AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE *GETTERING* POR FÓSFORO

Gabriel Zottis Filomena[1,2] – gabriel.zottis@pucrs.br
Adriano Moehlecke[1,2] – moehleck@pucrs.br
Izete Zanesco[1,2] **–** izete@pucrs.br
Juliane Bernardes Marcolino[1] – juliane.marcolino@pucrs.br
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física[1]
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais[2]

3.2 Células Fotovoltaicas

Resumo. *Este trabalho apresenta avaliação da influência de três parâmetros fundamentais para obtenção de efeitos de "gettering" em Si-Cz por meio da difusão de fósforo a partir do oxicloreto de fósforo ($POCl_3$). Os parâmetros são: a concentração de $POCl_3$, o tempo e a temperatura do processo de difusão. Foram realizadas difusões com concentrações de 0,05 % e 0,17 % de $POCl_3$, em temperaturas de 800 °C, 850 °C e 900 °C e com tempos de difusão de 15, 30 e 45 minutos. O tempo de vida dos portadores minoritários foi utilizado como parâmetro de comparação. Para ambas as concentrações os maiores valores de tempo de vida dos portadores minoritários foram observados para temperaturas mais altas e tempos mais longos, sendo que para 0,17 % mediram-se valores significativamente superiores aos encontrados para 0,05 %. Para as duas concentrações de dopante os processos que apresentaram os melhores resultados de "gettering" foram para a temperatura de 900 °C.*

Palavras-chave: *Células Solares, Gettering, Processo de Difusão, Tempo de Vida de Minoritários.*

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dispositivos semicondutores mais eficientes remetem, à primeira vista, a pesquisa com materiais mais puros, com menos defeitos e, consequentemente, mais caros. Contudo a indústria de módulos fotovoltaicos necessita boa razão entre custo de produção e eficiência de conversão, tornando viável a competitividade comercial.

Um dos mais importantes e típicos processos na fabricação de células solares é a difusão de dopantes por meio de processos térmicos em altas temperaturas. Estes processos podem causar deterioração do tempo de vida dos portadores minoritários (τ), sendo que o tempo e a temperatura podem minimizar ou potencializar este efeito. Conforme diversos autores, entre eles McHugo *et al* (1997) e Myers *et al* (2000), um processo térmico na presença de fósforo pode promover a remoção e/ou neutralização de impurezas da região ativa do dispositivo a ser produzido e, conseqüentemente, aumentar o tempo de vida dos portadores minoritários. Este processo é amplamente conhecido como "gettering".

A definição das mudanças causadas pelo processo de "gettering" no volume do silício pode ser dada em termos da sua eficiência, ou seja, a eficiência do "gettering" é a diferença de concentração de impurezas na região eletricamente ativa da amostra medida antes e após a aplicação do processo (Graff, 1994). A estimativa do tempo de vida dos portadores minoritários é uma reconhecida técnica muito usada no controle dos processos da produção de células fotovoltaicas, fornecendo uma visão generalizada das características da superfície e do volume do silício (Cuevas e Macdonald, 2004).

Atualmente, na fabricação de células solares, a formação de emissores tipo n é amplamente realizada por meio do uso do oxicloreto de fósforo ($POCl_3$). Entre alguns dos motivos está a alta pureza, a presença de cloro em sua constituição e o controle da concentração de fósforo desejada.

A baixa concentração tem como característica principal a formação de emissores tipo n de altíssima qualidade com grande parte dos átomos de fósforo eletricamente ativos. Cuevas (1991) fornece um processo com difusão em baixa concentração (0,05 %) de $POCl_3$ que, utilizando lâminas de alta qualidade tipo FZ produz células solares de 19 % de eficiência de conversão. Por outro lado, com amostras de tempo de vida dos portadores minoritários inicial de 1000 μs contaminadas em processo de oxidação úmida (parâmetro reduzido para 8,6 μs), Lagos *et al* (1994) não observaram melhoria no tempo de vida dos minoritários após uma difusão de fósforo em condição de não supersaturação, obtendo-se τ de apenas 10 μs. Similar resultado, foi encontrado em lâminas FZ tipo p com τ inicial de 80 μs (El Moussaui *et al*,1995). Após uma oxidação térmica este valor decresceu para 13 μs e em subseqüente leve difusão de fósforo o tempo de vida dos portadores minoritários subiu para 36 μs.

