

# ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE JUNTURAS PARA CELDAS SOLARES DE SILICIO CRISTALINO

M.G. MARTÍNEZ BOGADO, M.J.L. TAMASI, H. DE CICCIO, C.G. BOLZI,  
J.C. PLÁ, G.L. VENIER, C.J. BRUNO, E.M. GODFRIN y J.C. DURÁN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
DEPARTAMENTO FUENTES RENOVABLES Y USO RACIONAL DE LA ENERGÍA  
AVDA. LIBERTADOR 8250 - 1429 BUENOS AIRES  
*E-mail: duran@cnea.edu.ar*

Se realizaron numerosas experiencias de elaboración de la juntura  $n^+p$  sobre obleas de silicio monocristalino tipo  $p$ , mediante la difusión de fósforo en horno a alta temperatura a partir de una fuente líquida de  $POCl_3$ . La técnica utilizada consta de dos pasos: una predeposición a aproximadamente 850 C, con burbujeo de  $N_2$  seco a través de dicha fuente, seguida de una redistribución ("drive-in") posterior a 1050 C. La caracterización de las obleas difundidas se realizó mediante la medición de la resistencia de capa del emisor  $n^+$ , utilizando la técnica de cuatro puntas. En algunas muestras, se determinó el perfil de concentración de fósforo mediante una técnica basada en la oxidación anódica de la superficie. Se presentan los valores de resistencia de capa obtenidos en función del tiempo de burbujeo a través de la fuente líquida y se analiza la repetibilidad del proceso utilizado.

Several experiences of building up  $n^+p$  junctions were carried out on  $p$ -type monocrystalline silicon wafers, by means of diffusion of phosphorous in a high temperature furnace, from a  $POCl_3$  liquid source. The technique used involves two steps: a predeposition at about 850 C, with dry  $N_2$  bubbling through that source, followed by a drive-in at 1050 C. The diffused wafers were characterized by measuring their  $n^+$  emitter sheet resistance, using the four point probe technique. In some wafers, the concentration profile of  $P$  was determined through a technique based on anodic oxidation of the surface. Values of sheet resistance for several bubbling times are shown, and the repetitiveness of the process is discussed.

## Introducción

Las celdas solares convencionales de silicio monocristalino tienen, típicamente, una estructura  $n^+pp^+$ . El dopaje y la profundidad del emisor frontal influyen en forma importante sobre el funcionamiento de la celda.<sup>1,2</sup> En particular, determinan parcialmente la respuesta espectral y la resistencia serie - consecuentemente las pérdidas óhmicas - del dispositivo.

La elaboración de las junturas puede realizarse por difusión en horno o implantación iónica. En el caso de la difusión existen tres tipos de fuentes: gaseosa, sólida y líquida. En esta última, un gas ( $O_2$  ó  $N_2$ ) burbujea a través del líquido, el cual es transportado en

forma de vapor a la superficie de la muestra.<sup>3</sup>

Se realizaron experiencias sistemáticas de difusión de fósforo, a partir de una fuente líquida de  $POCl_3$ , para la elaboración de la juntura frontal  $pn^+$ . Las mismas estuvieron orientadas a analizar la repetibilidad y homogeneidad de las junturas obtenidas, así como a verificar la correlación entre alguno de los parámetros del proceso (en particular, el tiempo de burbujeo a través de la fuente) y la resistencia de capa de la zona  $n^+$  elaborada.

## Puesta a punto del horno

Se utilizó un horno eléctrico marca Thermco de cuatro tubos abiertos de cuarzo, dos de los cuales han sido utilizados para

los procesos de predeposición y redistribución (“drive-in”). El horno está dividido en tres zonas, en cada de las cuales se regula la temperatura con potenciómetros. Este horno, de 23 kVA, trabaja en un rango de temperatura de 400-1300 C. El diámetro de los tubos es de 13,5 cm, son independientes entre sí y cada uno posee: conexión independiente para los gases y controlador programable que permite realizar los procesos en forma automática (control de temperatura, flujo de los gases, apertura y cierre de válvulas, tiempos de predeposición y “drive-in”).

Se realizó la calibración de temperatura de las dos bocas a utilizar y, dada la importancia de la uniformidad de la temperatura en la zona de la nave a fin de que la capa de dopaje sea en todas las obleas aproximadamente igual, se verificó el perfil de temperatura de cada boca, observándose diferencias menores a  $\pm 0,5$  C en la zona de la nave.

### Elaboración de la juntura

Existen diversas técnicas de difusión a partir de fuente líquida: fuente limitada, fuente constante y en dos pasos.<sup>3</sup> La difusión en dos pasos es una de las técnicas más empleadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Se inicia con una predeposición que consiste en una difusión de fuente dopante constante por un período relativamente corto. A continuación, la muestra de Si es sometida a un recocido a alta temperatura (redistribución o “drive-in”) en ambiente inerte u oxidante durante un tiempo apropiado.

