

INFLUENCIA DE LA DIFUSIÓN DE ALUMINIO Y FÓSFORO SOBRE LA VIDA MEDIA DE PORTADORES MINORITARIOS EN OBLEAS DE SILICIO CRISTALINO*

M.G. Martínez Bogado¹, M.J.L. Tamasi, J.C. Plá, C.G. Bolzi y J.C. Durán
Grupo Energía Solar - Departamento de Física - Centro Atómico Constituyentes - CNEA
Av. General Paz 1499 - (1650) San Martín - Argentina
Tel. (011) 4754-7132, Fax (011) 4754-7121, www.tandar.cnea.gov.ar, duran@cnea.gov.ar

RESUMEN

Los procesos de difusión de dopantes utilizados en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos de Si cristalino pueden promover mecanismos de atrapamiento de impurezas. Entre las técnicas habituales se destacan la difusión de P, como dopante tipo n , a partir de fuente líquida de POCl_3 , y de Al como dopante tipo p . A fin de estudiar la captura de impurezas asociada a estas técnicas, se realizaron difusiones simultáneas de P y Al, y de P solamente, para obtener estructuras n^+pp^+ y n^+p , respectivamente. Empleando una variante del método de decaimiento de la tensión a circuito abierto (OCVD), se midió la vida media efectiva de los portadores minoritarios en diferentes etapas del proceso para evaluar el mecanismo de atrapamiento y sus consecuencias sobre las características eléctricas de las celdas solares. Se presentan asimismo simulaciones teóricas relacionadas con la influencia de la recombinación superficial en la cara posterior sobre la vida media efectiva.

celdas solares de alta eficiencia - difusión - *gettering* - OCVD - vida media de portadores minoritarios - silicio

INTRODUCCIÓN

Para obtener celdas solares de alta eficiencia se necesitan valores elevados de tiempos de vida media de los portadores minoritarios en la región de la base (τ), de tal forma que se maximice la colección de portadores fotogenerados en el volumen y también la tensión a circuito abierto (V_{ca}). Por tal motivo, el sustrato debe contener la menor cantidad de defectos o impurezas que disminuyan el valor de τ . La contaminación del sustrato se puede producir tanto durante el crecimiento de los lingotes de Si (ya sea Czochralski (Cz) o Zona flotante (FZ)) cuanto en los procesos a alta temperatura durante la elaboración de las celdas, producto de la difusión hacia el interior de dopantes depositados en la superficie en los procesos de corte, limpieza y manipulación de las obleas.

Existe una técnica ampliamente estudiada llamada compensación o *gettering* (Luque et al., 1996) mediante la que se pueden colectar y neutralizar impurezas introducidas en el sustrato durante el procesado. Este es un mecanismo por el cual, las impurezas son extraídas de las regiones activas del dispositivo, localizándolas en regiones donde queden eléctricamente neutralizadas o donde su efecto se vea, en alguna medida, enmascarado. Estos procesos de compensación se emplean usualmente en la industria microelectrónica con el fin de extraer impurezas metálicas introducidas durante la elaboración de los dispositivos.

El mecanismo de compensación puede considerarse constituido por tres etapas: (i) extracción/liberación de impurezas de posiciones sustitucionales de la red cristalina o de los precipitados en los que pudieran encontrarse, (ii) difusión de las impurezas a través del sustrato, y (iii) captura y neutralización de las mismas.

Por otra parte, regiones altamente dopadas cerca del contacto posterior de una celda solar aumentan tanto la V_{ca} como la corriente de cortocircuito (I_{cc}), esta última como consecuencia de un incremento en la eficiencia de colección de los portadores de carga. Dichas regiones altamente dopadas dan lugar al denominado campo superficial posterior (BSF- *Back Surface Field*), el cual actúa como un campo reflector para los portadores minoritarios disminuyendo la velocidad de recombinación superficial efectiva (S), reduciendo a su vez la resistencia de contacto metal-semiconductor en la parte posterior. Las estructuras con BSF son del tipo n^+pp^+ y se logran mediante la difusión de Al o B en dicha cara (Gee et al., 1997).

