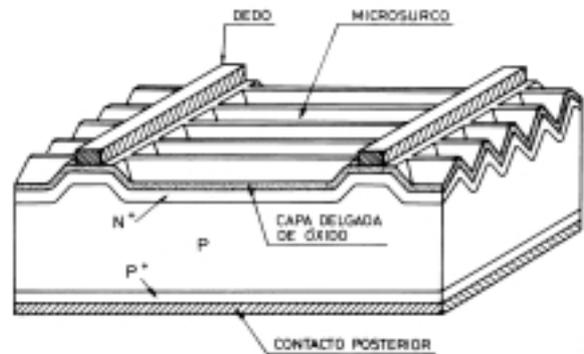


Figura 25. Célula PESC con microsurcos, la primera célula de Si en superar el 20% de eficiencia en 1985.

3.5. Células de Silicio de alta eficiencia

Tras las experiencias tan positivas con los diseños anteriores, nuevos conceptos y refinamientos fueron incorporándose hasta llegar a las que son actualmente las células más eficientes a nivel terrestre. El principal aporte vino como resultado de extender el concepto de pasivación de la superficie y los contactos a ambas superficies de la célula.

Un avance importante se produjo por el desarrollo en la Universidad de Stanford de la célula de contactos puntuales posteriores. Aunque inicialmente diseñada para su uso en concentración, presenta muy buenas eficiencias cuando se rediseña para su uso en condiciones normales de operación. En 1988, una célula de esta tecnología de 8.5 cm² alcanzó una eficiencia del 22.3%.

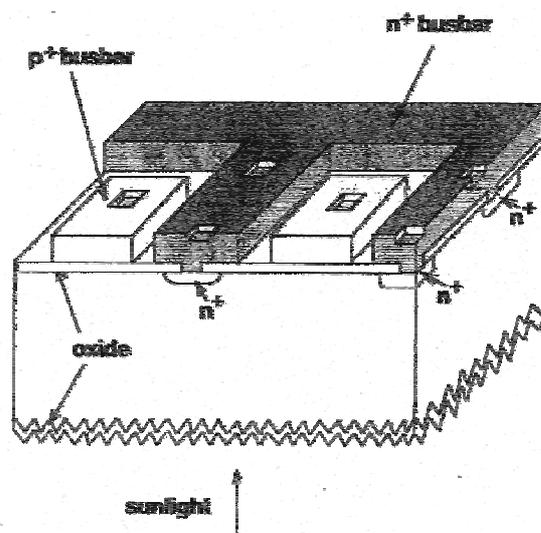


Figura 26. Célula con contactos posteriores puntuales.

El contacto frontal se ha suprimido en estas células trasladándose a la cara posterior en

forma de puntos de contacto (ver la Figura 26), los estrictamente necesarios para extraer la corriente eléctrica, por lo cual el factor de recubrimiento en la superficie es nulo. Así, la cara frontal puede ser diseñada para optimizar las propiedades ópticas de la célula mientras que la cara posterior puede tener características que proporcionen buenas propiedades eléctricas. Esto impone unos requisitos bastante más severos en cuanto a la calidad del material de la oblea base y a la pasivación de las superficies que en diseños anteriores. Como buena parte de los portadores se generan en unas pocas micras de profundidad desde la superficie, sus longitudes de difusión deben exceder varias veces el espesor de la célula para tener una alta probabilidad de ser recolectados. La dificultad que entrañaba su fabricación ha sido reducida notablemente al simplificar el diseño de estos contactos haciendo que los dedos bajo los que se forman los contactos puntuales cubran toda la superficie posterior en forma interdigitada.

Combinando los avances de la célula PESC y el concepto de la pasivación de ambas superficies con las técnicas de proceso y aspectos significativos del diseño de contactos puntuales de la célula anterior, la Universidad de Nueva Gales del Sur (UNSW, Australia) desarrollo un dispositivo más eficiente, la célula PERL (Passivated Emitter, Rear Locally Diffused), cuya estructura se muestra en la Figura 27.

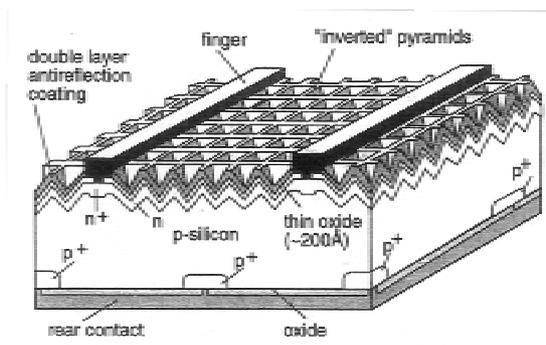


Figura 27. Estructura de la célula PERL, la más eficiente de las células actuales.

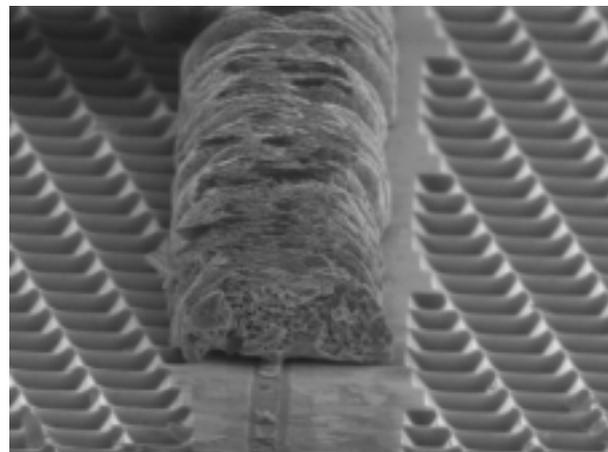


Figura 28. Microfotografía que muestra un contacto roto en la superficie de una célula PERL.

La superficie frontal presenta una estructura de pirámides invertidas que además de proporcionar una baja reflectancia para la luz procedente del exterior, mejora la reflectancia interna y su confinamiento interior. Se utilizaron óxidos de calidad microelectrónica para la pasivación de las superficies. La difusión frontal presenta además distintos niveles de dopaje en áreas bajo los contactos metálicos y fuera de las mismos. Sin embargo, las principales diferencias respecto al diseño de la PESC se refieren a su cara posterior. Esta está pasivada prácticamente en su totalidad, excepto en pequeñas regiones puntuales en las que se realiza el contacto con la capa metálica posterior. Estas regiones de contacto tienen además dopajes más elevados con difusiones de boro. La separación del metal y el Silicio en la cara posterior por la capa de óxido mejora además su reflectancia interna, lo que se traduce en una mejora de su respuesta espectral en el infrarrojo (fotones menos energéticos y más difícilmente absorbidos).

En 1989 estas células mostraban eficiencias del 23%. Durante los años 90, células basadas en este tipo de estructura con 4 cm² de área han alcanzado eficiencias del 24.7% (las más altas hasta la fecha) y valores muy significativos de FF (82.8%), V_{oc} (0.705 mV) y J_{sc} (42.2 mA/cm²).

Para finalizar esta descripción, reproducimos a continuación una tabla con las eficiencias más altas registradas hasta la fecha (finales del 2000) para los distintos tipos de tecnologías y materiales en desarrollo actualmente a nivel de laboratorio.

Table I. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM 1.5 spectrum (1000 W m^{-2}) at 25°C

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm^2)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
<i>Silicon</i>							
Si (crystalline)	24.7 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.2	82.8	Sandia (3/99)	UNSW PERL ⁶
Si (multicrystalline)	19.8 ± 0.5	1.09 (ap)	0.654	38.1	79.5	Sandia (2/98)	UNSW/Eurosolare ⁶
Si (thin-film transfer)	16.6 ± 0.4	4.017 (ap)	0.645	32.8	78.2	FhG-ISE (7/01)	U. Stuttgart (45 μm thick)⁷
Si (thin-film submodule)	7.25 ± 0.2	478 (ap)	21.36	0.525	64.6	Sandia (7/01)	Pacific Solar (2 μm on glass)⁸
<i>III-V cells</i>							
GaAs (crystalline)	25.1 ± 0.8	3.91 (t)	1.022	28.2	87.1	NREL (3/90)	Kopin, AlGaAs window
GaAs (thin film)	23.3 ± 0.7	4.00 (ap)	1.011	27.6	83.8	NREL (4/90)	Kopin, 5 mm CLEFT ⁹
GaAs (multicrystalline)	18.2 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.0	79.7	NREL (11/95)	RTI, Ge substrate ¹⁰
InP (crystalline)	21.9 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.3	85.4	NREL (4/90)	Spire, epitaxial ¹¹
<i>Polycrystalline thin film</i>							
CIGS (cell)	18.4 ± 0.5 ^f	1.04 (t)	0.669	35.7	77.0	NREL (2/01)	NREL, CIGS on glass ¹²
CIGS (submodule)	16.6 ± 0.4	16.0 (ap)	2.643	8.35	75.1	FhG-ISE (3/00)	U. Uppsala, 4 serial cells ¹³
CdTe (cell)	16.5 ± 0.5^f	1.132 (ap)	0.845	26.7	75.5	NREL (9/01)	NREL, mesa on glass
CdTe (submodule)	10.6 ± 0.3	63.8 (ap)	6.565	2.26	71.4	NREL (2/95)	ANTEC ¹⁴
<i>Amorphous/microcrystalline Si</i>							
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass)¹⁵
<i>Photochemical</i>							
Nanocrystalline dye	6.5 ± 0.3	1.6 (ap)	0.769	13.4	63.0	FhG-ISE (1/97)	INAP
Nanocrystalline dye (submodule)	4.7 ± 0.2	141.4 (ap)	0.795	11.3	59.2	FhG-ISE (2/98)	INAP
<i>Multijunction cells</i>							
GaInP/GaAs	30.3	4.0 (t)	2.488	14.22	85.6	JQA (4/96)	Japan Energy (monolithic) ¹⁶
GaInP/GaAs/Ge	28.7 ± 1.4	29.93 (t)	2.571	12.95	86.2	NREL (9/99)	Spectrolab (monolithic)
GaAs/CIS (thin film)	25.8 ± 1.3	4.00 (t)	—	—	—	NREL (11/89)	Kopin/Boeing (4 terminal)
a-Si/CIGS (thin film) ^g	14.6 ± 0.7	2.40 (ap)	—	—	—	NREL (6/88)	ARCO (4 terminal) ¹⁷

^aCIGS = CuInGaSe₂; a-Si = amorphous silicon/hydrogen alloy.^bEffic. = efficiency.^c(ap) = aperture area; (t) = total area; (da) = designated illumination area.^dFF = fill factor.^eFhG-ISE = Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme; JQA = Japan Quality Assurance.^fNot measured at external laboratory.^gUnstabilised results.Table II. Confirmed terrestrial module efficiencies measured under the global AM 1.5 spectrum (1000 W m^{-2}) at a cell temperature of 25°C .

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm^2)	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	FF ^d (%)	Test centre (and date)	Description
Si (crystalline)	22.7 ± 0.6	778 (da)	5.60	3.93	80.3	Sandia (9/96)	UNSW/Gochermann ¹⁸
Si (multicrystalline)	15.3 ± 0.4	1017 (ap)	14.6	1.36	78.6	Sandia (10/94)	Sandia/HEM ¹⁹
CIGSS	12.1 ± 0.6	3651 (ap)	23.42	2.83	67.9	NREL (3/99)	Siemens Solar ²⁰
CdTe	10.7 ± 0.5	4874 (ap)	26.21	3.205	62.3	NREL (4/00)	BP Solarex ²¹
a-Si/a-SiGe/a-SiGe (tandem) ^c	10.4 ± 0.5	905 (ap)	4.353	3.285	66.0	NREL (10/98)	USSC (a-Si/a-Si/a-Si:Ge) ²²

^aCIGSS = CuInGaSSe; a-Si = amorphous silicon/hydrogen alloy; a-SiGe = amorphous silicon/germanium/hydrogen alloy.^bEffic. = efficiency.^c(ap) = aperture area; (da) = designated illumination area.^dFF = fill factor.^eLight-soaked at NREL for 1000 h at 50°C , nominally 1-sun illumination.