Para uma alta concentração de fósforo presente durante o processo térmico foi suposto que uma camada de alta solubilidade para impurezas metálicas é formada e conseqüentemente tem-se um aumento da qualidade do volume do substrato (Myers *et al*, 2000, Caballero *et al*, 2003 e Freire *et al*, 2005). Este processo, conhecido como "gettering" extrínseco, é tipicamente usado na produção de células solares industriais metalizadas por serigrafia. O contraponto

deste processo é a chamada "camada morta", região esta de alta recombinação e fator limitante para se atingir altas eficiências.

O objetivo deste trabalho é avaliar a ocorrência de efeitos de "gettering" para diferentes concentrações de $POCl_3$, tempo e temperatura. As concentrações utilizadas foram de 0,05 % de $POCl_3$ e 0,17 % de $POCl_3$ e são conhecidas, respectivamente, como dopagem em ambiente controlado e dopagem em ambiente de supersaturação. Para tal, foram realizadas difusões com diferentes tempos e temperaturas para as duas concentrações e a medição do tempo de vida dos portadores minoritários foi utilizada como parâmetro para análise.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas, por processo, cinco lâminas de silício de 100 mm de diâmetro. As amostras utilizadas são de Si-Cz, tipo p, dopadas com boro, resistividade de base de 1-20 Ω.cm, orientação <100>, espessura de aproximadamente 500 μm e texturadas em KOH. O processo de texturação resulta em micropirâmides, conforme mostra a Fig. 1.

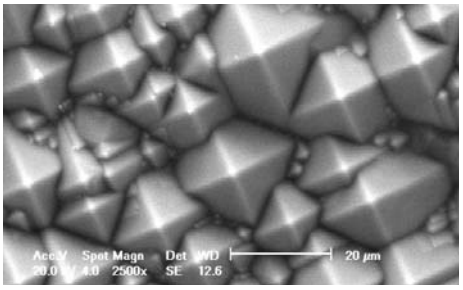

Fig. 1 – Vista superior das micropirâmides resultantes do processo de texturação em KOH.

Os processos de difusão foram realizados com concentrações de oxicloreto de fósforo ($POCl_3$) de 0,05 % e de 0,17 %, em um forno convencional, realizando variações, também, no tempo e na temperatura de difusão. As temperaturas utilizadas foram de 800 °C, 850 °C e 900 °C, tipicamente usadas em processos de fabricação de células solares. Os tempos de difusão foram de 15, 30 e 45 minutos. No total, foram realizados 18 processos de difusão. As rampas de aquecimento e de resfriamento são de, aproximadamente, 5 °C/min e 3,8 °C/min, respectivamente.

A avaliação do processo de "gettering" foi realizada por meio da medição do τ, analisando a melhora ou deterioração da qualidade do substrato. O método de medição foi realizado com as superfícies das lâminas passivadas em ácido fluorídrico de forma a reduzir a recombinação em superfície (Lago-Aurrekoetxea *et al*, 2001). O τ foi medido com o equipamento WCT100 fabricado pela Sinton Consulting, que usa luz pulsada e o método do decaimento da fotocondutividade (PCD, *photoconductivity decay*).

As medições do τ foram realizadas em dois momentos, conforme ilustra a Fig. 2. Na mesma Figura, em (a) é apresentada a lâmina como recebida do fabricante e em (b) após processo de texturação. Anterior ao passo (c), que representa a primeira medição de τ, as amostras foram submetidas a uma limpeza RCA-2, composta de água deionizada, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio, seguida de ácido fluorídrico diluído. Na etapa (d) a difusão é representada pela amostra recoberta por uma camada de SiO_2 rica em fósforo e a junção pn em verde claro. Antes da difusão foi realizada uma limpeza RCA completa. Na seqüência, o passo (e) representa um ataque em CP4 durante 7 minutos e, finalmente, a medição do τ no passo (f). A medição do τ na etapa (c) foi denominada de "Inicial" e na etapa (f) de "Final".

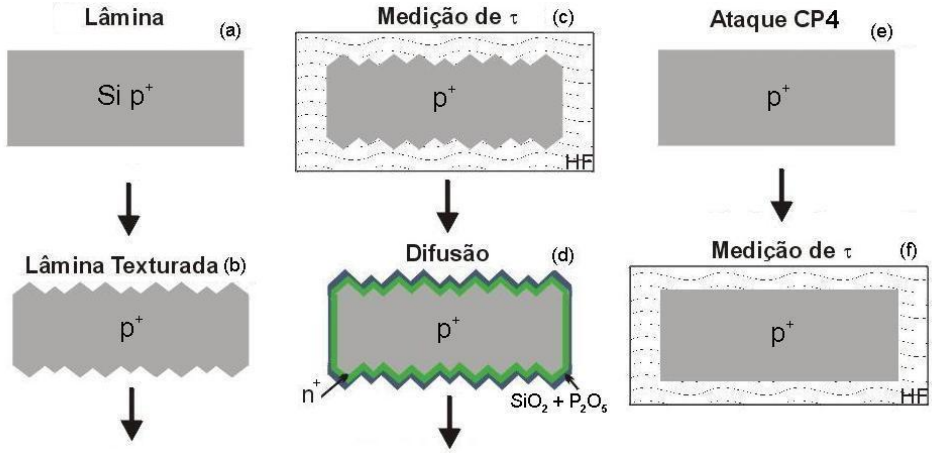

Figura 2 - Esquema das etapas do processo para medição do tempo de vida dos portadores minoritários.

