

**TEMPERATURE EFFECT ON PHOSPHOROUS EMITTERS MANUFACTURE
PROCESS FOR HIGHLY-EFFICIENT SOLAR CELLS****EFECTO DE LA TEMPERATURA DE PROCESO EN LA FABRICACION DE
EMISORES DE FOSFORO PARA CELULAS SOLARES DE ALTA EFICIENCIA**

Ph.D. Ivaldo Torres Chavéz¹, Ph.D. Pablo Ortega², Ph.D. Oscar Eduardo Gualdron G.³

¹Grupo de Investigación LOGOS, Departamento de EEST

Facultad de Ingenierías y Arquitectura Universidad de Pamplona,

E-mail: ivaldo.torres@unipamplona.edu.co

²Departament d'Enginyeria Electrònica, Universitat Politècnica de Catalunya

Gran Capità s/n, Mòdul C4, 08034 Barcelona, Spain.

³IIDTA, Vicerectoria de Investigaciones, Universidad de Pamplona

E-mail: oscar.gualdron@unipamplona.edu.co

Abstract: This paper deals with the temperature process effect in the manufacture of phosphorus emitters using the technique of a solid source (Planar Dopant Sources) in a furnace of three zones of temperature with a quartz tube and the constant flow of nitrogen (N_2). For the manufacture of phosphorus emitters with crystalline silicon wafers (c-Si) type-p was used with 300 μm thick polish on both sides and crystallographic orientation $\langle 100 \rangle$. For the characterization of emitters and to take the sheet resistance value (R_{sh}) a four-point technique and noninvasive method called Quasy-steady-state photoconductance (QSS-PC) was used with the equipment to measure the lifetime effective curves (τ_{eff}). With theoretical model of effective lifetime measurement for fitting-curves applied to the above data, the reverse saturation current density (J_{oc}) was extracted. Also, the program was used to simulate solar cell efficiency PC1D and the estimated value of the Voc device with a Sun light intensity.

Resumen: En este trabajo se habla del efecto de la temperatura de proceso en la fabricación de emisores de fósforo usando la técnica de fuente sólida (Planar Dopant Sources) en un horno con tubo de cuarzo de tres zonas de temperatura y flujo constante de Nitrógeno (N_2). Para la fabricación de los emisores de fósforo se utilizaron obleas de silicio cristalino (c-Si) tipo p con 300 μm de grosor pulida por ambas caras, con orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Para la caracterización de los emisores y obtener la resistencia de cuadro (R_{sh}) se empleó la técnica de medida a cuatro puntas y el método no invasivo denominado Quasy-steady-state photoconductance (QSS-PC) empleando el equipo Sinton Consulting para medir las curvas de tiempo de vida efectiva (t_{eff}). Con el modelo teórico de tiempos de vida efectiva se ajustaron las curvas y se extrajo el valor de la densidad de corriente de saturación inversa (J_{oc}). También se utilizó el programa de simulación de células solares de alta eficiencia PC1D y se estimó el valor de V_{oc} del dispositivo con una intensidad lumínica de un Sol empleando los valores obtenidos de los emisores fabricados.

Keywords: Diffusion process, Effective Lifetime, Reverse saturation current density, Passivation, Sheet resistances, Phosphorous glass, Phosphorous emitters.

1. INTRODUCCION

El efecto fotovoltaico permite transformar en energía eléctrica la radiación emitida por el sol a través de la célula solar. Esta energía es limpia y no produce emisiones de efecto invernadero por lo que no afecta el cambio climático y por lo tanto el calentamiento global de la Tierra [1].

Las células solares están conformadas por una base (substrato) que puede ser de Silicio (Si), Arseniuro de galio (Ag), Germanio (Ge), etc. Siendo las de silicio cristalino (c-Si) las más construidas, debido al bajo costo de adquisición del material [2].

Básicamente una célula solar es una unión *pn*, en donde la región del emisor juega un papel muy importante en el comportamiento del dispositivo. Éste se puede fabricar por diversos métodos, como lo es la difusión de impurezas (fósforo, boro, etc) a altas temperaturas (> 800 °C) y el depósito de material amorfo [2].

Tradicionalmente los emisores de fósforo han presentado mayor eficiencia al compararlos con los de boro, consiguiendo eficiencias muy altas, de hecho el record mundial de eficiencia (24%) lo obtuvo Martín Green en el año 1994 con la célula PERL (Pasivated Emmitter and Rear Locally Diffused) con un emisor de fósforo empleando una estructura de fabricación muy compleja, ver figura 1 [3].