4. Tecnologías de Fabricación de Si cristalino

Muchos de los procesos, técnicas y materiales empleados en la fabricación de las células de laboratorio de alta eficiencia que hemos descrito son excesivamente complejas y costosas para que los fabricantes puedan incorporarlas a sus procesos de producción. En principio, las líneas generales que conducen a obtener eficiencias elevadas podrían ser adoptadas para su implementación a nivel industrial, pero existen barreras tecnológicas y económicas que impiden su realización práctica. En lo que sigue, nos ocuparemos de los procesos y tecnologías que actualmente se consideran viables y dan lugar a dispositivos comerciales.

Debido, en primer lugar, a la diversidad de materiales y técnicas actualmente en vigor y, en segundo, a las características del presente curso (que puede dar lugar al solapamiento de contenidos en ciertas áreas, como hemos comentado en la introducción), nos vamos a ocupar de forma preferente de las tecnologías de producción basadas en el Silicio cristalino (mono y multicristalino). El segundo gran grupo tecnológico estaría formado por los procesos de fabricación en lámina delgada. Existen pues razones de peso que avalan esta restricción: por un lado, los contenidos que van a estudiarse en algunos de los temas que siguen a este, van a tratar de forma más especializada las tecnologías que sería necesario mencionar aquí para tener una visión completa del estado del arte actual; por otro lado, describir con un mínimo de contenido todas las posibilidades existentes resultaría una tarea extensísima y fuera del alcance del presente tema, de pretensiones más modestas; por último, y quizás lo más importante, por la situación actual del mercado fotovoltaico, que puede ilustrarse fácilmente a través de la Figura 29.

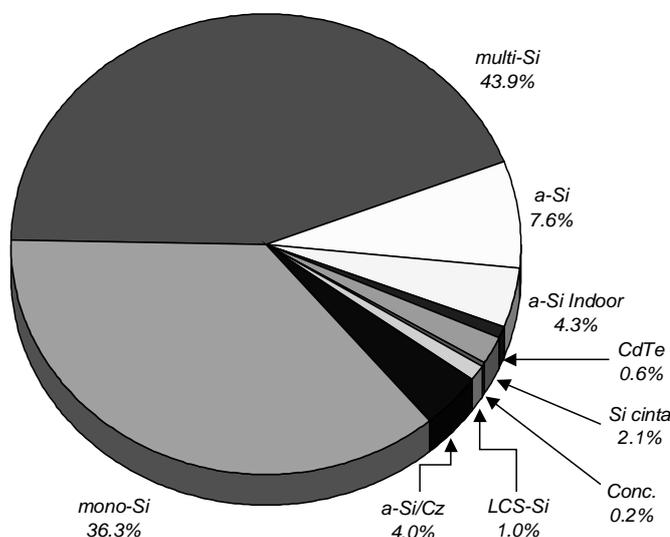


Figura 29. Distribución del mercado fotovoltaico a nivel mundial por tecnologías en 1999.

En esta figura se ha representado gráficamente la distribución del mercado fotovoltaico mundial según las tecnologías de fabricación en vigor (según datos de 1999). Los datos (en porcentaje) se refieren a la potencia total que suponen los módulos producidos (y vendidos) en cada tecnología respecto de la producción total, que ese año se cifró en valores ligeramente por encima de los 200 MW. Como puede comprobarse, las tecnologías de Silicio mono y multicristalino dominan ampliamente al resto en la actualidad (suponen más del 80% del mercado) y justifica sobradamente que nos centremos en su estudio en los siguientes párrafos.

Nos dedicaremos por tanto a analizar en primer lugar cómo se obtiene la materia prima, el Silicio, y cómo se producen las obleas, el dispositivo básico y primario para la fabricación de las células. Revisaremos después cómo a partir de estas obleas se producen las células fotovoltaicas y cómo éstas se agrupan de forma práctica en módulos. El alumno no debe olvidarse, sin embargo y aún a costa de ser reiterativo, que para tener una visión global de la tecnología fotovoltaica actual debe completar este estudio con los de los temas siguientes. El diagrama de la Figura 30 resume el esquema de trabajo que vamos a seguir.

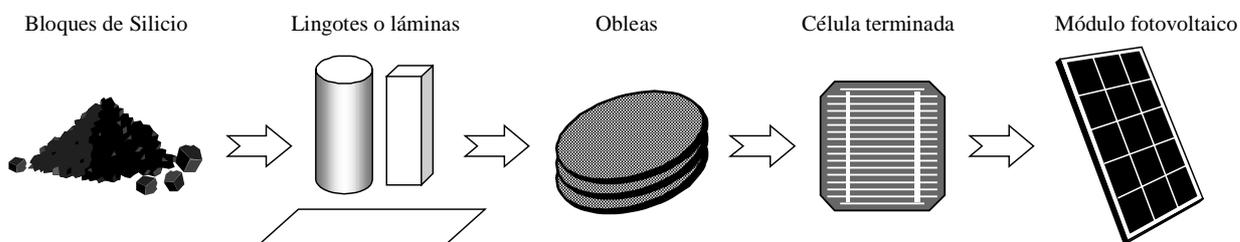


Figura 30. Diagrama con la secuencia de estudio de las tecnologías de Si cristalino.

Las células de silicio cristalino son pues la base de la tecnología disponible comercialmente hoy día, como ya hemos comentado. La eficiencia final de las células, al igual que su coste, depende en gran parte del grado de pureza y cristalinidad de las obleas, por lo que una de las grandes preocupaciones a nivel industrial se ha centrado, durante años, en la obtención de silicio de calidad adecuada para los usos solares a un precio lo más bajo posible.

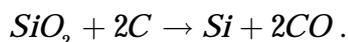
La tecnología fotovoltaica ha aprovechado, desde sus comienzos, los grandes avances de la industria electrónica en cuanto a la obtención y la purificación del silicio para su uso en circuitos y componentes. Este hecho, junto con la buena adaptación de respuesta del silicio al espectro solar (el silicio es activo aproximadamente para fotones con longitudes de onda entre los 300 y los 1200 nm), es lo que ha favorecido su uso exhaustivo en las células.

Así, el resto de los materiales semiconductores llevan un "retraso" tecnológico enorme respecto del silicio (en cuanto a procesos de fabricación y purificación, y al conocimiento de sus propiedades electrónicas), y tampoco han contado con las grandes inversiones económicas para el desarrollo e investigación de un semiconductor idóneo para usos electrónicos, como el Silicio.

4.1. Obtención y purificación del Silicio

El Silicio es el segundo material más abundante en la corteza terrestre (cerca del 25%), por detrás del oxígeno. Sin embargo, raramente aparece en estado puro y se encuentra formando compuestos, principalmente como dióxido de silicio (SiO_2) en forma de arena de alta pureza o de cuarzita (que contiene SiO_2 en un 90%).

El primer paso para la obtención del silicio pasa por la extracción y minería de la cuarzita. Las principales impurezas contenidas en la cuarzita son Al_2O_3 y Fe_2O_3 (del orden del 0.1%). La cuarzita, a veces junto con SiC , se funde mezclada con carbón de coque y astillas de madera en hornos de arco eléctrico (ver Figura 31) a una temperatura aproximada de 1780 °C. Aunque tienen lugar diversas reacciones dentro del horno, el proceso de reducción global se puede describir como:



El Silicio así obtenido alcanza una pureza del 98–99%, a un coste muy bajo y se denomina Silicio de *grado metalúrgico* o *metálico*. Se produce de forma exhaustiva para su consumo en las industrias químicas y del aluminio y se comercializa en forma de polvo de textura fina.

Para tener unas cifras de referencia, diremos que la producción mundial de Silicio metálico fue de unas 910000 toneladas en el año 2000, de las que la industria del Aluminio consumió alrededor del 47% y el sector químico cerca del 44%. La mayor parte del resto del Si metálico atiende la demanda del sector de la microelectrónica. El precio de comercialización de este Silicio fue de alrededor de unos 0.50 \$/pd. A nivel industrial existe un tipo de Silicio, el *ferrosilicio*, con purezas entre el 55% y el 80%, que se destina principalmente a la industria del hierro y el acero. El consumo mundial de este ferrosilicio en el 2000 equivale a aproximadamente 1.8 Mton de Silicio.

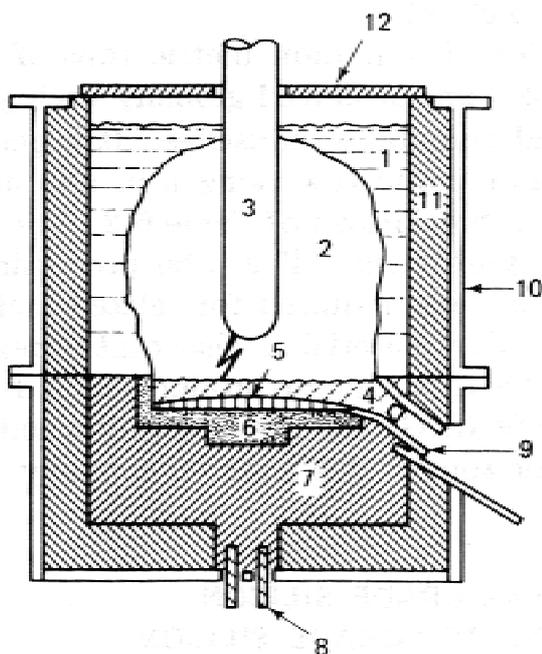
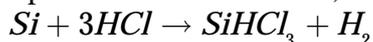


Figura 31. Esquema de un horno de arco para la producción de Si de grado metalúrgico.

El grado de pureza (99%) del Si metálico es sin embargo insuficiente para las aplicaciones electrónicas y solares. La industria electrónica purifica pues este silicio de grado metalúrgico mediante el proceso que esquematiza la Figura 32, hasta obtener el llamado *silicio de grado semiconductor*. Su grado de pureza es muy elevado (Silicio en un 99.9999999%, nueve 'nueves'), pero tiene un coste de producción también elevado. Este silicio tiene forma de guijarros y una estructura policristalina, por lo que se denomina a veces como *silicio policristalino* o *polisilicio*.

El proceso arranca mediante la hidroclicación del Silicio metalúrgico mediante su exposición a HCl gaseoso a una temperatura de unos 300°C, hasta obtener triclorosilano:



El triclorosilano es líquido a temperatura ambiente y hierve a 31.7 °C. Muchas impurezas en él contenidas tienen puntos de ebullición más elevados, lo que permite someterlo a un proceso fraccionado de destilación hasta que el contenido en impurezas activas eléctricamente en el SiHCl₃ está por debajo de 1 ppb. Finalmente, el triclorosilano puro se reduce mezclado con hidrógeno mediante una reacción inversa a la anterior. En este proceso, unas barras de Silicio calentadas eléctricamente a temperaturas elevadas (900-1100°C) se exponen a la mezcla gaseosa de triclorosilano/hidrógeno, en cuya superficie reaccionan, de forma que el Silicio, con estructura policristalina, se va depositando sobre las barras, aumentando su sección. La velocidad de deposición es bastante lenta (< 1mm/h). Cuando las barras han alcanzado el grosor requerido, el proceso se detiene y las barras se fracturan mecánicamente

en trozos, manteniendo su altísima pureza (ver Figura 33). Estos trozos o guijarros son el punto de partida para el crecimiento posterior de los lingotes.

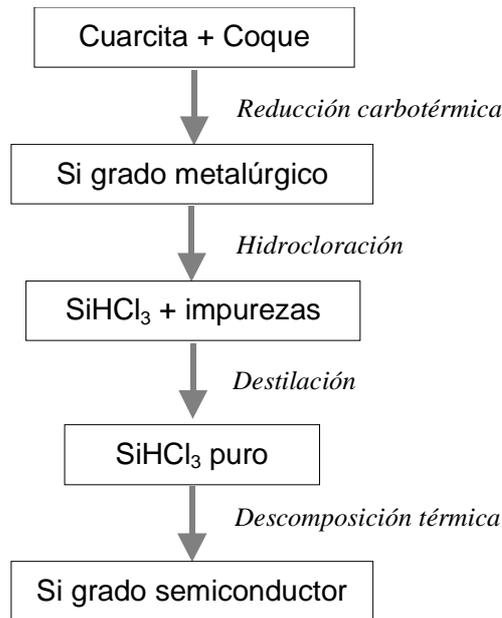


Figura 32. Proceso esquemático de obtención del Si de grado semiconductor.