Se utilizan básicamente dos tipos de procesos de difusión en dos pasos para la elaboración de celdas solares de silicio cristalino<sup>4,5</sup>, uno con “drive-in” en ambiente inerte de  $N_2$  y el otro en ambiente de  $O_2$ . En el presente trabajo se utilizó el proceso propuesto por A. Cuevas.<sup>4</sup>

Las obleas de Si monocristalino utilizadas son de tipo *p*, dopadas con boro, cortadas de un lingote crecido mediante la técnica Czochralski en la División Energía Solar de la CNEA, con resistividades de 5-10  $\Omega cm$ , espesores entre 300 y 400  $\mu m$ . Las muestras (cua-

dradas de 2,5 cm de lado) son sometidas antes de la difusión a una rigurosa limpieza basada en solventes, pulido químico mediante una solución de ácidos y limpieza MOS (empleada en la elaboración de dispositivos metal-óxido-semiconductor).<sup>6</sup>

Las dos etapas del proceso de difusión están precedidas por una saturación del horno con el dopante, imprescindible para lograr homogeneidad y repetibilidad en los resultados.

La primer etapa (predeposición) consta de tres pasos. El primero de ellos, cuya duración se varió entre 2 y 20 min, se realiza a 864 C, con la fuente de  $POCl_3$  a una temperatura de 24-26 C y los siguientes flujos de gases: 7 l/min de  $N_2$ , 0,4 l/min de  $O_2$  y 100  $cm^3/min$  de  $N_2$  burbujeando a través de la fuente, lo que representa una concentración de  $\sim 0,05\%$  de  $POCl_3$ . Los dos pasos siguientes consisten en 10 min con un flujo de 5 l/min de  $O_2$  y, finalmente, 10 min con 7 l/min de  $N_2$ , ambos sin el aporte adicional de dopante.

La predeposición genera una capa de fósforo silicato, que cumple la doble función de ser fuente de dopante para la etapa de redistribución y pasivar la superficie mediante la formación de una capa delgada de  $SiO_2$ .

Por último, la redistribución del P se realiza mediante un recocido, durante 1 ó 3 hs según la profundidad de juntura que se quiera alcanzar, a una temperatura de 1050 C y con un flujo de 7 l/min de  $N_2$ .

La elaboración de la juntura mediante un proceso de difusión genera una zona de resistividad no homogénea. Para caracterizar la misma se introduce el concepto de resistencia de capa  $R_c$  definida por la siguiente expresión<sup>3</sup>:

$$R_c = \left[ \frac{\pi}{\ln 2} \right] \times \frac{V}{I},$$

donde *V* e *I* son la tensión y la corriente medidas utilizando cuatro puntas alineadas equiespaciadas. La resistencia de capa se mide en diversas zonas de la oblea, antes y después de la predeposición, y después del “drive-in”.

## Determinación del perfil de concentración

Para determinar el perfil de concentración de impurezas en semiconductores, existen tres técnicas: pulido mecánico, ataque químico y oxidación anódica seguida de la remoción del óxido.<sup>3,7</sup> Para obtener el perfil de concentración de  $P$  difundido se utilizó la última de ellas, que consiste en la repetición sucesiva de los siguientes pasos: oxidación del  $Si$ , remoción del óxido por ataque químico y medición de la resistencia de capa.

La medición del perfil se realizó en una oblea de  $Si$  monocristalino con resistividad de base de  $10 \Omega cm$ , sometida previamente a una predeposición de 10 min y "drive-in" de 1h. La oxidación se desarrolló en una cuba electrolítica, conectando la muestra al ánodo y haciendo circular una corriente constante entre los electrodos. De esta forma el espesor de óxido formado es directamente proporcional a la tensión neta aplicada.<sup>7</sup> El electrolito utilizado consiste en una solución de etilenglicol, al 0,04N de  $KNO_3$ , 2,5% de  $H_2O$  en volumen y 1,5g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  por litro (pasivador de iones  $F^-$  provenientes del ataque químico).

Después de cada anodización se procedió a la remoción del óxido con  $HF$  y posterior medición de la resistencia de capa, relacionada con la resistividad diferencial  $\rho_d(x)$  por la siguiente ecuación<sup>8</sup>:

$$\rho_d(x) = \left[ \frac{d(1/R_c(x))}{dx} \right]^{-1},$$

la que a su vez permite obtener la concentración del dopante en función de la profundidad  $x$ .<sup>8</sup>

## Resultados y conclusiones

Se realizaron 60 experiencias de predeposición con diversos tiempos de burbujeo, entre 2 y 20 min. Ello permitió determinar la importancia de la saturación del horno con  $P$  a fin de lograr una buena repetibilidad y homogeneidad en las características de la zona  $n^+$ , y hallar la correlación entre el tiempo de burbujeo y la resistencia de capa alcanzada. Para garantizar una saturación apropiada del horno,

es conveniente un uso frecuente del mismo. En caso de que esto no sea posible o si se realiza una limpieza a temperatura superior a la de operación sin aporte de dopante, es imprescindible saturar el horno antes de difundir. Para una concentración del 0,05% de  $POCl_3$  se requiere un tiempo no menor a 2 horas.