3. RESULTADOS E ANÁLISE

3.1 Difusões em 0,17 % de $POCl_3$

Na Fig. 3 são apresentadas as médias dos resultados dos processos de difusão em ambiente de supersaturação de $POCl_3$.

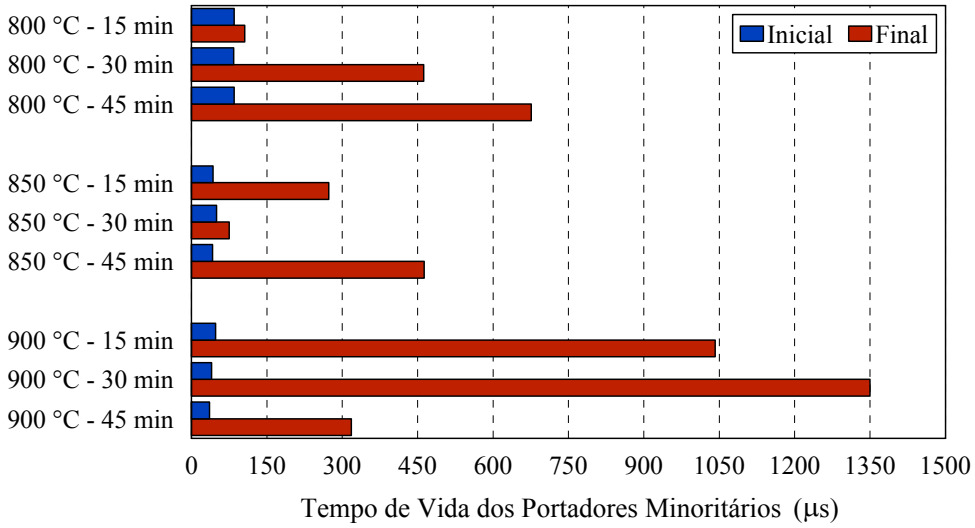

Figura 3 – Tempo de vida dos portadores minoritários antes da difusão (Inicial) e depois da retirada da junção (Final), em concentração de 0,17 % de $POCl_3$.

Nenhum dos processos de difusão nesta concentração apresentou valor médio final inferior ao inicial sendo que em 800 °C durante 15 minutos e 850 °C durante 30 minutos os valores não apresentaram aumento tão significativo quanto nos demais processos. Os aumentos são de, respectivamente, 25 % e 50 %.

Os melhores resultados foram obtidos na maior temperatura para 15 e 30 minutos. Nesta última temperatura e para o tempo de 45 minutos a eficiência do "gettering" não foi tão elevada como para os processos com mesmo tempo nas menores temperaturas. Nestes processos é aparente a importância da quantidade de fósforo para a eficiência do "gettering", pois em todos os processos, na média, o valor final do τ foi superior ao inicial.

Os processos a 900 °C apresentam os melhores resultados considerando mecanismos de "gettering" eficazes. O melhor resultado foi de 1350 μs, com aumento de 3200 % em relação ao valor inicial.

Nestas difusões, para a temperatura de 800 °C, o τ das amostras aumentou após a difusão. Para o processo de menor duração obtiveram-se os menores valores, com τ de aproximadamente 100 μs, o que é, para a maioria das aplicações, suficientemente alto.

Para a temperatura de 850 °C há um comportamento conflitante para os processos com 15 e 45 minutos de difusão onde parte das lâminas apresentou ótimo resultado de "gettering", enquanto que a outra parte apresentou degradação no tempo de vida dos portadores minoritários. Em algumas lâminas, mediram-se valores de mais de 600 μs em outras, obtiveram-se tempos de vida menores que 20 μs. Estes resultados sugerem que há, por algum motivo, uma reação diferente frente ao processo aplicado, provavelmente pelo tipo de impureza presente no volume. De qualquer forma, conclui-se que esta temperatura pode não ser adequada para o processamento, visto que para os demais processos não se observou tal comportamento, considerando que as lâminas passam pelo mesmo processo de limpeza e mesmo tratamento térmico.