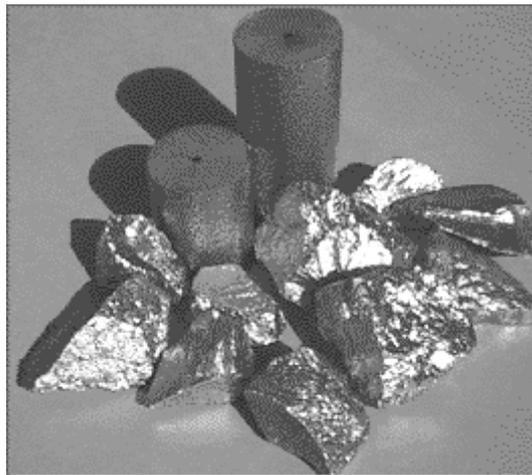


Figura 33. Imagen que muestra las barras de polisilicio puro y los fragmentos obtenidos tras su fractura.

Hasta hace muy pocos años, la industria fotovoltaica se ha ido nutriendo del silicio que producía la industria microelectrónica en forma de obleas, suponiendo un porcentaje muy significativo de su producción. Es más, la industria fotovoltaica es capaz de utilizar de forma eficiente el material que la industria microelectrónica rechaza por no alcanzar los requisitos tan elevados de pureza. Para su utilización efectiva en el campo fotovoltaico, es suficiente que la pureza del silicio alcance valores de concentración de impurezas activas del orden de 1 ppm. Esta dependencia de la industria microelectrónica no sin embargo es sostenible en un marco en el que la industria fotovoltaica ha alcanzado un grado de desarrollo y producción muy elevados. Como alternativa a esta dependencia surgieron dos vías de trabajo distintas enfocadas, por un lado, a producir silicio de pureza suficiente pero a un coste menor, y por otro, al uso de material con estructura multicristalina. Esta segunda vía la estudiaremos en el siguiente apartado.

Así, con el objetivo añadido de reducir los altos costes de fabricación del silicio microelectrónico, se han desarrollado procesos de purificación especiales, más simples, para obtener el llamado *silicio de grado solar*. La Figura 34 muestra un esquema de tres de estos procesos de purificación que producen un silicio casi tan puro como el de grado semiconductor, pero más barato que este y apto para la fabricación de células solares. Describiremos resumidamente el proceso de producción explotado en estas tres vías:

- El primero parte del silicio de grado metalúrgico al que se somete a un proceso de decantación del silicio fundido (extracción líquido-líquido), con lo que se obtiene un silicio prerefinado. Otro de los procesos obtiene este silicio prerefinado a partir de la reducción aluminotérmica de arena de cuarzo. A esto le sigue en ambos una pulverización del silicio y un lavado con ácidos (extracción sólido-líquido), y un soplado de gases reactivos a través del silicio nuevamente fundido (extracción líquido gas).
- El tercer proceso obtiene el silicio por medio de la reacción del SiO₂ con carbono, como en el convencional. Sin embargo, ambos productos se purifican previamente, con lo que se obtiene desde el principio un silicio bastante puro.

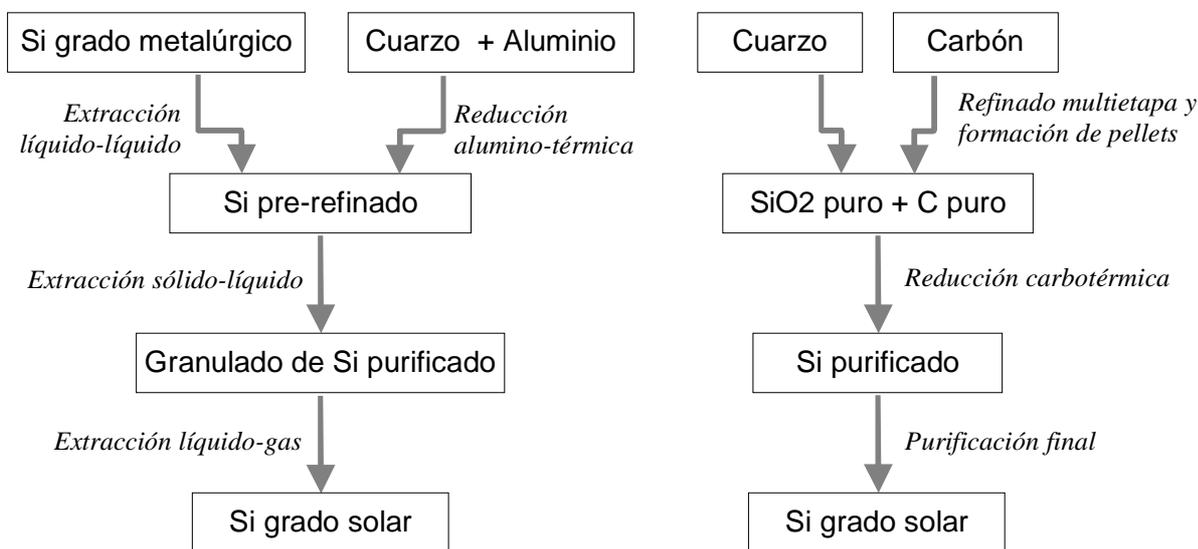


Figura 34. Procesos alternativos para la obtención de Si de grado solar.

4.2. Técnicas de Crecimiento de Lingotes

Una vez obtenido el silicio de la pureza requerida (de grado semiconductor o de grado solar), se trata de producir obleas o láminas planas que permitan fabricar las células tal y como las conocemos. El proceso que se sigue habitualmente es el de fabricar un lingote cilíndrico o paralelepípedo que es luego aserrado en láminas delgadas (como si se tratara de un pan de molde al que hay que hacerle rebanadas). Existen, sin embargo, algunos métodos para producir las láminas directamente. Describiremos ambos de forma resumida.

Todos los métodos que vamos a describir pretenden la cristalización del silicio en una estructura lo más coherente y homogénea posible, formando un único cristal (en el caso del silicio *monocristalino*) o un conglomerado de cristales, de entre 1 mm y varios cm de tamaño (el silicio *multicristalino*).

La mayor parte de los procesos de cristalización de Silicio monocristalino se basan en el mismo principio. Se comienza fundiendo el silicio policristalino a unos 1400-1500°C, con el que se pone en contacto una varilla o lámina de silicio monocristalino debidamente refrigerado (llamado *semilla*). El Silicio fundido se va solidificando al enfriarse en la interfase

líquido-sólido, de forma que, si el proceso es lo suficientemente lento, los átomos de Si fundido tienden a ordenarse según las posiciones de la red cristalina de la semilla, formándose un monocristal que es prolongación de esta.

En la práctica, los fabricantes de obleas suelen añadir en las vasijas de fundición una cierta cantidad bien controlada de boro o de fósforo junto al polisilicio para obtener tras la cristalización lingotes de Silicio cristalino de tipo-p o de tipo-n respectivamente.

Los tres métodos de producción de lingotes más usuales son el método Czochralski (CZ), el de Zona Flotante (FZ) y los métodos de colada (MC) o de solidificación direccional. Vamos a revisar brevemente sus fundamentos en los siguientes párrafos. La calidad del silicio cristalino que se produce se puede medir por el *tiempo de vida de los portadores minoritarios* (o simplemente, tiempo de vida, τ) que, como ya sabemos, es una magnitud de carácter estadístico que da idea de cuánto tiempo tarda en recombinarse un portador minoritario a partir del momento en que se genera el par electrón-hueco. Cuanto mayor es este tiempo de vida, mejor es el material. La Tabla I recoge las principales propiedades del material producido con cada uno de estos métodos.

Método	Material producido	Velocidad crecimiento	Dimensiones del lingote	Tiempos de vida	Eficiencia (laborat.)	Eficiencia (comercial)
CZ	m-Si	0.1-0.2 cm/min	15cmØ x 1m	100 μ s	20%	12 - 16%
FZ	m-Si	0.3-0.5 cm/min	12.5cmØ x 1m	1 a 10 ms	24%	—
MC	mc-Si	—	Varía	1 a 10 μ s	18%	12 - 14%

Tabla I. Resumen de las características de cada uno de los métodos de fabricación.

4.2.1. Método Czochralski

Es la técnica de crecimiento de cristales más empleada en la actualidad. Recibe su nombre de J.Czochralski, quien determinó la velocidad de cristalización de diversos metales cuando se extraían verticalmente sus cristales desde un crisol con el material fundido. El método actual de producción fue desarrollado inicialmente por Teal y Little en 1950.

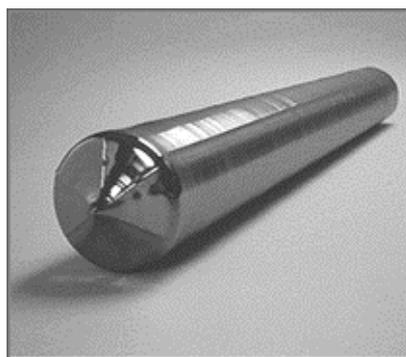


Figura 35. Un lingote de Si monocristalino crecido por el método Czochralski.

Con este método se produce silicio monocristalino en forma de lingotes cilíndricos (ver Figura 35), con calidad suficiente para la mayor parte de los dispositivos electrónicos ($\tau \approx 100 \mu$ s). El proceso se esquematiza en la Figura 36. El silicio de grado microelectrónico se funde en un crisol de cuarzo, que a su vez se coloca dentro de un susceptor de grafito, junto con los dopantes en la proporción adecuada. Una semilla refrigerada de silicio monocristalino en forma de varilla se pone en contacto con su superficie y se eleva y se hace rotar lentamente

la misma. La temperatura y velocidad de elevación se controlan adecuadamente para producir inicialmente un diámetro del cristal de unos pocos milímetros (denominado *cuello*), lo que elimina las dislocaciones creadas por el contacto abrupto inicial entre la semilla y el fundente, y a continuación se reajustan ambos parámetros para darle al lingote su diámetro máximo.

Durante el proceso de producción, el crisol de cuarzo (SiO_2) empieza a disolverse gradualmente, desprendiendo grandes cantidades de oxígeno sobre el material fundido. Más del 99% de este oxígeno se elimina en forma de SiO gaseoso en la superficie líquida, pero el resto permanece en el material y se incorpora inevitablemente en la red cristalina del Silicio. Otra impureza que contamina el lingote, aunque en menores concentraciones que el oxígeno, es el carbono. El SiO evaporado reacciona con el susceptor de grafito, que está a una elevada temperatura, para formar monóxido de carbono (CO), el cual se deposita sobre el fundente. Las concentraciones finales de O y C en el lingote de Silicio son de aproximadamente $[\text{O}] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $[\text{C}] = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Otras impurezas habitualmente contenidas en los lingotes son Al, Ga, As, Sb, Fe, Sn, pero en menor concentración.

Algunos desarrollos modernos aplican campos magnéticos intensos, bien horizontal o verticalmente, para controlar el flujo convectivo en el Silicio fundido, permitiendo que haya menos mezcla entre el líquido en la parte central del baño y la de las partes externas. Se consigue así una menor concentración de oxígeno respecto al método convencional y la distribución de impurezas es más homogénea.

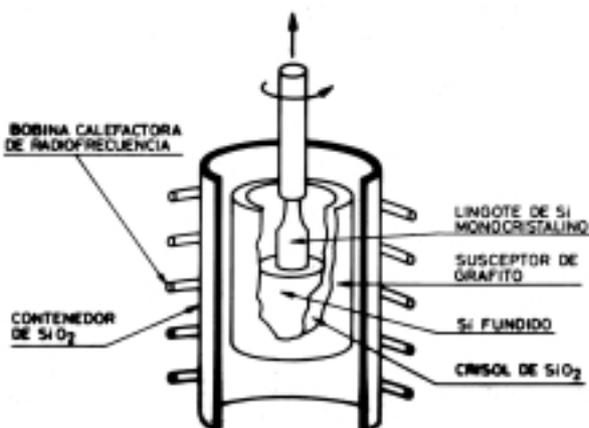


Figura 36. Esquema del método Czochralski para la fabricación de lingotes de Si cristalino.