Este trabajo se centraliza en el estudio de los efectos del BSF y del mecanismo de compensación y captura sobre el τ mediante la medición del mismo por el método OCVD modificado (Bruno et al., 1999). Los procesos de fabricación

* Trabajo parcialmente financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica mediante subsidio BID 802/OC-AR, PICT'97 No. 10-00000-00673.

¹ Becaria de Doctorado, subsidio BID 802/OC-AR, PICT'97 No. 10-00000-00673.

considerados utilizan una fuente líquida de POCl_3 para la difusión de P, como dopante tipo n , y Al, como dopante tipo p , depositado por evaporación en cámara de vacío, y dan lugar a estructuras n^+pp^+ . Para comparar los efectos del BSF y el *gettering* producido por el Al, se estudiaron también estructuras n^+p elaboradas por difusión de P sobre toda la superficie de la oblea y posterior ataque químico, a fin de eliminar la juntura en una de las caras.

MEDICION DEL TIEMPO DE VIDA MEDIA

El método del decaimiento de la tensión a circuito abierto (OCVD) (Lederhandler, 1953) se aplica a junturas, a las cuales se les inyectan portadores minoritarios en exceso por medio de un pulso de corriente o de luz. Esto produce que la juntura se polarice, observándose en el osciloscopio el decaimiento de la tensión al abrir el circuito.

Una variante de la técnica OCVD permite tener en cuenta efectos no considerados por el método original que dificultan la interpretación de la curva obtenida ya que producen apartamientos de la linealidad (Bruno et al. 1999). Los parámetros adicionales que se consideran son las capacidades de juntura, difusión y transición en la región de carga espacial, la corriente de recombinación y la resistencia paralelo. En la técnica modificada, a diferencia de la original, la inyección de portadores se realiza por medio de un pulso de luz que aporta la componente de la tensión dependiente del tiempo, sumada a una fuente de luz continua que contribuye polarizando la celda en directa. El tiempo de vida media efectivo así medido está asociado a efectos de volumen y de superficie.

Se ha desarrollado en el Grupo Energía Solar de la CNEA un equipo sencillo para la medición del tiempo de vida efectivo de portadores minoritarios mediante la técnica OCVD modificada. El mismo consiste básicamente en dos fuentes de luz: un conjunto de LEDs de *GaAs* de alta eficiencia (cuya longitud de onda es de 634 nm) alimentados por un generador de pulsos, aportando la componente dependiente del tiempo, y una lámpara de xenón de 12 V conectada a una fuente de tensión estabilizada, proveyendo la componente continua de la tensión y polarizando la celda en directa.

La curva de decaimiento de la tensión a circuito abierto se obtiene mediante un osciloscopio digital y realizando el contacto sobre la muestra con puntas de tungsteno. La utilización de este tipo de puntas permite obtener τ sin necesidad de un depósito previo de contactos metálicos sobre las superficies, permitiendo en consecuencia realizar un seguimiento de este parámetro en etapas intermedias de la elaboración.

SIMULACIONES NUMÉRICAS

Con el propósito de analizar la influencia de la velocidad de recombinación superficial en la cara posterior del dispositivo sobre la vida media efectiva, se realizaron simulaciones de celdas n^+pp^+ , iluminadas por la zona n^+ en condiciones similares a las experimentales, con el programa de simulación de dispositivos PC-1D/5 (Clugston et al., 1997). Algunas de las características de las celdas fotovoltaicas simuladas son las siguientes:

- Área efectiva de la celda: $A = 3,6 \text{ cm}^2$
- Base tipo p , resistividad: $\rho = 1 \text{ } \Omega \text{ cm}$
- Emisor frontal n^+ : $R_c = 80 \text{ } \Omega/$
- Emisor posterior p^+
- Velocidad de recombinación superficial: frontal = 10^2 cm/s , posterior = 10^6 cm/s
- Longitud de difusión de portadores minoritarios en la base: $270 \text{ } \mu\text{m}$, lo que equivale a $\tau_{\text{base}} = 20 \text{ } \mu\text{s}$

