



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

---

Instituto de Tecnología de Materiales  
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y  
ESTRUCTURA DE LOS SUBSTRATOS DE  
SILICIO MONOCRISTALINO EN EL  
COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE LAS  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS CRISTALINAS  
DE ALTA EFICIENCIA**

**Tesis Doctoral**

**Presentada por:**

**Miguel Cascant López**

**Directores:**

**Dr. D. Vicente Amigó Borrás**

**Dr. D. Sébastien Dubois**

**Valencia, Octubre 2015**



## AGRADECIMIENTOS

Desearía expresar mi agradecimiento al Dr. Sébastien Dubois, codirector de esta tesis doctoral por enseñarme a disfrutar de la investigación con rigor, entusiasmo y cercanía.

Al, Dr. Vicente Amigó, codirector de la tesis por su apoyo y colaboración siempre constructivos.

Al Comisariado de Energía Atómica y energías renovables francés (CEA) por su flexibilidad permitiendome la utilización de sus instalaciones del Instituto Nacional de Energía Solar de Francia (INES) en le Bourguet du Lac.

A los miembros del equipo LCIPV por su actitud siempre colaborativa y alegre y muy especialmente a Nicolas Enjalbert por su simpatía y constante apoyo en labores experimentales.

A mis compañeros del edificio Alouette en el INES por su acogida. A Tristan Carrere y David Bertrand por hacerme sentir como en casa cuando estaba lejos de ella.

A Dra. Debborah Morecroft y Dr. Fernando Castaño por ayudarme en mis primeros pasos en el mundo de la investigación y animarme a embarcarme en la tesis doctoral.

A mi familia por su cariño y apoyo constante. A mis amigos, por estar conmigo en los buenos momentos y en los que no son tan buenos. A Céline, por todo lo que me has dado en estos años.



## RESUMEN

Las características de los substratos sobre los que son fabricadas las células fotovoltaicas cristalinas constituyen un elemento fundamental en su comportamiento y durabilidad. En este sentido, la presencia de impurezas e imperfecciones en la red cristalina reduce el comportamiento eléctrico de los substratos limitando el potencial de generación eléctrica de las células. Esta limitación se ve acrecentada en las células de nueva generación, en las que su potencial para aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica solo puede hacerse efectivo mediante la utilización de substratos con altas prestaciones eléctricas.

En la presente investigación se ha procedido a la cristalización mediante la técnica Czochralski (Cz) de un lingote monocristalino, tipo p con resistividad ( $\rho$ ) en el rango de 0.7-2.1  $\Omega\cdot\text{cm}$  y tamaño industrial. Su posterior corte en obleas de 200  $\mu\text{m}$  de espesor nominal ha permitido disponer de obleas distribuidas a lo largo del lingote en una fracción solidificada entre el 2.0% y el 99.4%. La caracterización exhaustiva del lingote ha incluido la medida de la resistividad así como la reconstrucción longitudinal y radial de su concentración en carbono, oxígeno y hierro. El reducido contenido en carbono obtenido ( $[\text{C}] < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) contrasta con una elevada concentración en oxígeno intersticial ( $\text{O}_i$ ) sin efectos apreciables en las propiedades eléctricas del lingote. Contrariamente, la reducción del tiempo de vida efectivo de los portadores de carga ( $\tau_{\text{eff}}$ ) en la periferia y cola del lingote, es atribuido al aumento de la concentración en hierro intersticial  $[\text{Fe}_i]$  en dichas regiones.

El estudio de la influencia de las difusiones en la evolución de las propiedades eléctricas del material incluyó difusiones de boro y fósforo mediante  $\text{BCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ . El estudio ha constatado el efecto benéfico de la difusión de fósforo en la periferia del lingote asociado a la reducción del contenido en  $\text{Fe}_i$ . Por el contrario, se ha constatado el efecto perjudicial de la difusión de boro explicado en buena medida por un aumento superior a un orden de magnitud en  $[\text{Fe}_i]$ . La aplicación sucesiva de difusiones de boro y fósforo ha revelado una degradación apreciable en la cabeza del lingote tras la aparición de patrones circulares en la medida de  $\tau_{\text{eff}}$  característicos de la precipitación de  $\text{O}_i$ . Igualmente se ha podido constatar la influencia de la elevada densidad de dislocaciones, observada en la cola del lingote, en la respuesta del substrato ante las difusiones.