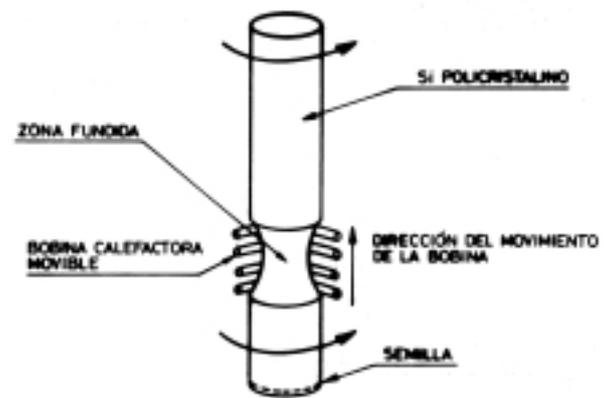


Figura 37. Método de Zona Flotante para la fabricación de lingotes de Si cristalino.

4.2.2. Método de Zona Flotante

El método de Zona Flotante (en inglés, *Float Zone*, FZ) se basa en el principio de fundición localizada y fue inventado por Theurer en 1962. Produce el material monocristalino de mejor calidad ($\tau \approx 1 \text{ ms}$). Un esquema simplificado del proceso, que se realiza en cámaras de vacío o en atmósferas de gases inertes, se muestra en la Figura 37. El proceso parte de un cilindro de polisilicio de alta pureza, que se sostiene verticalmente, y una semilla monocristalina que se adhiere al cilindro desde su parte inferior, mientras ambos rotan. Mediante bobinas inductoras de radiofrecuencia, y partiendo del extremo en que se encuentra la semilla, se funde localmente el Silicio. Inicialmente, se produce el mismo tipo de cuello que en el método CZ hasta conseguir un cristal libre de dislocaciones, a partir de donde se permite aumentar el diámetro del cilindro hasta sus dimensiones finales. La zona fundida se sostiene por acción combinada de tensión superficial del líquido y el efecto elevador del campo de radiofrecuencia.

La bobina se va desplazando lentamente a lo largo del cilindro, que va transformándose poco a poco en un único cristal, replicando la estructura de la semilla. La pureza del silicio aumenta durante este proceso gracias a la propiedad llamada *segregación de impurezas*, por la que la concentración de éstas tiende a ser mayor en la fase líquida que en la sólida (ver Figura 38). Las concentraciones típicas de Oxígeno y Carbono en Silicio FZ están normalmente por debajo de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

La principal diferencia respecto del método CZ, que marca también la diferencia en cuanto a calidad del material obtenido, radica en que en el FZ no existe contacto entre la zona fundida del Silicio y ninguna otra sustancia, excepto el gas circundante. Además, la pureza del material en el método FZ puede incrementarse realizando varias pasadas consecutivas en el cilindro o mediante un proceso múltiple en distintas zonas del lingote. Como el único contacto del material fundido ocurre con el gas inerte de la cámara, se pueden dopar los lingotes FZ mediante la adición a ese gas inerte de fosfina (PH_3) o diborano (B_2H_6) en forma gaseosa para conseguir dopajes de tipo-n o de tipo-p, respectivamente.

A pesar de obtenerse una material de mucha mejor calidad y que algunos estudios han predicho un rendimiento económico más favorable para el Silicio FZ si alcanzara una escala de producción similar al método CZ (muchísimo más extendido) — debido sobre todo a la eliminación de consumibles tales como las vasijas de cuarzo —, el método FZ, tal como está actualmente implementado en la industria solo puede utilizar como material de partida bloques cilíndricos de alta pureza. Esto hace que su uso se limite únicamente a células de laboratorio de alta eficiencia y sea impensable actualmente su empleo masivo para la producción a bajos costes de células, partiendo de Silicio de menor pureza (de grado solar).

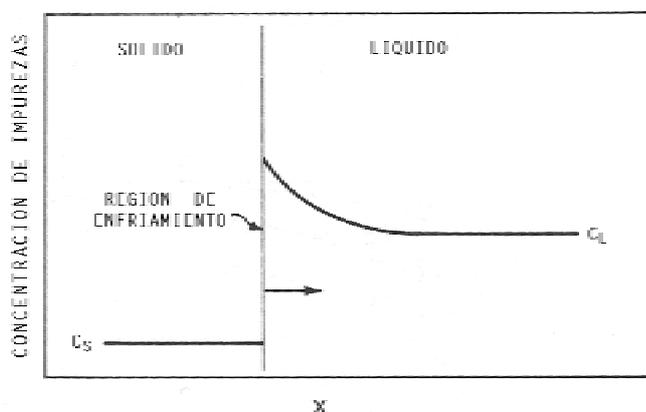


Figura 38. Concentración de impurezas en las fases sólida y líquida de un lingote.

4.2.3. Métodos de Colada

Los métodos de colada producen Silicio multicristalino, y por tanto, con calidad inferior a los anteriores en términos de tiempos de vida ($\tau \approx 1$ a $10 \mu\text{s}$). La elevada densidad de fronteras de grano, dislocaciones y defectos puntuales inherentes a su estructura consiguen reducir su calidad electrónica.

A pesar de ello, hemos comprobado en la Figura 29 cómo más del 35% de la producción mundial de módulos fotovoltaicos en 1999 utilizó este tipo de tecnología. Varias compañías fotovoltaicas han desarrollado procesos comerciales con estas tecnologías, puesto que el coste respecto al método CZ es sensiblemente menor, la tolerancia a material de peor calidad es mucho mayor y la capacidad de procesamiento mucho mayor. Así, existen varias

denominaciones comerciales para estos materiales (Silso, Basix, Eurosil, Polix, etc) derivadas de las modificaciones que cada fabricante introduce en el proceso de fabricación.

Las células fabricadas con este material pueden alcanzar rendimientos en torno al 80–85% respecto a las producidas con CZ. Pero la facilidad de producir células perfectamente cuadradas o rectangulares consiguen enmascarar bastante esa diferencia, puesto que el factor de empaquetamiento en el módulo es más alto que con células pseudo-cuadradas. Como resultado, muchos módulos comerciales de Si multicristalino consiguen rendimientos finales comparables a los demostrados con células monocristalinas CZ.

El método más básico (Figura 39) consiste en verter polisilicio fundido en un molde de grafito sobre un crisol de cuarzo, controlando el enfriamiento del crisol para obtener su solidificación. En este caso, no se produce segregación de impurezas y la interacción con el crisol es inevitable. El bloque de Silicio, que puede alcanzar dimensiones de 60 cm × 60 cm × 20 cm y pesos de 250 kg (como el de la Figura 40) es luego separado del molde y cortado en bloques más pequeños, con secciones de entre 10×10 cm² a 20×20cm².

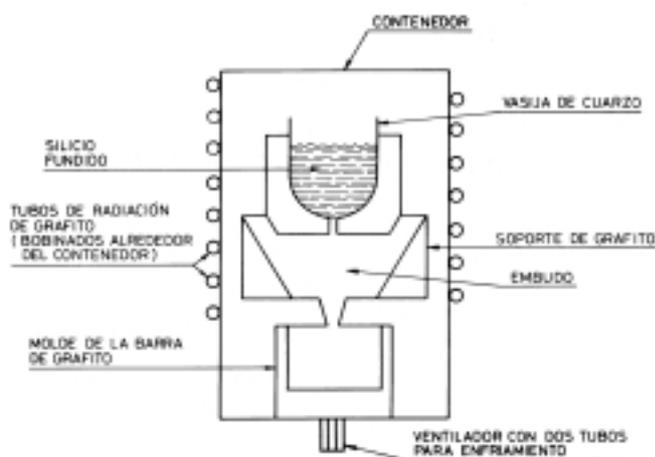


Figura 39. Uno de los métodos de colada para la fabricación de lingotes de Silicio.

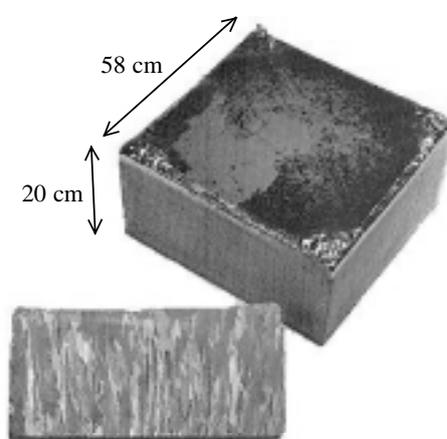


Figura 40. Bloque de Silicio multicristalino producido con el método HEM.

Existen sin embargo refinamientos sobre este método básico que consiguen material de mejor calidad. Describiremos brevemente alguno de estos procesos.

- **Solidificación Direccional (DS).**

El Silicio se introduce en un crisol recubierto por SiN dentro del horno de cristalización. Después de una purga la cámara por evacuación e inserción de un gas inerte, comienza la cristalización, que abarca tres fases principales. Se comienza por la fundición del Silicio y después se procede a un enfriamiento muy controlado mediante el descenso del crisol verticalmente fuera de la zona de calentamiento del horno. De esta forma, se produce una interfase sólido/líquido horizontal que va desplazándose paulatinamente hacia la superficie del bloque, de forma que se favorece la segregación de impurezas metálicas. El proceso completo puede durar unas 60 horas, con velocidades de solidificación de unos 12 mm/hr. Tras la cristalización, el crisol se elimina para extraer el bloque, y se procede al corte de la cara superior, donde se concentran las impurezas segregadas, y de los bordes del bloque, que por el contacto con el crisol presentan altas concentraciones de Oxígeno. Las principales limitaciones del método provienen de la larga duración del ciclo y del uso de consumibles que deben desecharse, como el crisol.

- **Heat Exchanger Method (HEM)**

En este método el gradiente de temperatura no se controla mediante el movimiento del crisol o de los elementos calefactores, sino que se utiliza un intercambiador de calor para

someter al bloque cristalino a un recocido uniforme en la misma vasija del horno, tras haber reducido la temperatura en el horno justo por debajo de la temperatura de solidificación. El proceso es además asistido mediante una semilla monocristalina refrigerada que favorece el crecimiento adecuado del cristal. El crecimiento de la interfase sólido/líquido se produce en tres dimensiones en lugar de ocurrir en un plano como en el método DS, estando la fase sólida sumergida. Con estas condiciones, se minimizan las perturbaciones térmicas y mecánicas y se promueve un crecimiento uniforme del cristal, dando lugar a un menor número de defectos y dislocaciones.

- *Electromagnetic Continuous Pulling (EMCP)*

El método EMCP permite la solidificación continua del Silicio a una velocidad de crecimiento de 120 mm/hr, diez veces superior a la del método DS. Se comienza fundiendo una pequeña cantidad de Silicio en la parte superior de un crisol especial fragmentado en secciones. La base de este crisol la forma un émbolo de grafito que, durante el proceso de cristalización actúa tirando del bloque hacia abajo, mientras se alimenta de forma continuada la parte superior del crisol con Silicio granulado. En la zona alta del crisol, una vez que se ha producido el fundido inicial, comienzan a actuar unas bobinas inductoras de media frecuencia que no solo calientan el Silicio líquido, sino que crean un campo electromagnético que confina el líquido y evita que entre en contacto con las paredes del crisol. Los segmentos inferiores del crisol están refrigerados por agua, lo que hace que el cristal vaya solidificando mientras el émbolo tira lentamente del mismo. Los lingotes producidos con esta técnica tienen secciones de $13 \times 13 \text{ cm}^2$ de sección y una longitud de unos 60 cm.

Cada fabricante introduce sus propias modificaciones en estos procesos, pero los principios generales de crecimiento son muy similares.

4.3. Fabricación de las Obleas

4.3.1. Corte de los lingotes en obleas

La idea que se persigue al fabricar las células a partir de obleas es la de conseguir la mayor superficie de captación posible utilizando la mínima cantidad de material semiconductor (que, como ya hemos dicho, es bastante caro), sin que por ello se pierdan las posibilidades de conversión fotovoltaica. No tendría sentido fabricar células con forma cúbica con el mismo área de captación, por ejemplo, ya que, además de desperdiciar elevadas cantidades de material, impediríamos que los electrones y huecos generados por la absorción de fotones alcanzaran los bordes del dispositivo.