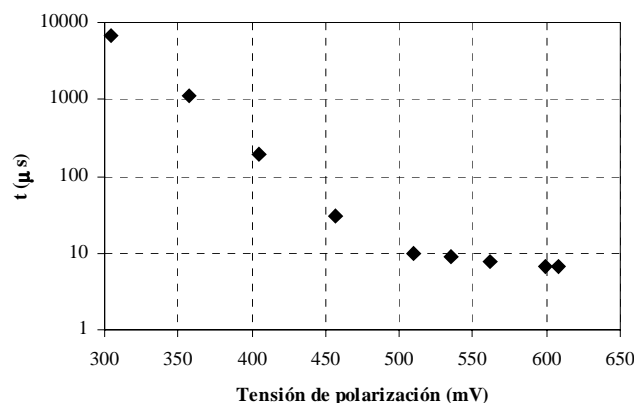
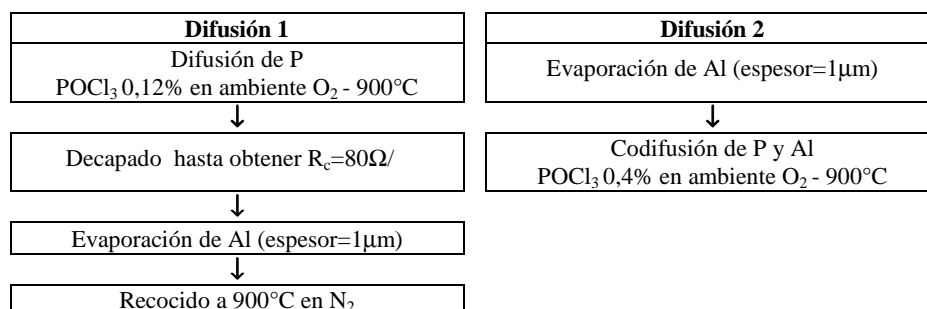


Figura 1: Constante de decaimiento de la tensión a circuito abierto, obtenida por simulación, en función de la tensión de polarización.

El tiempo de vida media efectivo del dispositivo simulado corresponde al valor asintótico de la curva presentada en la Figura 1. Se observa que debido a la alta recombinación en la cara posterior, el τ_{efectivo} resulta menor que la vida media de los portadores minoritarios en la base ($\tau_{\text{base}} = 20 \text{ } \mu\text{s}$), siendo el mismo de alrededor de $7 \text{ } \mu\text{s}$.

EXPERIENCIAS DESARROLLADAS

Se realizaron dos conjuntos de experiencias para poder evaluar los efectos del atrapamiento de impurezas y el BSF sobre τ . En el primero de ellos, se utilizaron obleas del mismo tipo (Cz tipo *p*, $\rho = 1\Omega\cdot\text{cm}$) en dos procesos de difusión distintos y, en cada uno de ellos, con dos rampas de subida a la temperatura de proceso: rápida (RTP, $1200^\circ\text{C}/\text{min}$) y lenta (CTP, $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Los procesos utilizados se seleccionaron en base a la bibliografía (Basore et al., 1994) y teniendo en cuenta experiencias previas (Tamasi et al., 1998). Todas las difusiones de P se realizaron a partir de una fuente líquida de POCl_3 y con espesores de la capa de Al depositada por evaporación de aproximadamente $1\mu\text{m}$. En el Esquema I se muestran las características principales que diferencian ambos procesos.



Esquema I: Características principales de las dos difusiones realizadas con el mismo tipo de obleas.

En la segunda parte del experimento se utilizó el proceso de difusión 2 descrito en el Esquema I, con una rampa de subida lenta a la temperatura de proceso. Este proceso es el que se utiliza habitualmente en el Grupo Energía Solar para la elaboración de los dispositivos fotovoltaicos (celdas solares y piranómetros) (ver, por ejemplo, Bolzi et al., 1997). Se utilizaron obleas de distintas procedencias y resistividades, y de cada una de ellas se cortaron muestras cuadradas de $2,5\text{cm}$ de lado. A una parte de las mismas se le evaporó Al de un espesor de $6\mu\text{m}$, para la codifusión con el P y así obtener estructuras n^+pp^+ . Al resto de las muestras se les realizó solamente la difusión de P, para obtener la estructura n^+p luego de realizar un decapado químico de una de las caras después de la difusión.