La fabricación de células de tecnología Al-BSF, con eficiencias comprendidas entre 17.8% y 18.2%, ha evidenciado una reducida influencia de las

variaciones de las propiedades eléctricas del sustrato en el comportamiento de las células finales. A su vez, la cartografía de la eficiencia cuántica interna (IQE) y de la longitud de difusión ( $L_d$ ) ha confirmado el efecto benéfico de la difusión de boro en la periferia y cola del lingote. La fabricación de células bifaciales, también conocidas como *Passivated Emitter Rear Totally-difused* (PERT), ha permitido la obtención de dispositivos con eficiencias entre 18.8% y 19.6%. Las eficiencias muestran valores máximos en el centro del lingote y una reducción apreciable en la cabeza y cola.

En una última etapa, se ha procedido a la fabricación de arquitecturas de células fotovoltaicas Al-BSF, PERT y *Passivated Emitter Rear Contact* (PERC), con el objetivo de estudiar los procesos de degradación y regeneración asociados a la formación de pares boro-oxígeno (B-O). El estudio de la evolución de  $V_{oc}$  con el tiempo ha constatado una dependencia de la amplitud de degradación y cinética de regeneración con la arquitectura de célula. En este sentido se ha observado una degradación significativamente superior en las células PERC principalmente atribuible a una mayor sensibilidad a degradaciones de la calidad del sustrato. A su vez se ha confirmado el potencial de los procesos de regeneración inducidos por la luz para suprimir de manera permanente los efectos de la degradación inducida por la formación de complejos B-O en las tres arquitecturas de células estudiadas.

## RESUM

Les característiques dels substrats sobre els quals són fabricades les cèl·lules fotovoltaïques cristal·lines constitueixen un element fonamental en el seu comportament i durabilitat. En aquest sentit, la presència d'impureses i imperfeccions en la xarxa cristal·lina redueix el comportament elèctric dels substrats limitant el potencial de generació elèctrica de les cèl·lules. Aquesta limitació es veu augmentada en les cèl·lules de nova generació, en què el seu potencial per augmentar l'eficiència de conversió fotovoltaïca només pot fer-se efectiu mitjançant la utilització de substrats amb altes prestacions elèctriques.

En la present investigació s'ha procedit a la cristal·lització mitjançant la tècnica Czochralski (Cz) d'un lingot monocristal·lí, tipus p amb resistivitat ( $\rho$ ) en l'interval de 0.7-2.1  $\Omega\cdot\text{cm}$  i mida industrial. El seu posterior tall en oblees de 200 micres de gruix nominal ha permès disposar d'oblees distribuïdes al llarg del lingot en una fracció solidificada entre el 2.0% i el 99.4%. La caracterització exhaustiva del lingot ha inclòs la mesura de la resistivitat així com la reconstrucció longitudinal i radial de la concentració en carboni, oxigen i ferro. El reduït contingut en carboni obtingut ( $[\text{C}] < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) contrasta amb una elevada concentració d'oxigen intersticial ( $\text{O}_i$ ) sense efectes apreciables en les propietats elèctriques del lingot. Contràriament, la reducció del temps de vida efectiu dels portadors de càrrega ( $\tau_{\text{eff}}$ ) a la perifèria i cua del lingot, és atribuïda a l'augment de la concentració en ferro intersticial  $[\text{Fe}_i]$  en aquestes regions.

L'estudi de la influència de les difusions en l'evolució de les propietats elèctriques del material va incloure difusions de bor i fòsfor mitjançant  $\text{BCl}_3$  i  $\text{POCl}_3$ . L'estudi ha constatat l'efecte benèfic de la difusió de fòsfor en la perifèria del lingot associat a la reducció del contingut en  $\text{Fe}_i$ . Per contra, s'ha constatat l'efecte perjudicial de la difusió de bor explicat en bona mesura per un augment superior a un ordre de magnitud en  $[\text{Fe}_i]$ . L'aplicació successiva de difusions de bor i fòsfor ha revelat una degradació apreciable en el cap del lingot després de l'aparició de patrons circulars en la mesura  $\tau_{\text{eff}}$  característics de la precipitació d' $\text{O}_i$ . Igualment s'ha pogut constatar la influència d'una elevada densitat de dislocacions, observada a la cua del lingot, en la resposta del substrat davant les difusions.