En primer lugar, los lingotes producidos mediante el método CZ se pulen externamente para eliminar irregularidades producidas durante el proceso de fabricación, debido a vibraciones u micro-oscilaciones del lingote durante su extracción (ver Figura 41). De esa forma, se consigue además darle un diámetro uniforme. Una vez pulido, se puede proceder a su corte en obleas, operación que se produce en la industria microelectrónica de forma ordinaria.

Sin embargo, para la industria fotovoltaica se requieren obleas con una forma cuadrada o rectangular, que de lugar a un mayor factor de empaquetamiento de las células en el módulo que en el caso de células redondas. Así, se corta el lingote de forma longitudinal, de forma que se extrae su núcleo con la forma adecuada (ver Figura 42). Esto supone un gran desperdicio de material, aunque los bordes externos siempre pueden ser reutilizados en los hornos junto al polisilicio. Por este motivo, se tiende a obtener unas dimensiones que

mantengan un equilibrio entre el mayor aprovechamiento de la sección del cilindro y el factor de empaquetamiento final (lo cuadrada que es la célula).

El proceso de corte de las obleas es una de las etapas más costosas de todo el proceso de fabricación, puesto que en él se desperdicia aproximadamente la mitad del silicio de los lingotes (al ser el espesor de las sierras empleadas del mismo orden que el de las obleas, de 200 a 500 micras), aunque luego pueda reciclarse de alguna forma el material sobrante.

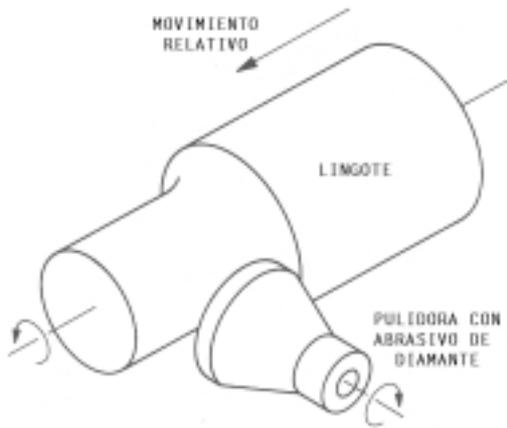


Figura 41. El lingote se somete a un pulido superficial para eliminar defectos.

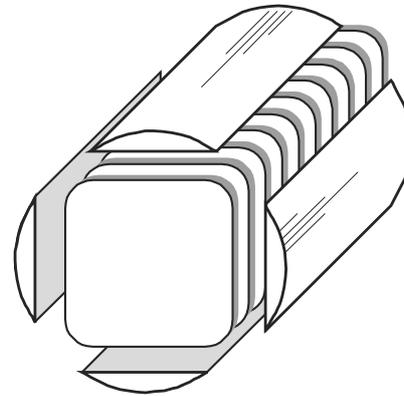


Figura 42. El lingote es cortado en obleas tratando de aprovechar al máximo la sección del mismo.

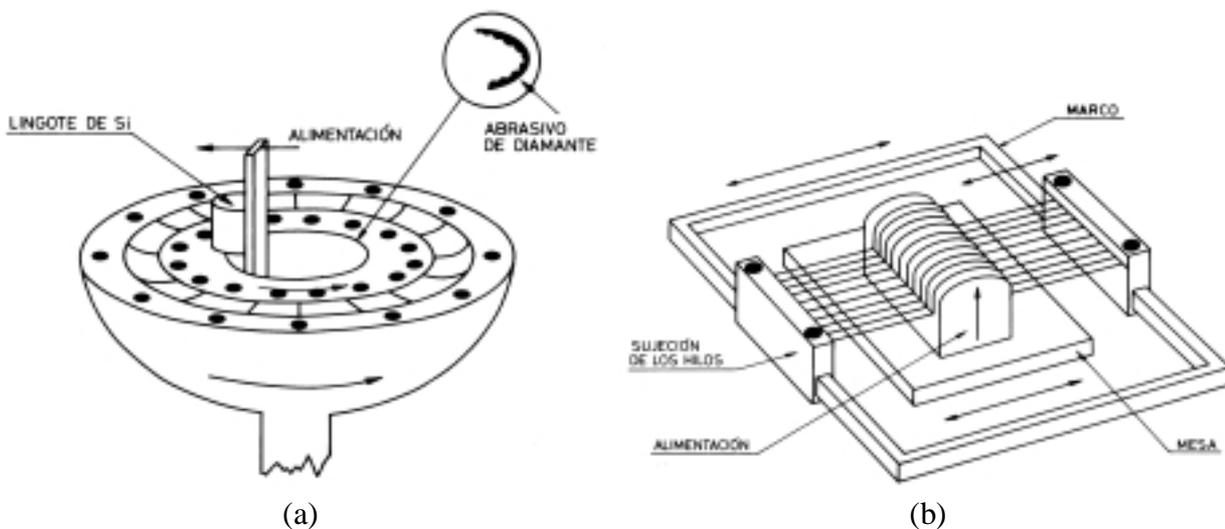


Figura 43. Técnicas para el corte de lingotes empleando (a) sierras de diámetro interno y (b) sierras multihilo.

En la industria microelectrónica se usan normalmente las llamadas *sierras de diámetro interno* recubiertas de polvo de diamante (Figura 43.a). Estas máquinas producen unas 30 obleas por hora y unos 0.7 m² de oblea por cada kg de lingote. El sistema es lento y desperdicia mucho material.

Modernamente, se han desarrollado las *sierras multihoja o multihilo* (Figura 43.b), que permiten cortar simultáneamente centenares de obleas. Los hilos son más finos que en las sierras de diámetro interno (típicamente entre 140 y 180 μm), con lo que las obleas pueden cortarse más delgadas y desperdiciar menos material. Los hilos se impregnan mediante aceites con partículas abrasivas (de tamaños entre 5 y 15 μm) que son las responsables del corte.

Como consecuencia de los inconvenientes que estos métodos de corte presentan en cuanto a desperdicio de materiales, se han desarrollado procesos alternativos que permiten fabricar directamente láminas de silicio. Estudiaremos a continuación alguno de estos procesos.

4.3.2. Obleas por crecimiento directo de láminas de silicio

Comentaremos brevemente tres de estos procesos que han demostrado ser bastante atractivos y eficientes para su implementación industrial, y cuyos diagramas esquemáticos se han recogido en la Figura 44, Figura 44 y Figura 46:

- *Crecimiento definido por el borde.* Se parte del silicio fundido que asciende por capilaridad a través de una matriz de grafito, tal como muestra la figura 13a. A la salida de esta matriz se coloca una semilla de la que se tira hacia arriba lentamente (2 cm/min). El material resultante es casi monocristalino, pero con propiedades eléctricas similares a las del silicio multicristalino. Se producen así cintas de unos 10 cm de anchura, 300 micras de espesor y varios metros de longitud. A veces se usan matrices poligonales para evitar efectos de borde.

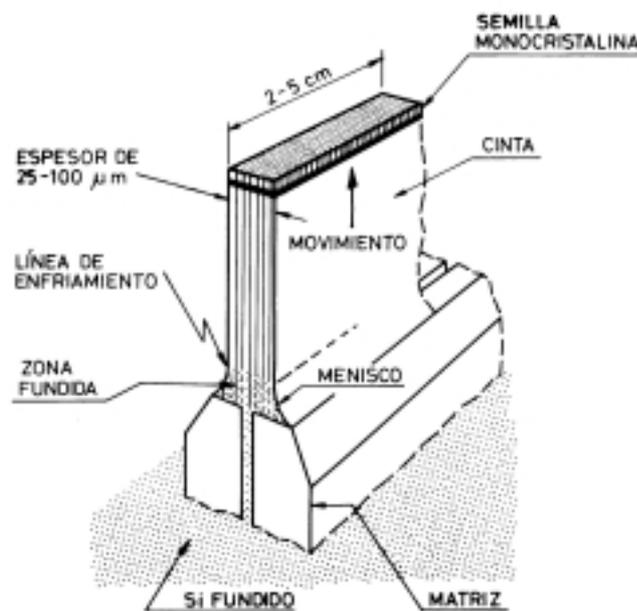


Figura 44. Crecimiento definido por el borde (EFG) para producción de láminas de Si cristalino.

- *Crecimiento de cintas sobre un soporte.* Una malla de material barato se pone en contacto con el silicio fundido, y queda recubierta por él, cristalizándose sobre la misma cuando ésta se extrae lentamente del crisol. Produce silicio multicristalino. La velocidad de crecimiento es elevada, el espesor producido es pequeño (50 micras) y la temperatura se controla fácilmente. Sin embargo, la calidad de las láminas dependen mucho de la malla empleada y este puede además producir contaminación.
- *Epitaxia en fase líquida.* El término *epitaxia* se refiere a procesos en los que se crece una capa delgada de un material cristalino sobre un sustrato cristalino, que actúa como semilla. Sin embargo, el crecimiento epitaxial se produce a temperaturas por debajo del punto de fusión del silicio. El material que se quiere depositar se incorpora a una solución metálica (por ejemplo, silicio en estaño) y se deposita sobre el sustrato, que comienza a enfriarse desde temperaturas de unos 900-950°C, a un ritmo de 1°C/min. A partir de unos centros de nucleación, el cristal crece lateralmente hasta recubrir por completo el sustrato. La gran ventaja de esta tecnología es su capacidad para depositar capas muy delgadas de silicio (de hasta 30 micras).

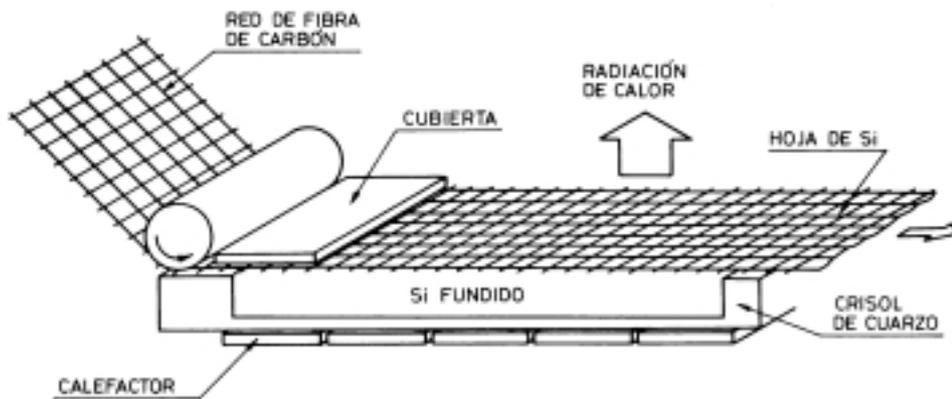


Figura 45. Crecimiento de láminas de Si en cinta sobre soporte de malla

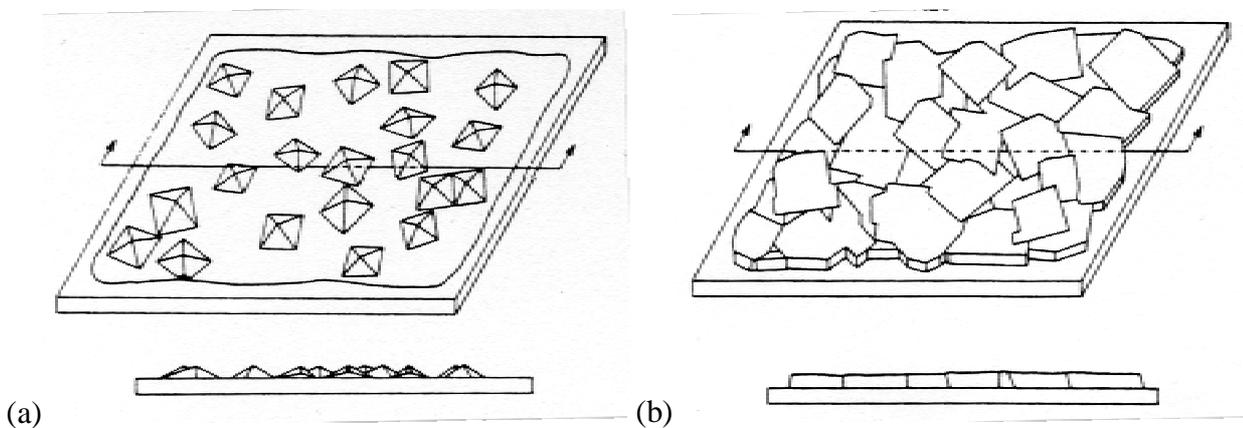


Figura 46. Crecimiento de Si por epitaxia en fase líquida: (a) crecimiento inicial de cristales, (b) crecimiento de películas a partir de los centros de nucleación.