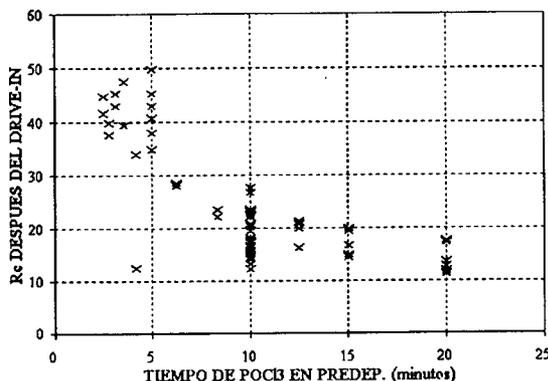


Figura 1: Variación de la  $R_c$  medida después del "drive-in" con el tiempo de burbujeo a través de la fuente de  $POCl_3$ .

La Fig. 1 muestra la variación de  $R_c$  después del "drive-in", en función del tiempo de burbujeo. Por su parte, en la Fig. 2 se observa la  $R_c$  después del "drive-in" de 3 hs, en función de la  $R_c$  después de la predeposición. La buena correlación observada en ambas figuras permite definir a priori el tiempo requerido para obtener una característica determinada del dispositivo. La influencia de la resistencia de capa sobre el funcionamiento de una celda solar puede observarse en Refs. 1 y 2.

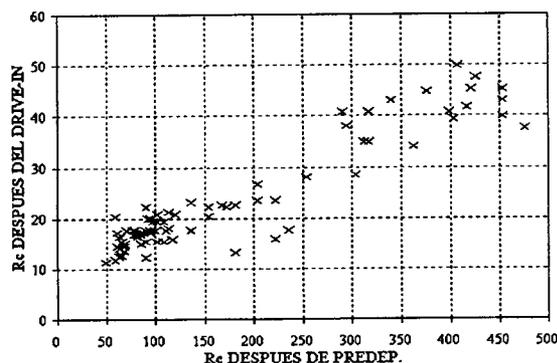


Figura 2: Correlación existente entre la  $R_c$  antes y después del "drive-in".

Se observa que el perfil de concentración de  $P$  obtenido (Fig. 3) difiere de un perfil gaussiano en las zonas cercanas a la superficie y a la

juntura. A aproximadamente  $0,2\mu\text{m}$  de la superficie, la curva muestra el conocido "kink"<sup>9</sup> o cambio de pendiente característico de los perfiles de  $P$ . En la zona de bajo dopaje, la discrepancia posiblemente se deba a errores experimentales asociados con valores de resistencia de capa altos de la región cercana a la juntura, con concentraciones similares de  $P$  y  $B$ . La profundidad de juntura hallada (para un "drive-in" de 1h) resultó de  $1,1\pm 0,1\mu\text{m}$ , valor similar a los obtenidos en otros trabajos con parámetros de proceso parecidos.<sup>4</sup>

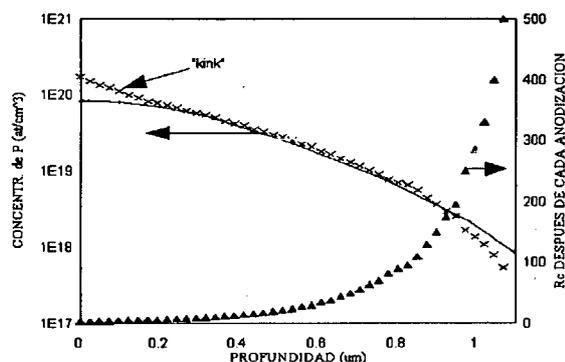


Figura 3: Perfil de concentración de  $P$  en función de la profundidad ( $\times$ ), comparado con un perfil gaussiano ( $-$ ). Se muestra, además, la variación de la  $R_c$  medida en los sucesivos pasos del proceso de oxidación anódica.

### Agradecimientos

Los autores agradecen muy especialmente a A. Cuevas por los importantes comentarios y sugerencias realizados durante el desarrollo del trabajo. Asimismo, agradecen a H. Bajano y H. Rojo por mejoras introducidas en el horno de difusión.

### REFERENCIAS

1. A. Cuevas, M.A. Balbuena y R. Galloni, Proc. 19th. IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., IEEE, New Orleans, EE.UU. de América, pág. 918 (1987).
2. J.C. Durán, G.L. Venier y R. Weht, Solar Cells **31**, 497 (1991).
3. S. Ghandhi, "VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide", J. Wiley & Sons (1983).

4. A. Cuevas, Proc. 6th. International Photovoltaic Science and Engineering Conf. (PVSEC-6), Nueva Delhi, India, pág. 267 (1992).
5. J.M. Gee et al., DOE/Sandia Crystalline PV Technology Project Review Meeting, SAND12-1454, pág. 74 (1992).
6. J. Ruzyllo, R. Novak, "Semiconductor Cleaning Technology/ 1989", The Electrochemical Society (1990).
7. H. D. Barber, H. B. Lo, J. E. Jones, J. Electrochemical Society **123**, 1404 (1976).
8. S. Fonash, "Solar Cells Device Physics", Academic Press (1981).
9. R. Fair, J. Electrochemical Society **125**, 323 (1978).