Tanto para el primer conjunto de experiencias como para el segundo, después de cada difusión se midió la resistencia de capa (R_c) en cada muestra, obteniéndose valores comprendidos entre 80 y $90\Omega/\square$. Asimismo, se realizaron mediciones de τ y V_{ca} de las celdas. Los resultados se muestran en la siguiente sección.

RESULTADOS

Los valores de τ y V_{ca} del primer conjunto de experiencias se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Rangos de τ y V_{ca} obtenidos en las distintas difusiones con rampas de temperatura rápida (RTP) y lenta (CTP).

Proceso	RTP		CTP	
	Rango de V_{ca} (mV)	Rango de τ (μs)	Rango de V_{ca} (mV)	Rango de τ (μs)
Difusión 1	400 - 420	3,8 - 6,2	400 - 490	3,2 - 8,9
Difusión 2	514 - 540	2 - 3	480 - 510	2 - 3,7

Los errores en la determinación de las constantes de decaimiento de V_{ca} rondan el 2%. Resulta, en cambio, difícil de estimar el error de τ_{efectivo} debido a la limitación en las tensiones de polarización que se pueden alcanzar con el equipo utilizado, no pudiendo garantizarse entonces el valor asintótico. En la Tabla 1 se observan bajos valores de τ_{efectivo} y de V_{ca} , posiblemente debido a que el Al de $1\mu\text{m}$ de espesor no logra formar un buen BSF. Debido a esto y teniendo en cuenta la experiencia de otros autores, se decidió evaporar en las muestras del segundo conjunto una capa más gruesa de Al.

En el segundo experimento se midió el τ a todas las muestras en distintas etapas. Se eligieron obleas Cz tipo *p* de seis procedencias y resistividades distintas (numeradas de 1 a 6Cz) y dos obleas Fz. Se elaboraron tres celdas de cada oblea y de cada estructura (n^+pp^+ y n^+p) anteriormente mencionada. Los resultados se muestran en la Tabla II y en la Figura 2 se observa el gráfico comparativo correspondiente.

Tabla II. Valores de V_{ca} y τ después de la difusión (el número corresponde a procedencias distintas).

Celda-Estructura	ρ de la base ($\Omega.cm$)	Rango de V_{ca} (mV)	Rango de τ (μs)
1Cz - n^+pp^+	6,8	500 - 524	32 - 34
2Cz - n^+pp^+	1,1	500 - 504	12 - 21
3Cz - n^+pp^+	20,8	508 - 540	21 - 29
4Cz - n^+pp^+	0,7	504 - 516	13 - 16
5Cz - n^+pp^+	7	512 - 528	58 - 88
6Cz - n^+pp^+	1	464 - 504	9,8
FZ - n^+pp^+	1,4	----	10
1Cz - n^+p	6,8	516 - 540	13 - 29
2Cz - n^+p	1,1	508	10
3Cz - n^+p	20,8	450 - 506	8,2 - 11,0
4Cz - n^+p	0,7	524 - 550	6,9 - 10,8
5Cz - n^+p	7	494 - 498	11,8 - 15,7
6Cz - n^+p	1	464 - 518	3,6 - 5,3
FZ - n^+p	1,4	574	10