4.4. Procesamiento convencional de las obleas

El proceso de fabricación de las células de silicio convencionales, a partir de las obleas, ha ido mejorando al incorporar muchas de las mejoras técnicas que los laboratorios de investigación han descubierto y desarrollado. Actualmente, el proceso de fabricación de estas células se puede concretar en las etapas que describiremos a continuación. El resultado final son células cuyo rendimiento está en el orden del 12 al 14%. Describiremos las que son las etapas comunes al procesado de prácticamente todos los tipos de Si cristalino y estudiaremos en el apartado siguiente los procesos específicos de distintos tipos de células comerciales.

4.4.1. Limpieza y Decapado

El proceso suele comenzar con una limpieza de las obleas con ácidos (como el HCl, NO_3H , o combinaciones $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$) para eliminar los restos de metales procedentes de las sierras de corte y restos orgánicos y metálicos procedentes de los procesos de fabricación de las obleas. El agua utilizada en los aclarados está desionizada, por lo que tiene un gran poder de disolución de iones de los compuestos empleados.

A pesar de estas limpiezas, las obleas presentan en su superficie tensiones, irregularidades y defectos debido a los procesos de corte. Se suele recurrir a un decapado, eliminando algunas micras de material para suavizar esta superficie, que queda lisa y preparada para tratamientos

posteriores (como los texturizados o las metalizaciones, que requieren superficies lisas). El decapado se realiza por inmersión en una disolución acuosa de NaOH al 30%, a 90°C.

4.4.2. Texturización

La texturización consiste en la creación sobre la superficie frontal de la oblea unas micropirámides que permiten que parte de la luz reflejada vuelva a incidir de nuevo en el silicio, reduciendo la reflectividad de la superficie del 30% hasta valores del 10%, tal como muestra la Figura 47. El silicio debe ser monocristalino y con orientación cristalina (100). Las micropirámides se forman por un ataque químico selectivo (en una disolución acuosa de NaOH o KOH al 2%, a 90°C) que deja al descubierto los planos (111).

Los procesos de decapado y texturización dejan la superficie de la oblea oxidada (SiO_2). Estos óxidos se limpian por inmersión en HF diluido, dejando la superficie totalmente limpia para la difusión. Los iones de HF adheridos se eliminan con un aclarado en agua desionizada, y se procede a un secado rápido para evitar la re-oxidación.

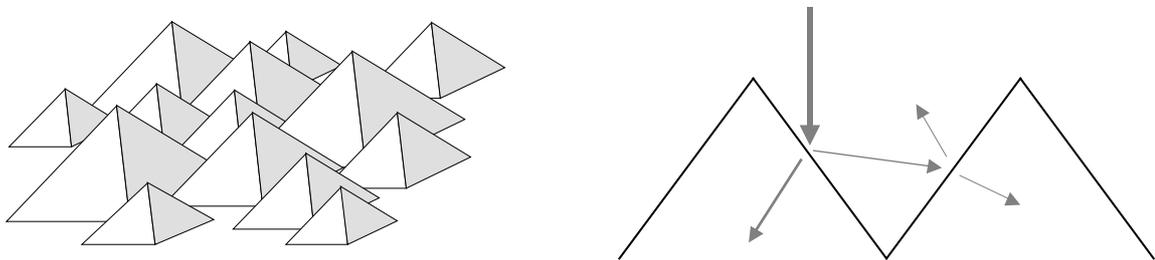


Figura 47. Diagrama de las micropirámides formadas en la superficie mediante el texturizado y esquema de las reflexiones en sus caras.

4.4.3. Formación de la unión PN

A continuación se procede a predeponer el dopante sobre la superficie. Normalmente, las obleas que se utilizan son de tipo p (dopadas con boro). La unión p-n se forma por difusión de un dopante de tipo n (el más utilizado es el fósforo) en la superficie. Las técnicas empleadas para la deposición incluyen la serigrafía, la extensión de un líquido con el dopante sobre la superficie por centrifugación, o poner en contacto con la superficie discos de un material que contiene el dopante, como el pentóxido de fósforo P_2O_5 (llamados por *fente sólida*); sin embargo, son más utilizadas las predeposiciones por *fente líquida*, puesto que son más económicas y limpias. En estas se hace burbujear nitrógeno en un líquido que contiene el dopante, arrastrando sus vapores hasta las obleas (ver Figura 48).

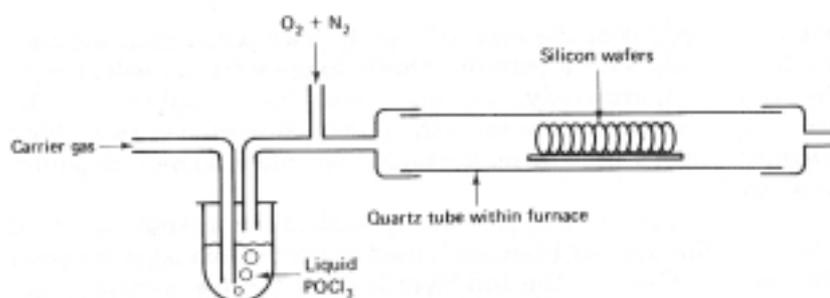


Figura 48. Esquema del proceso de difusión del fósforo.

Una vez depositado el fósforo en la superficie, hay que introducirlo en el interior de la red de silicio. Para ello se introducen las obleas con el fósforo en su superficie en hornos a alta temperatura (de 900° a 1000°) y, por la diferencia de concentración de fósforo entre la superficie y el resto de la oblea, se produce la difusión de este hacia el interior. Los átomos de fósforo se introducen en la red cristalina del silicio, reemplazando a sus átomos. Los hornos utilizados pueden ser *hornos de cinta*, en el que las obleas se colocan horizontalmente en una cinta transportadora metálica, o bien *hornos de cuarzo*, en los que las obleas se colocan en barquillas de cuarzo en posición vertical.

Finalmente, puede ser necesaria una nueva secuencia de limpieza para eliminar los restos de la difusión (normalmente óxidos), dependiendo del tipo de fuente usada y de las técnicas de predeposición y difusión.

5. Tecnologías de Células de Si cristalino Comerciales

Hasta aquí, el procesamiento de las obleas o células es común a todas las tecnologías industriales en vigor. La oblea (bien producida por lingotes, bien crecida en láminas y posteriormente cortada) ha pasado por los procesos de limpieza, texturización, y difusión. El orden exacto de todos estos pasos, y los que vamos a describir a continuación, puede diferir de un fabricante a otro, pero son comunes a todos ellos.

Antes de proseguir, conviene hacer unas pequeñas precisiones a cerca del estado tecnológico actual. Es evidente que, entre las eficiencias obtenidas por dispositivos de laboratorio y las de las células comerciales, existe un salto muy significativo. La razón principal para ello proviene del área final de los dispositivos y el requisito básico de obtener dispositivos de bajo coste de producción. Esto implica tener tecnologías de fabricación en serie adaptadas a esos tamaños de dispositivo que sean simples, con una capacidad de producción elevada y con muy pocas pérdidas (elevado rendimiento). El área de las células comerciales tiende a ser grande (actualmente entre los 100 y los 150 cm²) por la necesidad de producir dispositivos con un rendimiento razonable al menor coste posible por unidad de potencia (de generación). Y está limitada por el incremento que se produciría en términos de pérdidas resistivas con sustratos mucho mayores.

Las tecnologías basadas en el Silicio mono y multicristalino han dominado el mercado durante más de una década en conjunción con la formación por serigrafía de los contactos metálicos. Este dominio se está viendo actualmente limitado o presionado por otras tecnologías que o bien utilizan otros procesos para la formación de los contactos, o bien utilizan sustratos de menor coste (tecnologías de cinta). Sin embargo, las perspectivas son que durante los próximos años seguirá siendo la tecnología dominante.

Vamos a describir las dos tecnologías actuales de mayor peso comercial, que difieren esencialmente en el proceso de formación de los contactos metálicos.

5.1. Células convencionales por Serigrafía

La estructura de una célula de tipo convencional, realizada con la técnica de serigrafía, se muestra en la Figura 49. La estructura básica de esta célula responde a la de la célula "negra" (Figura 13), cuyo diseño original data de 1974. El proceso se aplica tanto a células de Si mono como multicristalino, aunque con distinto grado de eficiencias: medidas en condiciones estándar, las células monocristalinas se sitúan en torno al 13-15% mientras las multicristalinas rondan el 11-14%. Describiremos los pasos básicos en su procesamiento, que son consecutivos a los anteriormente expuestos.

5.1.1. Formación del contacto metálico posterior

La técnica más extendida para la formación de los contactos metálicos a escala industrial es, sin duda, la serigrafía, como ya hemos comentado. Es esta técnica se hace pasar una pasta viscosa, que contiene metal en polvo a través de una máscara o pantalla que reproduce la forma o dibujo de la malla que se pretende "imprimir"; una paleta automática barre la máscara adhiriendo la pasta a la superficie posterior sólo en las zonas que permiten que la atraviese.

Los metales empleados son plata y aluminio o una combinación de ambos. Junto con los metales, las pastas de serigrafía contienen un polvo de vidrio de bajo punto de fusión ("*frit*"). Las obleas, con los contactos adheridos por serigrafía, se introducen en hornos a unos 800°C.

A esta temperatura, el *frit* se funde disolviendo parte del silicio y adhiriéndose a éste. Los hornos más adecuados son los de infrarrojos porque calientan uniformemente la oblea.

La forma o diseño del contacto posterior no es crítico, pudiendo ser una capa continua de metal o presentar un enrejillado para ahorrar pasta. El único requisito que se le exige es su baja resistencia eléctrica para no limitar la eficiencia final de la célula.

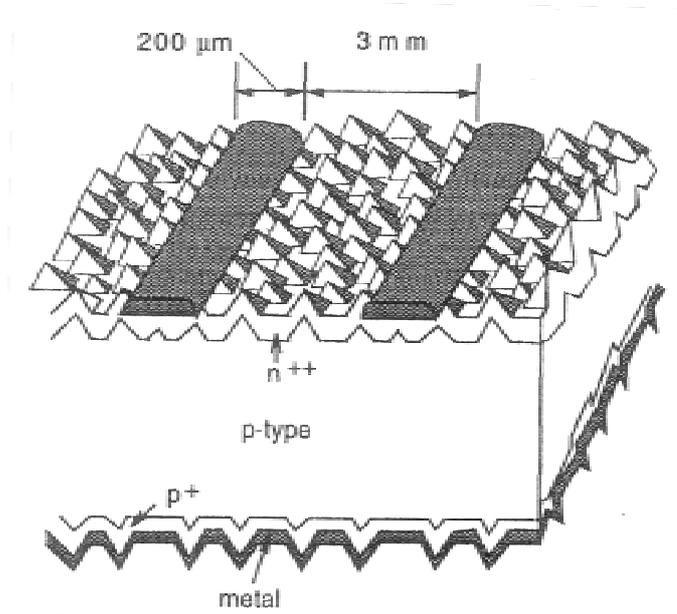


Figura 49. Esquema de una célula de si cristalino convencional realizada por serigrafía.

5.1.2. Campo superficial posterior

En casos especiales (substratos de alta resistividad, $>10 \Omega\cdot\text{cm}$, o cuando su espesor es comparable a la longitud de difusión de los portadores minoritarios) es recomendable la creación de un campo eléctrico posterior previamente a la formación del contacto metálico posterior. Como ya sabemos, este campo posterior (BSF) se consigue formando, entre el silicio de tipo p y el contacto metálico, un región p+, fuertemente dopada.