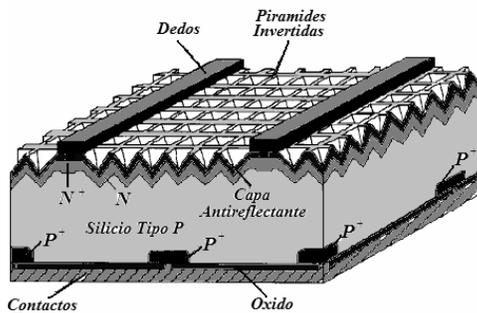


Fig. 1: Célula Pasivated Emmitter and Rear Locally Diffused (PERL) [3].

El silicio cristalino (c-Si) es un semiconductor de Gap indirecto, ocasionando que la absorción de la luz ocurra en toda la base de la juntura y los portadores generados tengan que difundirse hasta la unión *pn*. De esto, para que las células solares de c-Si alcancen altas eficiencias, necesitan tiempos de vida elevados de los portadores minoritarios.

El emisor es la región con alto dopaje que forma la unión *pn* y es aquí donde más recombinaciones ocurren. De esto la importancia de controlar el perfil de dopado de impurezas para crear emisores con características ideales. Permitiendo el paso de portadores minoritarios a través de todo su volumen, los que contienen gran cantidad de impurezas no serán lo suficientemente transparente a los minoritarios, lo que empeora la calidad de la celda solar [4].

Dentro de las características que se tienen en cuenta para medir la calidad de los emisores están: el tiempo de vida de los portadores minoritarios (t). Longitud de difusión, tal y como se muestra Ec. 1.

$$L = (D_p \times t)^{1/2} \quad (1)$$

Donde D_p es el coeficiente de difusión de los portadores y se define como el mecanismo que introduce impurezas a elevadas temperaturas: Difundiéndose el contaminante dentro del semiconductor de la zona mayor a la de menor concentración [5].

La forma de definir el perfil de difusión es de acuerdo a la técnica que se emplea en la fabricación, (Fuente líquida o Fuente sólida). La técnica de fuente líquida es basada en el componente llamado phosphorus oxide trichloride (POCl_3). Al cual se le hace una predeposición, donde la cantidad de fósforo que se introduce es controlada mediante mezcla de gases en un horno.

El método de fuente sólida (Planar Dopant Sources) utiliza obleas inertes recubiertas con un componente llamado ultraphosphate ($\text{CeP}_5\text{O}_{14}$). Este elemento se activa al ser sometido a la alta temperatura, descomponiéndose en un vapor de fósforo (P_2O_5) que envuelve las obleas dópantes. En la figura 2 se puede ver un esquema del concepto de difusión utilizando la técnica de fuente sólida.

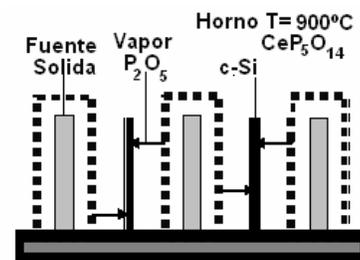
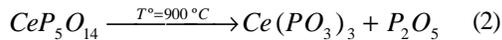


Fig. 2: Concepto de difusión utilizando fuente sólida: Descomposición del componente $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ en vapor de P_2O_5

Para activar el componente de difusión inerte en las obleas dópantes, es necesario someterlas a un proceso previo de activación a una temperatura de 900 °C. Para crear una micro atmósfera que envuelva las obleas dópantes con vapor de P_2O_5 . En la ecuación 2 se puede ver la reacción que ocurre cuando las obleas dópantes son sometidas al proceso de activación dentro del horno.



El funcionamiento de este proceso consiste en partir de una fuente infinita de la cual la concentración superficial se mantiene constante. En la ecuación 3 se puede ver la forma complementaria que toma el perfil de difusión después de la activación del dopante $C(x)$ [6].

$$C(x) = C_s \exp\left[-\frac{X}{2\sqrt{(D_p t)}}\right] \quad (3)$$

Donde D_p es el coeficiente de difusión que depende de la temperatura (T°) y de la movilidad de los portadores. C_s es la solubilidad del fósforo en el silicio la cual es de $2 \cdot 10^{20}$ a una temperatura de difusión ($T^{\circ}d_{iff}$) cercana a los 800° C.