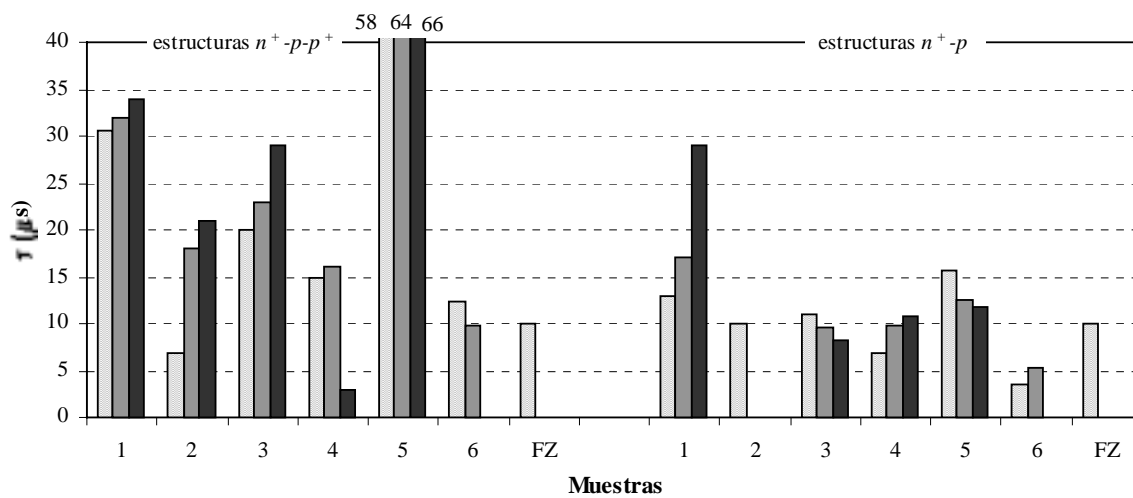


Figura 2: Tiempos de vida media efectiva de las celdas con distintas estructuras medido con OCVD modificado. El número de muestra corresponde a una procedencia distinta y cada tonalidad a una celda diferente dentro de cada tipo.

En la Figura 3 se muestran las V_{ca} de las celdas elaboradas. Dado que los dispositivos fueron medidos sin la grilla frontal y que el equipo con puntas de tungsteno no está preparado para ser usado junto con la base termostatizada, no fue posible realizar la medición a temperatura controlada. Las fluctuaciones de V_{ca} observadas como consecuencia de ello fueron de aproximadamente 10mV.

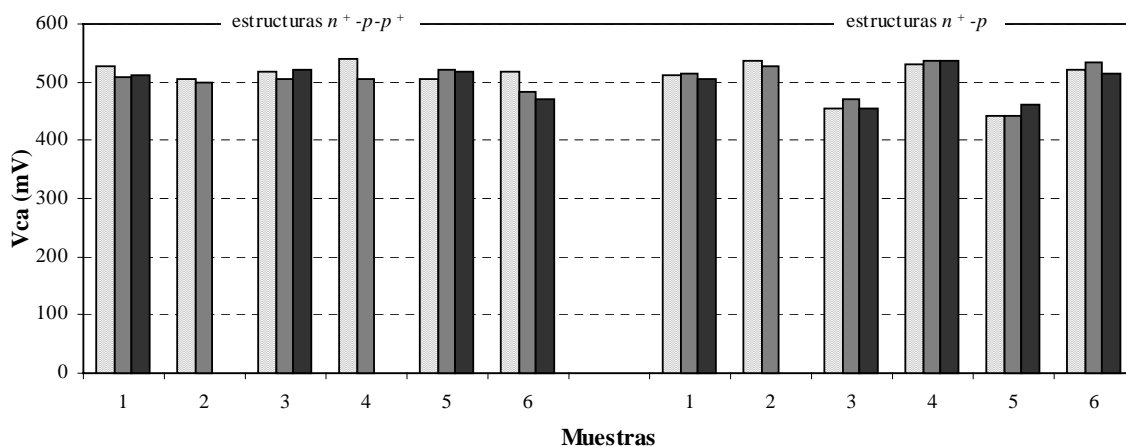


Figura 3. V_{ca} de las celdas con distintas estructuras y elaboradas sobre obleas de distintas procedencias y resistividades. El número de muestra corresponde a una procedencia distinta y cada tonalidad a una celda diferente dentro de cada tipo).

A algunas muestras con estructura n^+pp^+ se les eliminó la aleación Si-Al de la cara posterior mediante un ataque químico con H_2O_2 y HCl. Luego, para pasivar dicha cara, se realizó una oxidación seca en el horno a $800^\circ C$, dando lugar a una capa delgada de SiO_2 que reduce significativamente la velocidad de recombinación superficial. En cada una de estas etapas intermedias se realizó el seguimiento de τ y V_{ca} . En la Tabla III y Figura 4 se exhiben los resultados obtenidos.