En la práctica, se utilizan dos materiales para crear este campo: el boro y el aluminio. El boro puede difundirse por técnicas muy similares a las descritas para el fósforo en la formación de la unión p-n. Se utiliza de forma más general el aluminio, puesto que tiene un efecto añadido de "limpieza" de la oblea ("gettering") cuando se difunde en su interior, mejorando el tiempo de vida de los portadores y, en consecuencia, la tensión y la corriente de la célula aumentan. El aluminio se deposita con técnicas serigráficas y se alea al silicio a temperaturas de 800°C , en procesos similares a los empleados para sinterizar las pastas de plata.

5.1.3. Formación del contacto metálico frontal

Básicamente, el proceso es similar al del contacto posterior. Sin embargo, la pasta para el contacto frontal no puede contener aluminio, ya que este es un dopante de tipo p, y además penetra rápidamente a través de la unión cortocircuitando la célula. Son pues pastas de plata pura o aleada. El proceso es más delicado puesto que debe evitarse que los contactos perforen la unión, que puede tener tan sólo algunas décimas de micra.

El diseño de la rejilla frontal es fundamental para determinar la eficiencia final de las células. Esta rejilla debe permitir el paso de la luz y a la vez tener baja resistencia de capa. En general, para un espesor de dedo determinado, la rejilla frontal es tanto mejor cuanto más estrechos sean los dedos y mayor el número de dedos.

Para minimizar las pérdidas en los contactos frontales, la metalización debe tener una relación de aspecto (altura dividida por anchura) alta, anchura de dedos pequeña, alta conductividad y baja resistencia de contacto con el Silicio. La técnica de serigrafía paga por su simplicidad un alto precio en estos cuatro parámetros. Las anchuras de dedo que se consiguen por serigrafía están en el rango de 150 a 200 μm . Al tener unos dedos tan anchos, la separación entre los mismos debe aumentar para evitar un sombreamiento excesivo.

Después de su impresión y recocido, el grosor del dedo se reduce aproximadamente a la mitad. Típicamente, la pasta se deposita con grosores de unas 20 μm que quedan reducidas a unas 10 micras. La relación de aspecto es bastante pobre (un 0.06). La conductividad de la pasta recocida es del orden de 1/3 de la de la plata pura. Además, la metalización presenta una resistencia de contacto elevada, debido a la presencia del polvo de vidrio necesario para conseguir la adherencia al Silicio.

En consecuencia, los dedos de metalización creados por serigrafía pueden transportar la corriente en pequeñas distancias sin incurrir en caídas resistivas serias. Por este motivo, se optó por la solución de disponer dos buses paralelos más anchos a lo largo de la célula a los que van conectados estos pequeños dedos, haciendo que su longitud efectiva sea del orden de unos 2.5 cm para una célula de 100 cm^2 . Para evitar un estrés térmico excesivo, estos buses anchos deben ser también delgados, sombreando en torno al 4-5% de la superficie (solo los buses).

La resistencia de contacto elevada junto con la separación entre los dedos impone tener un dopaje muy elevado en la capa superficial de Silicio (lado n de la unión), que reduzca la resistencia dentro de lo posible, y permita a los portadores desplazarse lateralmente hasta alcanzar el metal.

La penalización en rendimiento por todos estos factores es enorme. El área ocupada por la rejilla frontal en una célula típica es del orden del 10%, bastante alto si se compara con una célula de laboratorio de alta eficiencia (24%) en la que el factor de recubrimiento es del 3%. Incluso con esos factores de recubrimiento, el porcentaje de pérdidas por efectos resistivos en las células de serigrafía son del orden del 10% mientras que en las de laboratorio se sitúan en el 1-2%. El alto dopaje de la capa n hace que su respuesta espectral en el azul sea más baja, por la creación de una capa inactiva en la superficie. Esto hace que la densidad de corriente sea del orden de un 10% más baja que en una célula de alta eficiencia.

5.1.4. Aislamiento de las zonas P y N

Cuando los procesos de formación de la unión y de formación de los contactos finalizan, ambos extremos de la célula se encuentran conectados eléctricamente, principalmente por efecto de la difusión del fósforo por los bordes de la oblea. Para romper este contacto se recurre a técnicas que van desde el corte de los bordes con una sierra de disco o un láser, o el ataque con agentes abrasivos (como la arena), hasta el ataque con gases ionizados mediante un campo de alta frecuencia (ataque con plasma).

5.1.5. Capas antirreflexivas

Para reducir aún más la reflectividad de la superficie texturizada en silicio monocristalino o de las obleas multicristalinas, se suelen depositar capas de materiales transparentes al espectro solar que adapten el índice de refracción del silicio al del aire. Estas capas

antirreflexivas consiguen reducir la reflectividad hasta el 1% en superficies texturizadas y hasta un 10% en superficies lisas.

El valor óptimo para el índice de refracción de estas capas, para células encapsuladas en vidrio, es de $n=2.3$, tal como muestra la Figura 50. Los materiales más empleados son los óxidos de titanio (TiO_2 , $n=2$), tántalo (Ta_2O_5 , $n=2.3$), aluminio (Al_2O_3 , $n=1.9$) y silicio (SiO_2) o el nitruro de silicio (Si_3N_4). Si entre la célula y el vidrio se introduce algún material para el encapsulado, el índice de refracción óptimo variará ligeramente en función del material utilizado.

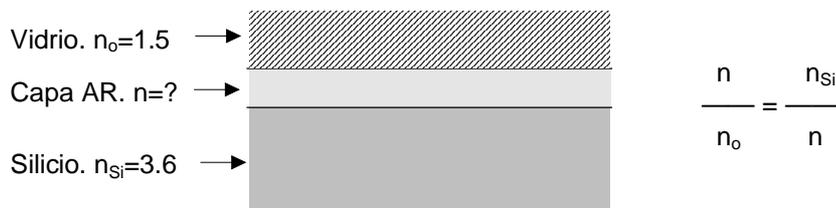


Figura 50. Acoplo de índices de refracción entre la célula y el vidrio.

Cuando la capa AR se forma al provocar la aparición del óxido del material en su superficie (SiO_2), haciendo que las primeras décimas de micra de la superficie dejen de ser activas para la absorción de los fotones, se habla de un *pasivado* de la superficie.

5.1.6. Medida y clasificación

Finalmente, las células ya terminadas se miden, una por una, en las mismas condiciones de irradiancia y temperatura, y se clasifican en función de su corriente de cortocircuito y de su eficiencia. La clasificación por corrientes es necesaria para evitar las pérdidas por interconexión de las células en serie; la clasificación por eficiencias es necesaria para predeterminar la potencia final de los módulos que se produzcan con esas células. Esta última etapa es común en cualquier tipo de tecnología de Si cristalino.

5.2. Células de contactos enterrados

Esta célula de contactos enterrados (buried-contact solar cells, BCSC) se debe a un diseño de la UNSW que ha sido felizmente implementado a escala industrial con gran éxito. La máxima eficiencia obtenida a escala industrial, utilizando substratos obtenidos por el método Czochralski, es de un 18%, aunque las eficiencias típicas de producción se sitúan en el 16%. La estructura de una de estas células se muestra en la Figura 51. Los resultados de producción revelan que el coste por unidad de área es muy similar al caso de las células por serigrafía. Esto se traduce en un menor coste por watio para esta tecnología, a la vista de sus mejores eficiencias.

El procesamiento inicial de las obleas es similar al de las células de serigrafía. Después de la limpieza y decapado de las superficies y el texturizado, se producen las difusiones, aunque más ligeras que en las células convencionales. Los profundos surcos que aparecen en la Figura 51 se forman a continuación mediante láser o mediante sierras de disco. A esto sucede un ataque químico de los surcos y una segunda difusión, de mayor dopaje, confinada en ellos.

En la cara posterior se deposita aluminio (bien por serigrafía, bien por evaporación) y se trata térmicamente para su difusión al Silicio. A continuación, se crean los contactos metálicos (frontal y posterior) mediante una triple capa de Niquel, Cobre y Plata, que se

realiza por inmersión en distintos baños químicos. Los bordes de la célula se atacan para aislar las capas frontales y posteriores, como en el proceso convencional y se procede a su medida y clasificación de la misma forma.

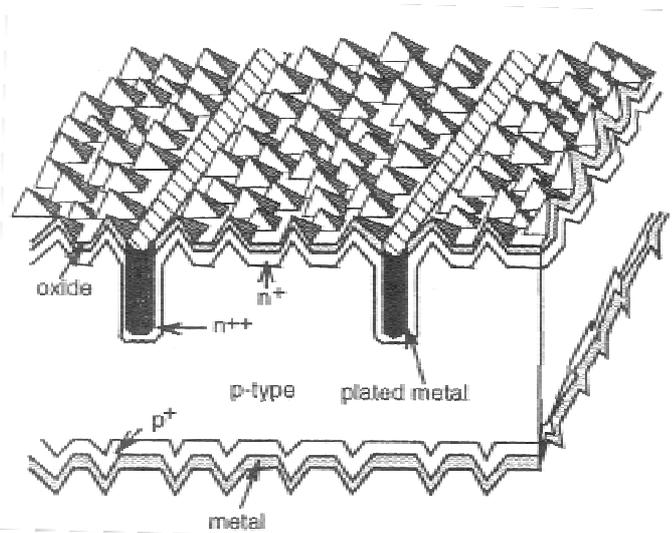


Figura 51. Esquema de una célula de si cristalino con contactos frontales enterrados.

La mayor innovación en este proceso radica en la formación de los surcos frontales y las técnicas de enmascaramiento con óxido para permitir las difusiones y metalizaciones. En la Figura 52 pueden apreciarse dos imágenes de los surcos y de la metalización del contacto frontal en una de estas células. La anchura típica de uno de estos surcos es de unas 20 micras.

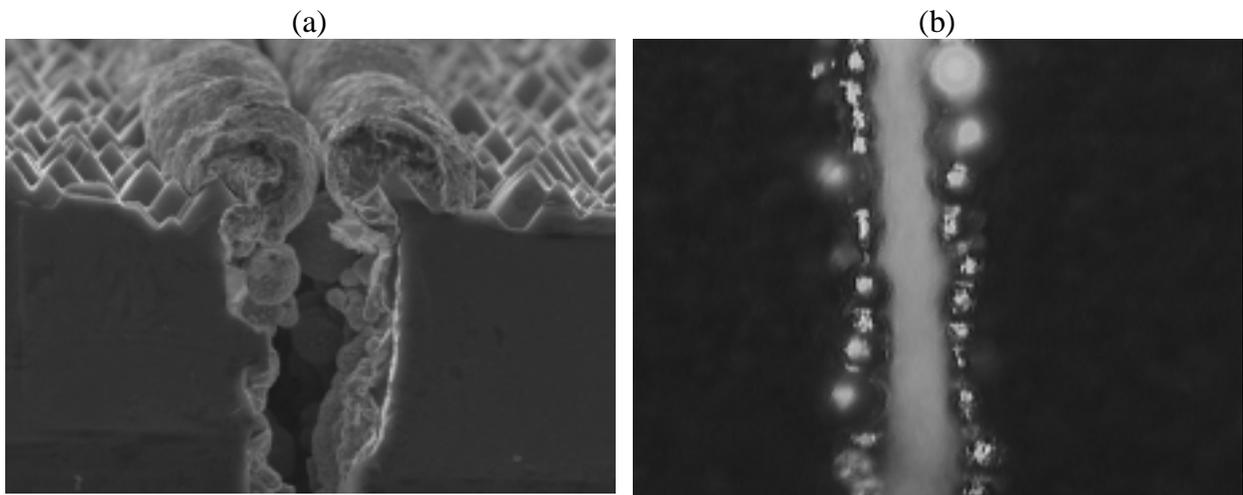


Figura 52. Vista de los contactos frontales realizados en las células BCSC. (a) vista transversal del surco tras la primera capa metálica depositada; (b) vista superior tras la formación del contacto completo, donde puede verse el surco completamente lleno de metal.

Existen otras células en el mercado actual que se basan en el uso de sustratos producidos por técnicas alternativas, como el crecimiento en cintas o en láminas. El procesamiento final de las mismas es sin embargo, muy similar al de las células convencionales, por lo que no vamos a describirlo aquí. Otra tecnología viable es la de las células MIS, que se han producido a nivel comercial, pero actualmente se han dejado de producir y no está muy claro si volverá a retomar como tecnología comercial en un futuro inmediato.