En este trabajo se estudia el efecto de temperatura de proceso en la fabricación de emisores de fósforo utilizando la técnica de fuente sólida. En la sección 2 se explica el proceso de fabricación de las muestras, así como la teoría utilizada para la caracterización de las muestras con la técnica de medida a cuatro puntas, el método de QSS-PC. En la sección 3 se presentan los resultados obtenidos con las medidas de la resistencia de cuadro (R_{sh}) y la caracterización con el equipo Sinton para medir el tiempo de vida efectivo (t_{eff}) de los emisores y extraer los valores de la densidad de corriente de saturación inversa (J_{oe}).

2. PROCESO EXPERIMENTAL Y TEORIA

Para la etapa experimental se fabricaron tres emisores de fósforo utilizando la técnica de fuente sólida (Planar Dopant Sources) en un horno con tubo de cuarzo de tres zonas de temperatura y flujo constante de nitrógeno (N_2), para limpiar las impurezas desprendidas por el cuarzo a la alta temperatura.

El sustrato utilizado es de silicio monocristalino (c-Si) tipo p con un grosor de 300 μm pulida por ambas caras, con una resistividad de 0,95 Ωcm y una orientación cristalográfica de $\langle 100 \rangle$.

Las temperaturas empleadas en el proceso de difusión son de 835°, 860° y 885 °C respectivamente durante un tiempo de 20 minutos. Antes de introducir las obleas de c-Si en el horno, se realiza un paso de limpieza previa de la superficie para eliminar las contaminaciones orgánicas e inorgánicas de los sustratos utilizando la técnica de RCA [7]. En la tabla 1 se puede ver las proporciones de los componentes que constituyen los dos pasos realizados en la limpieza de RCA.

Tabla 1. Proporciones de los componentes para la limpieza previa de la oblea de c-Si con lavado RCA 1 y RCA 2

RCA 1	Compuesto Químico	NH ₄ OH	H ₂ O ₂	H ₂ O
	Partes por Volumen	1	1	5
RCA 2	Compuesto Químico	HCL	H ₂ O ₂	H ₂ O
	Partes por Volumen	1	1	5

Para obtener una difusión homogénea en las tres muestras se realizó el paso previo de reestabilización de las obleas dópantes a una temperatura de 900 °C durante una hora. El vidrio de fósforo que se crea después de la difusión y recubre la superficie de la oblea de c-Si es retirado con una solución de ácido fluorhídrico (HF) diluido al 5%.

Para la caracterización de emisores se emplearon dos métodos: La prueba a cuatro puntas para la obtención de la resistencia de cuadro (*Sheet resistance*). El método no invasivo denominado QSS-PC (*Quasy-steady-state photoconductance*) que permite medir el tiempo de vida en la oblea en función del nivel de excesos de portadores, y así determinar la densidad de corriente de saturación inversa (J_{oe}), utilizando un equipo llamado Sinton Consulting.

El equipo Sinton, básicamente lo que hace, es variar el nivel de inyección a través de la generación de un pulso luminoso (Flash), el cual decae lentamente. Para conseguir un barrido en las zonas de alta hasta baja inyección, éste cuenta con una

serie de filtros que permiten variar el rango de excesos de 10^{12} hasta 10^{17} cm^{-3} [8]. En la ecuación 4 se puede ver el modelo de ajuste para las curvas de tiempos de vida efectiva (τ_{eff}) medido por el equipo Sinton para la caracterización de los emisores [8,9].

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}(\Delta n)} + \frac{2 \times J_{oe}}{q \times n_i^2} \times (N_A + \Delta n) \quad (4)$$

Donde τ_{eff} es el tiempo de vida efectivo, τ_{bulk} es el tiempo de recombinación en volumen, J_{oe} es la densidad de corriente de saturación inversa, q es la carga del electrón, n_i^2 es la concentración intrínseca del material, N_A la concentración de aceptores y Δn es el nivel de inyección.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 3 se puede ver los valores correspondientes a la resistencia de cuadro (R_{sh}) de los emisores en función de la temperatura de proceso obtenida con la técnica de medida a cuatro puntas, antes y después de retirar el vidrio de fósforo.

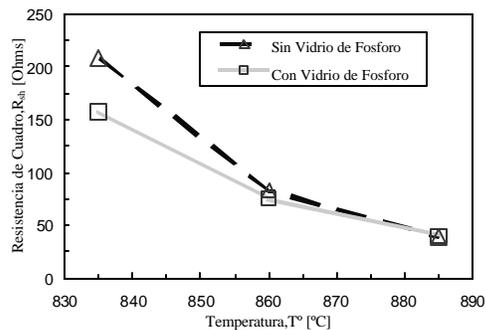


Fig. 3: Variación de R_{sh} vs T° de proceso con y sin vidrio de fósforo.