Tabla III. V_{ca} y τ medido luego del ataque de la aleación Si-Al excedente y después de la pasivación de la superficie.

Celda	ρ ($\Omega.cm$)	Después de la difusión		Después del ataque al Si-Al		Después de la oxidación	
		V_{ca} (mV)	τ (μs)	V_{ca} (mV)	τ (μs)	V_{ca} (mV)	τ (μs)
1Cz	6,8	524	32	556	36,7	554	41
2Cz	1,1	504	18	520	5,2	528	10
3Cz	20,8	536	23	540	59	542	72
4Cz	0,7	504	16	526	16	554	20
5Cz	7	512	64	522	93	560	197
6Cz	1	504	9,8	506	9,9	566	15

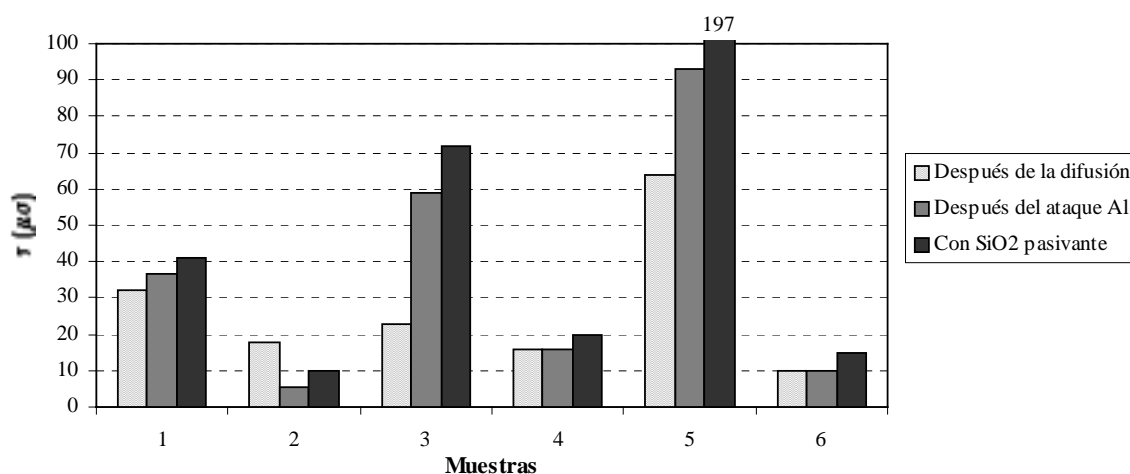


Figura 4: Valores del τ efectivo de las distintas celdas después de la difusión, después del ataque químico del Al excedente y luego de la pasivación de la cara posterior.

CONCLUSIONES

Los efectos de la difusión de Al sobre el funcionamiento de celdas solares y, en particular, sobre la vida media efectiva de los portadores minoritarios son relevantes. Sin embargo, no resulta totalmente claro si ello se debe al proceso de captura de impurezas y pasivación de defectos, a la formación del BSF- p^+ o a una combinación de ambos. La realización en el futuro de mediciones de respuesta espectral de los dispositivos aportará información al respecto. Se observó, además, que el espesor de Al evaporado y posteriormente difundido es importante para lograr un buen BSF, obteniéndose claramente mejores resultados con espesores de alrededor de $6 \mu m$ frente a los de $1 \mu m$.

El haber realizado estructuras n^+pp^+ y n^+p permite separar efectos asociados a la captura de impurezas producida con la difusión simultánea de P y Al, de los efectos solamente producidos por el P. En la Figura 2 se observa que el τ medido en las estructuras n^+pp^+ es mayor que en las otras estructuras debido a la presencia de la capa p^+ . De la V_{ca} solamente se observa en la Figura 3 que son más uniformes los valores para las celdas con estructuras n^+pp^+ que para las otras. De todas formas, la dispersión observada en muestras del mismo origen y con el mismo proceso, juntamente con una correlación no muy clara entre los valores obtenidos para τ y V_{ca} , indica que se deben realizar nuevas experiencias para alcanzar una conclusión más contundente. Asimismo, es necesario completar la elaboración de las celdas (depositar los contactos frontal y posterior) y medir la curva tensión-corriente con control de temperatura.