La fabricació de cèl·lules de tecnologia A-BSF, amb eficiències compreses entre 17.8% i 18.2%, va permetre evidenciar una reduïda influència de les variacions de les propietats elèctriques del substrat en el comportament de

les cèl·lules finals. Al mateix temps, la cartografia de l'eficiència quàntica interna (IQE) i de la longitud de difusió ( $L_d$ ) ha confirmat l'efecte benèfic de la difusió de bor en la perifèria i cua del lingot. La fabricació de cèl·lules bifacials, també conegudes com *Passivated Emitter Rear Totally-difused* (PERT), ha permès l'obtenció de dispositius amb eficiències entre 18.8% i 19.6%. Les eficiències mostren valors màxims al centre del lingot i una reducció apreciable en el cap i cua.

En una última etapa, s'ha procedit a la fabricació d'arquitectures de cèl·lules fotovoltaïques Al-BSF, PERT i *Passivated Emitter Rear Contact* (PERC), amb l'objectiu d'estudiar els processos de degradació i regeneració associats a la formació de parells bor-oxigen (B-O). L'estudi de l'evolució de  $V_{oc}$  amb el temps s'ha constatat una dependència de l'amplitud de degradació i cinètica de regeneració amb l'arquitectura de cèl·lula. En aquest sentit es va observar una degradació significativament superior en les cèl·lules PERC principalment atribuïble a una major sensibilitat a degradacions de la qualitat del substrat. Al mateix temps es va confirmar el potencial dels processos de regeneració induïts per la llum, per suprimir de manera permanent els efectes de la degradació induïda per la formació de complexos B-O en les tres arquitectures de cèl·lules estudiades.



# ABSTRACT

Crystalline silicon solar cell performance and durability is highly influenced by substrate structure and composition. In this sense, the presence of impurities and lattice imperfections degrades the electrical behavior of the substrates limiting the power conversion efficiency potential of photovoltaic devices. The influence of material electrical behavior on device performance, is further increased in next generation silicon solar cells demanding high quality substrates to reach high efficiency.

A industrial-like Czochralski (Cz) p-type, ingot was grown and sawed in wafers with resistivity ( $\rho$ ) ranging from 0.7  $\Omega\cdot\text{cm}$  to 2.1  $\Omega\cdot\text{cm}$  and thicknesses of 200  $\mu\text{m}$ . The characterization of the radial and longitudinal distribution of resistivity as well as carbon, oxygen and iron content lead to a broad characterization of the impurity distribution at the ingot level. The low carbon content ( $[\text{C}] < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) contrasts with remarkable high interstitial oxygen ( $\text{O}_i$ ). On the other hand, while effective carrier lifetime ( $\tau_{\text{eff}}$ ) is not significantly affected by the high  $\text{O}_i$  content, low  $\text{Fe}_i$  concentrations in the ingot tail ( $[\text{Fe}_i] > 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) and surface ( $[\text{Fe}_i] > 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) led to significant  $\tau_{\text{eff}}$  degradation. In addition,  $\tau_{\text{eff}}$  mapping of the tail of the ingot showed high density of crystal dislocations.

The influence of the boron and phosphorus diffusion on the electrical performance of silicon substrates was studied. Phosphorus diffusion from a  $\text{POCl}_3$  source showed a beneficial effect on  $\tau_{\text{eff}}$  that was associated with the reduction of  $\text{Fe}_i$  content (external gettering effect). On the other hand, boron diffusion from a  $\text{BCl}_3$  source revealed a detrimental effect that could be related to a substantial increase of  $[\text{Fe}_i]$  in the range of one order of magnitude. A process sequence including consecutive boron and phosphorus diffusions showed a substantial degradation of  $\tau_{\text{eff}}$  at the ingot top that could be explained by  $\text{O}_i$  precipitation rings. The influence of the crystal defects, found at the ingot tail, on  $\tau_{\text{eff}}$  degradation after the diffusion processes was also confirmed.

Al-BSF cells were manufactured from a batch of wafers extracted along the ingot with efficiencies ranging between 17.8% and 18.2% and showing low dependence of solar cell performance on the solidified fraction of the ingot. Internal Quantum Efficiency (IQE) and minority carrier diffusion length ( $L_d$ ) mappings further confirmed the external gettering effect developed by the phosphorus diffusion. In a further stage, Passivated Emitter Rear Totally-diffused (PERT) cells were manufactured with efficiencies in the

range of 18.8% and 19.6%. As opposed to Al-BSF cells, electrical parameters of PERT cells were influenced by solidified fraction with a reduction of cell performance near the top and tail of the ingot.