En la figura 3 se puede ver que la temperatura afecta la profundidad del perfil de difusión. Entre mayor sea la temperatura de proceso mayor será la profundidad de difusión de las impurezas de fósforo en el sustrato y a su vez disminuyendo el valor de R_{sh} . También se puede ver el efecto dopante que ocasiona el vidrio de fósforo en la superficie de la oblea, afectando en mayor escala el valor de la R_{sh} para los emisores poco profundos difundidos a bajas temperaturas (835 °C) que en los emisores fabricados a altas temperaturas (885 °C). Para el caso del emisor difundido a 835 °C, la R_{sh} es de 150 O/sh con vidrio de fósforo pasando a 208 O/sh cuando es retirado éste, mientras que, para el emisor de 885 °C la variación de este parámetro es

mínima, pasando de 40 O/sh con vidrio de fósforo a 39 O/sh cuando es retirado.

En la figura 4 se puede ver las curvas medidas con el equipo de Sinton de los tiempos de vida para las tres muestras con vidrio de fósforo residente en el sustrato después de terminar la difusión. Las curvas fueron ajustadas con el modelo teórico de tiempo de vida efectivo, prediciendo el comportamiento del emisor.

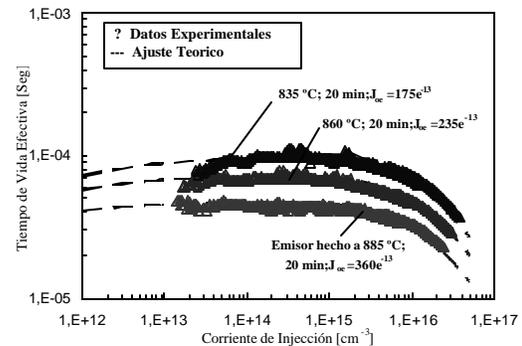


Fig. 4: Curvas de tiempos de vida efectiva para tres emisores con vidrio de fósforo fabricados a diferentes temperaturas.

En la figura 4 se puede ver que a medida es incrementada la temperatura en el proceso de fabricación, la J_{oe} aumenta su valor, empeorando la calidad del emisor. Esto se ve reflejado en la disminución de τ_{eff} a causa de las recombinaciones de los portadores colectados por efecto del dopado y de la profundidad del mismo.

En la figura 5 se presentan las curvas hechas con el equipo Sinton de los tres emisores sin vidrio de fósforo, ajustadas con el modelo teórico de τ_{eff} .

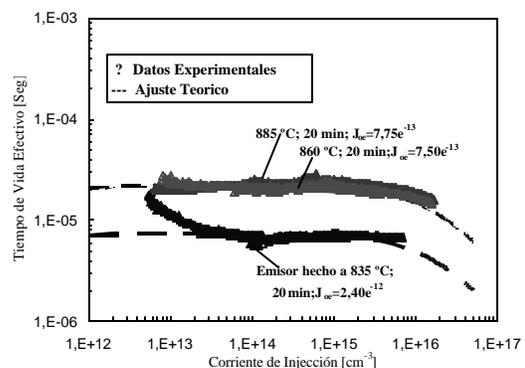


Fig. 5: Curvas de tiempos de vida efectiva para tres emisores sin vidrio de fósforo fabricados a diferentes temperaturas.

En la figura 5 al igual que en la figura 4 se puede ver que la J_{oe} aumenta con la temperatura de proceso, y la t_{eff} disminuye con la misma. El efecto dopante pasivador en la superficie a causa del vidrio de fósforo desaparece cuando éste es retirado y los valores de la t_{eff} siguen disminuyendo.

En la figura 6 se puede ver la comparación de los valores de la J_{oe} extraídos del modelo de ajuste de t_{eff} en función de la temperatura de proceso, antes y después de retirar el vidrio de fósforo para las tres muestras.

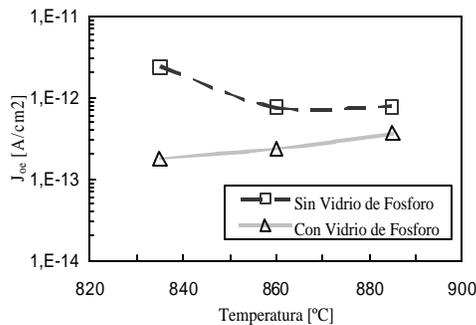


Fig. 6: Degradación de la J_{oe} en función de la temperatura de proceso y del vidrio de fósforo.