Las muestras en las que se atacó la aleación Si-Al fueron sometidas a tratamiento térmico en ambiente de O_2 con el fin de pasivar la cara posterior. La medición de τ correspondiente mostró que los tiempos de vida efectiva obtenidos después de la pasivación fueron mayores que en los pasos anteriores (después de la difusión y después del ataque), sugiriendo que efectivamente se logró reducir la recombinación en la superficie posterior.

Resumiendo, la difusión de Al parece ser la más importante en el procesado de las obleas por el aumento de τ que trae aparejada. Más aún, se obtienen valores semejantes de tiempo de vida tras la difusión de Al en obleas sometidas a diferentes procesos. El *gettering* con Al y P es más eficaz que el producido por el P solamente.

REFERENCIAS

- Basore P.A., Gee J.M., Buck M.E., Schubert W.K y Ruby D.S. (1994), Simplified high-efficiency silicon cell processing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34**, 91.
- Bolzi C.G., Merino L.M., Tamasi M.J.L., Plá J.C., Durán J.C., Bruno C.J., Godfrin E.M., Lamagna A., Barrera M.P. y Quintero L.B. (1997), Elaboración y caracterización de celdas y paneles solares de silicio cristalino para su ensayo en el satélite SAC-A. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **1**, Nro. 2, 1.
- Bruno C.J., M.G. Martínez Bogado, J.C. Plá and J.C. Durán (1999), Determination of minority carrier lifetime in solar cells: a novel biased OCVD technique. *Physica Status Solidi (a)* **174**, 231.
- Clugstone D. y Basore P. (1997). PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. *26th Photovoltaic Specialist Conference , Anaheim, California, 207.*
- Cuevas A. (1992), Fabrication process of deep-solar cells. *Proc.6th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Nueva Delhi, India, 267.*
- Durán J.C., Bolzi C.G., Godfrin E.M., Plá J.C., Merino L.M., Bruno C.J. y Tamasi M.J.L., (1998). Fabricación de solarímetros de bajo costo en la Argentina: algunas propuestas teóricas y primeras experiencias. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* **2**, Nro. 2, 05.9.
- Gee J.M., Bode M. y Silva B. (1997), Boron doped back surface field using an aluminum-alloy process. *26th Photovoltaic Specialist Conference , Anaheim, California, 257.*
- Hartiti B., Slaiui A., Muller J. y Siffert P. (1993), Large diffusion length enhancement in silicon by rapid thermal codiffusion of phosphorus and aluminum. *Appl. Phys. Lett* **63**, 1249.
- Lederhandler R. and Giacoletto L.J., *Proc. IRE*, **43**, 477 (1955).
- Luque A., Moehlecke A., Lagos R. y del Cañizo C. (1996), Segregation Model for Si Gettering by Al. *Physica Status Solidi (a)* **155**, 43.
- Narasimha S. y Rohatgi A. (1997), Optimized Al back surface field techniques for silicon solar cells. *26th Photovoltaic Specialist Conference , Anaheim, California, 63.*
- Tamasi M.J.L., Plá J.C., Bolzi C.G., Martínez Bogado M.G., Venier G.L. y Durán J.C. (1998), Comparison of different simple fabrication processes for high efficiency silicon solar cells. *Proc. Second World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Viena, Austria, 1874.*

ABSTRACT

The diffusion processes used for the fabrication of photovoltaic devices can promote gettering mechanisms. The diffusion of P from a POCl₃ liquid source, as *n*-type dopant, and of Al from an evaporated layer, as *p*-type dopant, should be mentioned within the most usual techniques. In order to evaluate the gettering effect associated with these techniques, simultaneous diffusion of P and Al and single diffusion of P were performed to obtain *n*⁺*pp*⁺ and *n*⁺*p* structures, respectively. The effective minority carriers lifetime of the crystalline silicon wafers was measured in different steps of the processes, by means of a modified open circuit voltage decay (OCVD) method. These results are used to evaluate the gettering mechanism and its consequences on the electrical characteristics of the cells. Some theoretical simulations regarding the influence of the rear surface recombination velocity on the effective lifetime are also presented.