In a later stage, an additional batch of solar cells of three different architectures, including Al-BSF, PERT and Passivated Emitter Rear Contact (PERC), was successfully manufactured from the same region of a Cz boron-doped ingot. Real time monitoring of the  $V_{oc}$  enabled the study of the influence of the cell architecture on the Light Induced Degradation (LID) and Regeneration (LIR) kinetics and amplitudes. Strong correlation between the cell architectures and the degradation amplitude were observed with higher efficiency losses for PERC cells mainly due to a higher sensibility to bulk carrier lifetime degradation. In addition, the potential of LIR processes to permanently suppress the LID effects on the studied solar cell architectures was confirmed. Main causes driving the influence of the architecture in LID amplitude and LIR kinetics were further investigated.





# INDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>III</b>
<b>RESUM .....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>SIMBOLOS Y ABREVIATURAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Motivación inicial y justificación .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>7</b>
<b>1 Tecnología de procesado.....</b>	<b>9</b>
1.1 Crecimiento Czochralski (Cz).....	9
1.2 Proceso de fabricación de obleas.....	10
1.3 Proceso de fabricación de células.....	12
1.4 Arquitecturas.....	15
<b>2 Defectos en cristales monocristalinos Cz .....</b>	<b>18</b>
2.1 Defectos intrínsecos.....	19
2.2 Defectos extrínsecos.....	21
2.2.1 Tipología y origen.....	21
2.2.2 Estado y distribución de impurezas en lingotes de silicio.....	22
2.2.3 Elementos extrínsecos principales en lingotes Cz	24

2.2.3.1 Elementos dopantes .....	24
2.2.3.2 Impurezas metálicas.....	26
2.2.3.3 Oxígeno .....	28
2.2.3.3.1 Origen.....	28
2.2.3.3.2 Defectos asociados .....	30
2.2.3.3.3 Caracterización del oxígeno en sustratos de silicio .....	32
<b>3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>37</b>
<b>1 Fabricación, corte y caracterización del lingote .</b>	<b>40</b>
<b>2 Procesado y caracterización de células .....</b>	<b>42</b>
<b>3 Estudio de la influencia de las difusiones y     procesado a alta temperatura.....</b>	<b>43</b>
<b>4 Estudio de la degradación (LID) y regeneración     (LIR) inducidas por la luz .....</b>	<b>44</b>
<b>4. DISTRIBUCIÓN DE PROPIEDADES ELECTRICAS Y COMPOSICIONALES EN UN LINGOTE Cz INDUSTRIAL .....</b>	<b>45</b>
<b>1 Procedimientos y métodos.....</b>	<b>47</b>
1.1 Proceso de crecimiento y corte de obleas .....	47
1.1.1 Crecimiento del lingote .....	47
1.1.2 <i>Squaring</i> .....	48
1.1.3 Corte, limpieza y preselección de obleas.....	49
1.2 Etapas de la caracterización .....	50
1.3 Técnicas de caracterización.....	51
1.3.1 Tiempo de vida de los portadores de carga.....	51
1.3.2 Concentración de defectos asociados al oxígeno ..	53

1.3.3	Concentración de hierro y carbono.....	54
1.4	Procedimientos de preparación de muestras.....	54
<b>2</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>56</b>
2.1	Contenido en elementos extrínsecos.....	56
2.1.1	Resistividad .....	56
2.1.2	Contenido en elementos ligeros.....	58
2.1.2.1	Defectos asociados al oxígeno. ....	58
2.1.2.2	Defectos asociados al carbono .....	62
2.1.3	Defectos asociados al hierro .....	63
2.2	Tiempo de vida de los portadores de carga.....	67
2.2.1	Tiempo de vida eficaz de los portadores de carga ( $\tau_{\text{eff}}$ ).....	67
2.2.2	Tiempo de vida limitado por defectos .....	73
2.2.2.1	Defectos asociados al hierro.....	73
2.2.2.2	Complejos B-O .....	76
2.2.3	Influencia de los defectos en el tiempo de vida efectivo .....	81
<b>5.</b>	<b>INFLUENCIA DE LOS PROCESOS DE DIFUSIÓN DE BORO Y FOSFORO EN LOS SUBSTRATOS MONOCRISTALINOS .....</b>	<b>85</b>
<b>1</b>	<b>Procedimientos y métodos .....</b>	<b>87</b>
1.1	Secuencia de proceso propuesta .....	87
1.2	Detalles experimentales.....	88
<b>2.</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>90</b>
2.1	Proceso de difusión de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) .....	90
2.1.1	Contenido en $\text{Fe}_i$ .....	90