En la figura 6 se muestra el efecto de la temperatura de proceso y de la capa de vidrio de fósforo con la J_{oe} . Ésta aumenta de forma creciente con la temperatura de proceso, cuando mantiene el vidrio de fósforo. No obstante, para las muestras sin vidrio de fósforo se puede ver que la relación creciente se mantiene para los emisores difundidos a 860° y 885°C, y el valor de J_{oe} aumenta con la temperatura, más aun cuando es retirado el vidrio de fósforo.

El efecto dopante de la capa de vidrio influye en mayor medida para el emisor difundido a la temperatura de 835 °C debido a que los emisores con mayor R_{sh} presentan los perfiles de dopado más estrechos y con menor dopado en la superficie, contrario a lo que ocurre con los emisores pocos profundos, ocasionando que la J_{oe} aumente su valor en un orden de magnitud por encima de los demás.

En la tabla 2 se puede ver un resumen de los valores obtenidos en las medidas de R_{sh} y de la J_{oe} a diferentes temperaturas de proceso. También se muestran los valores de voltaje a circuito abierto (V_{oc}) generados por las simulaciones hechas con el programa PC1D versión 4.0 utilizando los valores de

R_{sh} y de J_{oe} para fabricar células solares de alto rendimiento con una incidencia lumínica de un Sol.

Tabla 2: Resumen de los valores obtenidos en las medidas de R_{sh} y J_{oe} . Y en la simulación hecha con PC1D del V_{oc} a la intensidad de 1 Sol.

Temperatura	835°	860°	885°	°C
R_{sh} (Sin Vidrio)	208	83.5	39.3	O/sq
R_{sh} (Con Vidrio)	157	75	39.2	O/sq
J_{oe} (Con Vidrio)	1,75E ⁻¹³	2,35E ⁻¹³	3,60E ⁻¹³	A/cm ²
J_{oe} (Sin Vidrio)	2,40E ⁻¹²	7,50E ⁻¹³	7,75E ⁻¹³	A/cm ²
V_{oc}	642	633	621	mV
Intensidad	1	1	1	SOL

4. CONCLUSIONES

La temperatura de proceso en la fabricación de los emisores empleando la técnica de fuente sólida, afecta la calidad de los mismos, decrementando el valor de R_{sh} de t_{eff} y aumentando el valor de la J_{oe} .

El efecto del vidrio dopante residente en la superficie de la oblea de c-Si después de la fabricación de los emisores de fósforo es pasivante afectando los valores de R_{sh} , t_{eff} y J_{oe} , el cual desaparece una vez es removido éste, y es más evidente para el emisor difundido a la temperatura de 835°C aumentando el valor de la J_{oe} en un orden de magnitud por encima de los demás.

AGRADEMIENTOS

El autor I. Torres agradece al grupo de Micro and Nanotechnology (MNT) de la Universidad Politécnica de Cataluña por permitir el uso de las instalaciones de sala blanca y en especial al Dr Pablo Ortega de la UPC de España por el trabajo en el horno de difusión.

REFERENCIAS

- [1]. W. Sandtner, Energía Solar, European SolarPrize Winner, Congreso de Energías, Madrid España, 2006.
- [2]. M. A. Green, J. Zhao, A. Wang and S. R. Wenham, Very high efficiency silicon solar cells-science and technology, IEEE Electron Device, 1999.
- [3]. J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt and M. A. Green, 24% Efficient silicon solar cells with

- double layer antireflection coatings and reduced resistance loss, *Applied Physics Letter*, 1995.
- [4]. M.J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, J.H. Bultman. Surface Recombination Velocity of Phosphorous-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide. *Journal Applied Physics*, 2001.
- [5]. P.J. Cousins, J. E. Cotter. The Influence of Diffusion-Induced Dislocations on High Efficiency Silicon Solar Cells. *IEEE Trans. On Electron Devices*, 2006.
- [6]. R. R. King, R.A. Sinton, R.M. Swanson. Studies of Diffused Phosphorous Emitters: Saturation Current, Surface Recombination Velocity, and Quantum Efficiency. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1990.
- [7]. M. Vetter, Y. Touati, I. Martin, R. Ferré, R. Alcubilla, I. Torres, J. Alonso, M.A. Vazquez, Characterization of Industrial p-type CZ Silicon Wafers Passivated with a-SiC_xH Films, *IEEE, Electronic Device*, 2005.
- [8]. R. A. Sinton, A. Cuevas, Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data, *Applied Physics Letter*, 1996.
- [9]. R. Richard, R. King, Studies of Diffused Boron Emitters: Saturation Current, Bangap Narrowing, and Surface Recombination Velocity, *IEEE Trans. On Electron Devices*, 1991.