Myers *et al* (2000) apresentou que, para temperaturas acima de 850 °C ocorre um importante efeito de "gettering". Já Nadal (2000) apresenta para lâminas Si-Cz conclusões opostas. Segundo o autor, maiores temperaturas diminuem a efetividade do "gettering" e, além do mais, o tempo de processamento não influi neste parâmetro. Destaca-se que estes resultados podem estar mascarados pelas complexidades dos materiais utilizados.

Espécies contaminantes podem reagir de forma ainda não previsível a um determinado processo térmico e, ao invés de promover efeitos de "gettering", reduzem o τ. Em um processo de "gettering" incompleto as impurezas são deixadas dispersas através de toda a rede cristalina do silício após o passo térmico, e as razões para que este não seja completo não são amplamente entendidas. As discordâncias são locais preferíveis para precipitação durante o "gettering", criando locais mais estáveis para precipitados do que a camada altamente dopada com fósforo. Esta estabilidade baixa a solubilidade das impurezas na matriz de forma que o fluxo de impurezas para a camada de "gettering" é drasticamente reduzido, sendo que possam ser exigidos maiores tempos de processo. Determinadas combinações de tempo e temperatura podem fazer com que impurezas metálicas reajam com outras impurezas, como carbono ou oxigênio e formem espécies muito mais estáveis do que os silicatos metálicos ou aglomerados. Logo, com

uma espécie mais estável, diferentes configurações de tempos e temperaturas poderão ser necessárias (McHugo *et al*, 1997).

3.2 Difusões em 0,05 % $POCl_3$

Na Fig. 4, são apresentadas as médias dos resultados dos processos de difusão em ambiente controlado.

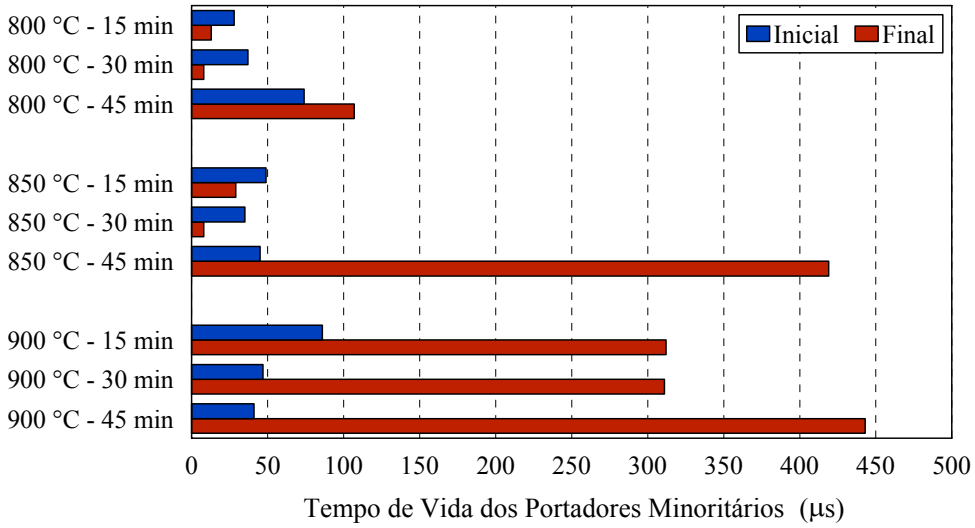

Figura 4 – Tempo de vida dos portadores minoritários antes da difusão (Inicial) e depois da retirada da junção (Final), em concentração de 0,05 % $POCl_3$.

Para as temperaturas de 800 °C e 850 °C e tempos de difusão de 15 e 30 minutos, foi observada uma forte degradação do τ das amostras. Com o processo de 45 minutos, a 800 °C, ocorreu "gettering". Cabe destacar que o τ inicial médio destas amostras é relativamente alto. Para 850 °C e 45 minutos o "gettering" foi eficaz, assim como para todos os processos a 900 °C.

Os melhores resultados foram obtidos para a temperatura mais alta e tempo de 45 minutos, com valor de τ de 443 μs, resultando em um aumento da ordem de 1000 %. O pior resultado ocorreu para a temperatura de 850 °C com tempo de 30 minutos, apresentando uma diminuição de 77 % sobre o valor médio inicial.

Nas difusões em ambiente controlado de baixa concentração de $POCl_3$, para as temperaturas de 800 °C e todos os tempos e 850 °C para 15 e 30 minutos o tempo de vida das amostras é degradado, demonstrando a ineficácia do "gettering" nestes processos. É possível notar que, para esta concentração de dopante, foi importante tanto o tempo quanto a temperatura de processo, visto que, tempos longos foram indispensáveis para obter-se "gettering" nas mais baixas temperaturas.