2.1.2	Tiempo de vida de portadores de carga ( $\tau$ ).....	91
2.1.2.1	$\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ ).....	91
2.1.2.2	$\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )....	94
2.2	Proceso de difusión de boro ( $\text{BCl}_3$ ).....	95
2.2.1	Contenido en Fe.....	95
2.2.2	Tiempo de vida de portadores de carga.....	97
2.2.2.1	$\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ ).....	97
2.2.2.2	$\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )....	99
2.3	Procesos de difusión consecutiva de boro ( $\text{BCl}_3$ ) y fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) .....	100
2.3.1	Contenido en Fe.....	100
2.3.2	Tiempo de vida de portadores de carga.....	102
2.2.3.1	$\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ ).....	102
2.2.3.2	$\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )..	106

## **6. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTRICO DE CELULAS FOTOVOLTAICAS..... 109**

### **1 Procedimientos y métodos..... 111**

1.1	Proceso de fabricación de células.....	111
1.1.1	Fabricación de células Al-BSF .....	111
1.1.2	Fabricación de células PERT.....	113
1.3	Particularidades del procesado y caracterización.....	116
1.3.1	Rugosidad y planitud de las obleas.....	116
1.3.2	Corte por laser .....	117
1.3.3	Condiciones de almacenaje y manipulación .....	117

### **2 Resultados ..... 118**



2.1 Células Al-BSF .....	118
2.1.1 Característica IV .....	118
2.1.2 Eficiencia cuántica interna (IQE).....	121
2.1.3 Longitud de difusión .....	122
2.2 Células PERT .....	124
2.2.1 Característica IV .....	124
2.2.2 Eficiencia cuántica interna (IQE).....	127
2.2.3 Longitud de difusión .....	128
<b>7. LIGTH INDUCED DEGRADATION AND REGENERATION OF PV CELLS .....</b>	<b>131</b>
<b>1 Experimental details .....</b>	<b>133</b>
<b>2 Results .....</b>	<b>135</b>
2.1 Solar cell characterization .....	135
2.2 Light-Induced Degradation.....	136
2.3 Light-Induced Regeneration .....	138
2.4 Light-Induced Regeneration Stability.....	140
<b>8. CONCLUSIONES.....</b>	<b>143</b>
<b>9. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>153</b>
<b>PUBLICACIONES Y PATENTES DERIVADAS DE LA TESIS.....</b>	<b>167</b>



## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Cz	Czochralski
LID	<i>"Light Induced Degradation"</i>
Fz	<i>"Float-zone"</i>
Al-BSF	Células fotovoltaicas con superficie trasera de aluminio aleado
PECVD	<i>"Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"</i>
BSF	<i>"Back Surface Field"</i>
PERT	<i>"Passivated Emitter Rear Totally-difused"</i>
PERC	<i>"Passivated Emitter Rear Contact"</i>
$\tau$	Tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios
SRH	Shockley Read Hall
$L_d$	Longitud de difusión
V	Velocidad de arrastre de la semilla
G	Gradiente de temperatura axial
T	Temperatura
S	Solubilidad
$\rho$	Resistividad
D	Difusividad
k	Coefficiente de segregación

$C_s$	Concentración de un elemento en la fase sólida
$C_l$	Concentración de un elemento en la fase líquida
$Fe_i$	Hierro intersticial
$E_D$	Nivel de energía donora
$O_i$	Oxígeno intersticial
TD	Donantes Térmicos
$\eta$	Eficiencia de conversión
PL	Fotoluminiscencia
B-O	Boro-oxígeno
$V_{oc}$	Tensión de circuito abierto
LIR	<i>"Light Induced Regeneration"</i>
CIR	<i>"Current Induced Regeneration"</i>
$\Delta n$	Nivel de inyección
SIMS	Espectrometría de masas de iones secundarios
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
$TD_{ini}$	Donantes térmicos generados durante el enfriamiento del lingote
$[TD]_{450}$	Concentración de donantes térmicos generados a 450 °C
TDA	<i>"Thermal Donor Anneal"</i>
4PP	4 puntas