6. Fabricación de Módulos de Si cristalino

Aunque en un tema posterior va a tratarse con mucho más detalle cuál es el proceso industrial de fabricación de los módulos, y se hará referencia en otras ocasiones a la estructura específica de algunos módulos para aplicaciones especiales, queremos terminar este capítulo con una pequeña descripción del método convencional de producción de los módulos de Si cristalino que den al alumno una visión más completa, desde la obtención de la materia prima hasta el producto comercial terminado.

6.1. Principales características del módulo

Las células fotovoltaicas necesitan ser encapsuladas para dotarles de una adecuada protección mecánica y química, y asegurar un buen grado de aislamiento eléctrico. El encapsulado proporciona en primer lugar la rigidez mecánica necesaria para dar soporte a las frágiles células y sus interconexiones. Sirve además para proteger el conjunto contra el impacto de granizo, aves y cualquier objeto que pueda dañar su superficie o su estructura. Actúa como pantalla contra agentes atmosféricos externos que puedan corroer los contactos metálicos e interconexiones. Así, la durabilidad del encapsulado determinará en último caso la vida operativa útil del módulo, que idealmente debe superar los 20 años sin sufrir apenas degradación en sus propiedades eléctricas.

Otras características que la estructura del módulo debe cumplir son una adecuada estabilidad frente a la luz ultravioleta, buena tolerancia frente a rangos de variación de temperatura amplios o cambios bruscos de temperatura sin imponer un estrés mecánico a las células que pueda derivar en su fractura, resistencia a la abrasión, cierta capacidad de auto-limpieza (por acción de la lluvia), y un bajo coste.

Los módulos pueden fabricarse con diferentes estructuras. Siempre hay presente al menos una lámina o capa que proporciona la rigidez al conjunto, pero esta puede conformar tanto la parte posterior como la anterior del módulo. Y al menos una de sus superficies debe permitir el paso de la radiación luminosa a la superficie frontal de las células (ver *Figura 53*). Como materiales estructurales posteriores se han comercializado módulos con aluminio anodizado, acero recubierto de porcelana, láminas de tipo plástico-epoxi flexibles o rígidas, madera y vidrio. Cuando el material estructural es frontal, la elección universal es el vidrio. El vidrio empleado en módulos suele ser vidrio templado (químicamente o termo-mecánicamente) y tiene un bajo contenido en hierro, para disminuir su absorción luminosa.

Como método de sujeción interna de las células al módulo, se vienen empleando dos soluciones alternativas: una consiste en utilizar un adhesivo para fijar las células a la lámina estructural y depositar o colar luego algún tipo de silicona sobre el conjunto; el otro, mucho más difundido, emplea el laminado de distintas capas — entre las que se encuentran las células, como en la *Figura 53*— mediante resinas termoplásticas como el PVB (butiral-polivinilo) o EVA (acetato de etileno-vinilo). Describiremos este proceso de laminado a continuación, por ser uno de los más extendidos.

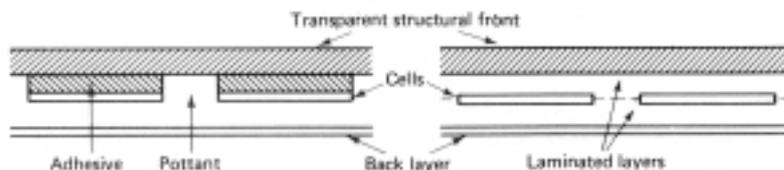


Figura 53. Dos configuraciones posibles usando vidrio como material estructural del módulo en su parte frontal.

6.2. Producción del módulo

Una vez terminadas las células solares, se debe proceder a su interconexión y a su protección mediante los procesos de laminación y encapsulado. Las etapas de este proceso, que es aplicable a células de Si mono y multicristalino, hasta que el módulo está terminado, se describen a continuación.

6.2.1. Encintado de las células

La rejilla frontal de las células está compuesta por los dedos de metalización de la malla, que recojen la corriente fotogenerada en la célula, y de un bus, que es un conductor más ancho donde van conectados todos los dedos y que conduce la corriente hacia el exterior. Para mejorar la fiabilidad del dispositivo, este bus está duplicado. La primera operación consiste en soldar sobre los buses de la superficie frontal un par de tiras de cobre estañadas. Se aplican fundentes (estaño o aleaciones con contenido en plata, por ejemplo) entre las cintas y la célula y se desliza un soldador sobre la cinta. Esta operación se puede hacer de forma manual, pero también existen equipos que lo realizan automáticamente.

6.2.2. Interconexión de las células

Dependiendo de la potencia final del módulo y del número de células que incluye, estas se suelen agrupar en cadenas de longitud variable y conectarlas en serie o en paralelo dependiendo de los valores de voltaje y corriente deseados. Por ejemplo, para un módulo de 36 células conectadas en serie, se disponen las células en 4 filas de 9 células cada una. A continuación se procede a soldar las dos tiras que vienen de la cara frontal de una célula con la cara posterior de la célula adyacente. Después se colocan las conexiones entre las cuatro tiras y los terminales de salida. Esta operación sigue el esquema de conexionado que muestra la *Figura 54*.

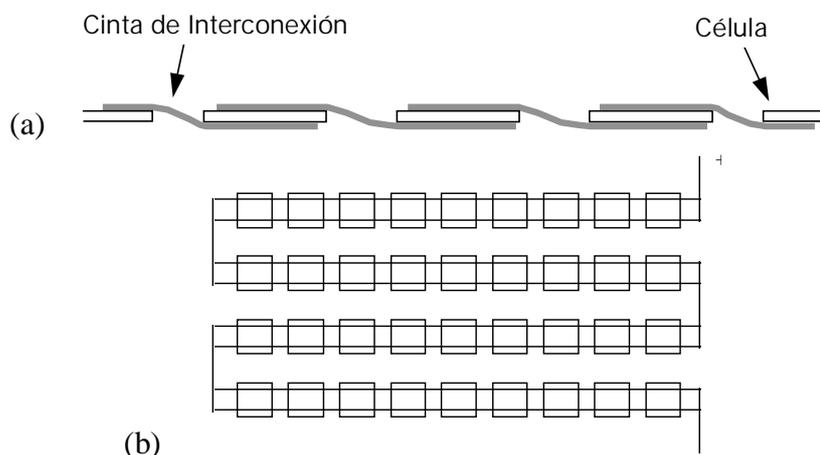


Figura 54. Diagrama de conexión de las células dentro del módulo fotovoltaico: (a) forma de interconectar las cintas eléctricas entre sí, del positivo de una célula al negativo de la siguiente; (b) conexión de las células en un circuito en serie.

6.2.3. Laminación y Curado

Se preparan previamente los materiales para la laminación, a saber, el vidrio, el tedlar y el EVA. El EVA es un polímero transparente que funde a relativamente baja temperatura (100°C) y puede solidificarse de nuevo al enfriarse. Si se sobrepasan los 150°C durante varios minutos, el

proceso ya no es reversible y el EVA no vuelve a comportarse de manera plástica resultando ser un medio de cohesión perfecto para las células. Este proceso es lo que se denomina *curado* del EVA. Tiene el inconveniente de que, a la intemperie, absorbe la humedad y provoca con el tiempo la deslaminación del módulo. Por ese motivo se coloca por su parte anterior el vidrio y en la posterior una lámina de poliéster (que le asegura la estanqueidad), protegida entre dos láminas de tedlar para que la luz solar no degrade al poliéster.

El orden de colocación de todos estos materiales es, por tanto: Vidrio-EVA-células-EVA-tedlar, a los que se pueden añadir unas imprimaciones para mejorar su adherencia. El proceso de laminación trata de formar, con estos materiales, un todo compacto sin aire en su interior y con las distintas capas adheridas entre sí.

Para ello se colocan en las *laminadoras*, que someten al sandwich así formado a un ciclo de calentamiento (100°C), vacío y presión. El curado del EVA puede hacerse en la misma laminadora (elevando la temperatura hasta los 150°) o en hornos independientes. El producto resultante, empaquetado, se denomina laminado.



Figura 55. Imagen del proceso de fabricación de un módulo, en el que puede apreciarse la estructura del laminado.

6.2.4. Enmarcado y colocación de la caja de conexiones

A continuación, se añade al laminado un marco de aluminio que protege su perímetro de posibles golpes y de la humedad y le confiere una estructura manejable y de fácil instalación. La canaleta del marco de aluminio que va a alojar el laminado (los cuatro laterales) se rellena con silicona, se adhiere al laminado y luego se atornillan los cuatro bordes entre sí.

Se añade además una caja de conexiones al módulo, normalmente en su parte posterior, para facilitar el cableado entre varios módulos. La caja se sujeta al marco por la parte en donde salen los terminales de la interconexión. De la interconexión salen tres terminales, dos de los extremos y otro correspondiente al punto medio.

Una práctica habitual es la colocación de unos diodos de protección conectados en inversa entre estos tres terminales, para evitar la formación de *puntos calientes*. Este fenómeno tiene lugar por el sombreado ocasional de una célula (normalmente por suciedad externa), lo que provoca que ésta ya no actúe como generador sino como carga para el resto del circuito,

disipando una potencia por calentamiento que puede llegar a destruir el módulo. Cuando esto sucede, el diodo correspondiente a las tiras donde se encuentra esa célula se polariza en directa cortocircuitando esas tiras y desconectándolas del resto del circuito.

Finalmente se procede a medir los módulos en condiciones estándar en un simulador solar, clasificándolos de acuerdo con la potencia que alcanzan.

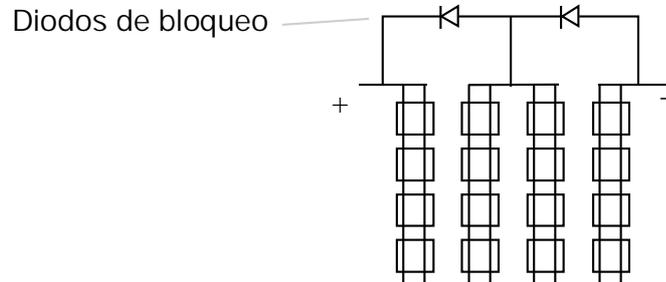


Figura 56. Inserción de diodos de bloqueo en el conexionado del módulo.

7. Resumen

En el presente capítulo se han analizado distintos aspectos tecnológicos relacionados sobre las células de Silicio cristalino. En primer lugar, se han clasificado los distintos tipos de tecnologías de células para poder tener una visión de conjunto más amplia y situar las tecnologías de Si cristalino en el conjunto. Se ha revisado desde una perspectiva histórica cuál ha sido la evolución de las células fotovoltaicas hasta llegar a los valores de eficiencia del 24.5% actuales, alcanzados con células de laboratorio de Si monocristalino. Se han descrito a continuación las líneas generales de producción del silicio y de las obleas, que son la base tanto para las células de laboratorio como de las disponibles a nivel comercial, tanto a partir de lingotes como de láminas o cintas. Se analizaron después las etapas del procedimiento para fabricar las células comerciales y se discutieron detalles específicos de dos tecnologías actuales, que difieren básicamente en la forma de realizar los contactos frontales: las células por serigrafía y las de contactos enterrados. Se ha completado el estudio con las líneas generales del proceso de encapsulamiento de las células en módulos terminados.

8. Bibliografía

Para la realización de este estudio, se han manejado los siguientes documentos aunque existen muchos otros donde pueden encontrarse descripciones más detalladas o específicas:

- M.A.Green "Solar Cells. Operating Principles, Technology and System Applications". Universidad de Nueva Gales del Sur (1998)
- M.A.Green, "Silicon Solar Cells. Advanced Principles and Practices". Universidad de Nueva Gales del Sur (1995)
- C.Honsberg, S.Bowden. "Photovoltaics. Devices, Systems & Applications. Volume I". CD-ROM producido por Universidad de Nueva Gales del Sur (1998)
- F. Sánchez Quesada, G. González Díaz. "Electrónica y Materiales. Dispositivos Fotovoltaicos". Eudema Universidad. Madrid (1988).
- S.M.Sze. "VLSI Technology". McGraw Hill International Editions. Singapore (1988).