Para 850 °C e 45 minutos e os processos a 900 °C foram obtidos efeitos de "gettering" bastante eficazes, com valores maiores que 400 μs. Estes resultados são muito relevantes, pois processos em ambientes controlados são comumente utilizados para fabricação de dispositivos de alta eficiência de conversão a partir de substratos de alta qualidade, como o FZ, e que, a priori, não necessitam do "gettering" promovido pelo fósforo. Cabe ressaltar que, nestes processos, nenhuma amostra apresentou τ final menor do que o inicial, ou seja, todas as amostras responderam positivamente ao processo de "gettering".

4. CONCLUSÕES

A estimativa do tempo de vida dos portadores minoritários permitiu a análise da eficiência do "gettering" frente às variáveis tempo, temperatura e concentração de dopante. Os mais expressivos resultados para o τ foram obtidos nos processos com temperatura de 900 °C. Para a concentração de 0,17 % de $POCl_3$ em 900 °C, valores maiores que 1 ms foram medidos. Para 0,05 % de $POCl_3$ obtiveram-se, também em 900 °C, valores próximos a 500 μs. Cabe comentar que, nos processos com alta concentração de $POCl_3$, os valores de τ final são bem maiores que os de 0,05 %. No processo de difusão com menor concentração de fósforo houve "gettering" eficaz também para 850 °C durante 45 minutos.

É possível observar que a aplicação do processo térmico com objetivo de se obter "gettering" por fósforo, a partir do $POCl_3$, é uma alternativa atrativa para o uso de materiais menos purificados para a fabricação de células solares competitivas comercialmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela bolsa de mestrado e a Companhia Estadual de Energia Elétrica, Eletrosul Centrais Elétricas, Financiadora de Estudos e Projetos e Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

Caballero, L. J. del Cañizo, C. Esteban, R. El Moussaoui, A. Luque, A. 2003 Impurity segregation to sink layer during phosphorus gettering, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 1013-1016.

Cuevas, A. 1991 A good recipe to make silicon solar cells, 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 466-469.

Cuevas, A. Macdonald, D. 2004. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 76, pp. 255-262.

El Moussaui, A. Lagos, R. Moehlecke, A. Luque, A. 1995 Moderate vs. high temperature processes for silicon solar cells, 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.1348-1351.

Freire, I. Pérez, L. Varner, K. Bueno, G. Lago-Aurrekoetxea, R. 2005 Evaluation of industrial phosphorus gettering using photocondutance measurements, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 1371-1374.

Graff, K. 1994. Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, Springer-Verlag.

Lagos, R. Moehlecke, A. Alonso, J. Tobías, I. Luque, A. 1994 Contamination and gettering evaluation by lifetime measurements during single crystal cell Processing, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 1629-1632.

Lago-Aurrekoetxea, R. Tobías, I. del Cañizo, C. Luque, A. 2001. Lifetime measurements by photoconductance techniques in wafers immersed in a passivating liquid, Journal of the Electrochemical Society, vol. 148, pp. G200-G206.

McHugo, S. A. Hieslmair, H. Weber, E. R. 1997 Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon, Journal of Applied Physics, vol. 64, pp. 127-137.

Myers, S. M. Seibt, M. Schöter, W. 2000. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon, Journal of Applied Physics, vol. 88, n° 7, pp. 3795-3819.

Nadal, C. C., 2000. Processos de Extracción de Impurezas Contaminantes y Aplicación a Estruturas de Células Solares. Tese de Doutorado, UPM, Madri, Espanha.

PHOSPHORUS GETTERING EFFECT EVALUATION

Abstract. *This work analyzes the influence of three basic parameters for attainment of gettering effect in Cz-Si wafers with phosphorus diffusion by using phosphorus oxichloride ($POCl_3$). The parameters are: the concentration of $POCl_3$, the time and the temperature of the process. Diffusions with $POCl_3$ concentrations of 0.05 % and 0.17 % had been carried out, at temperatures of 800 °C, 850 °C and 900 °C for diffusion times of 15, 30 and 45 minutes. Minority carrier lifetime measurements were used as comparison parameter. For both concentrations the biggest values of minority carrier lifetime had been observed for higher temperatures and longer times, obtaining values significantly higher for 0.17 % than for 0.05 % $POCl_3$ concentration. The best gettering results were obtained for the temperature of 900 °C for both doping concentration.*

Key words*: Solar Cells, Gettering, Diffusion Process, Minority Lifetime.*