CEA	Comisariado de Energía Atómica y energías renovables
INES	Instituto Nacional de Energía Solar francés
$\mu$ -PCD	micro-wave Photoconductivity Decay
$\tau_{\text{bulk}}$	Tiempo de vida en el interior de un substrato
IV	Intensidad-Voltaje
LBIC	<i>"Light-Beam-Induced Current"</i>
$\tau_{\text{eff}}$	Tiempo de vida efectivo
MCD	Concentración de portadores de carga minoritarios
QSS	<i>"Quasi-Steady State"</i>
sfr	Fracción solidificada
$\tau_{\text{Fei}}$	Tiempo de vida limitado por $\text{Fe}_i$
$\tau_{\text{FeB}}$	Tiempo de vida limitado por los pares Fe-B
$\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$	Tiempo de vida limitado por los factores limitantes no asociados a la presencia de hierro
$\tau_{\text{BO}}$	Tiempo de vida limitado por los complejos B-O
CEM	Condiciones Estándar de Medida
$J_{\text{sc}}$	Corriente de cortocircuito
FF	Factor de Forma
IQE	<i>"Internal Quantum Efficiency"</i>
S	<i>"Surface recombination velocity"</i>



# **1. INTRODUCCIÓN**





# 1 Motivación inicial y justificación

En el contexto de necesidades energéticas crecientes y encarecimiento del precio de la energía, la energía fotovoltaica se ha convertido en una alternativa para atender la creciente demanda energética global. Para consolidar esta alternativa, la industria fotovoltaica afronta importantes retos tecnológicos entre los que destacan la reducción de la cantidad de silicio utilizado por dispositivo, el tránsito a materiales de fabricación completamente reciclables y la reducción del coste en la formación de los contactos metálicos.

Entre las vías de reducción de costes de los sistemas fotovoltaicos, merece una mención especial la vía del aumento de la eficiencia de conversión. El incremento de la eficiencia favorece la reducción de costes de los sistemas ya que aumenta la producción de energía por unidad de superficie. Este aumento implica a su vez una reducción de la cantidad de material y suelo necesario para las instalaciones solares.

La eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos basados en sustratos de silicio cristalino ha aumentado de manera considerable en la última década. Este avance se debe en buena medida al desarrollo de nuevas arquitecturas de células, a la utilización de capas delgadas dieléctricas que posibilitan una pasivación superficial óptima y a un mejor control de la difusión de dopantes.

El aumento de la eficiencia de conversión de las células fotovoltaicas requiere una optimización en paralelo de las diferentes regiones que las componen (Schultz, 2004), (Casant, 2013). Los últimos avances tecnológicos en la fabricación de células han reducido el efecto limitante de aspectos asociados a la construcción del dispositivo. Paradójicamente, estos avances han aumentado la influencia de la composición y de la estructura cristalina de los sustratos en el comportamiento de las células fotovoltaicas. Este hecho explica la demanda creciente de sustratos de altas prestaciones para evitar que se conviertan en un factor limitante de la eficiencia.

La influencia de la composición y de la estructura cristalina de los sustratos en el comportamiento de las células fotovoltaicas es conocida y ha sido ampliamente estudiada (Bentzen, 2009), (Coletti, 2011). Las células pueden ser fabricadas con sustratos compuestos por un solo cristal (monocristalinos) o por múltiples cristales (multicristalinos). Hasta el momento, el mayor contenido en impurezas y la estructura cristalina menos homogénea de los sustratos multicristalinos ha suscitado una mayor

atención entre la comunidad científica (Istratov, 2003), (Macdonald, 2005). Aunque la influencia de las características del silicio monocristalino con aplicación fotovoltaica también han sido objeto de investigación, los estudios son limitados y no aportan elementos suficientes para un análisis exhaustivo.

En un contexto en el que las necesidades de substratos de alta calidad aumentan, se hace necesario extender el estudio sobre la correlación entre la composición y estructura de los substratos monocristalinos con sus propiedades eléctricas con el objetivo de evitar que limiten la eficiencia de las células de nueva generación (Cousins, 2010). Se considera que una mejor comprensión de dicha correlación resultará de utilidad para establecer las características que deben cumplir los substratos sobre los que se fabrican los dispositivos de nueva generación.

## 2 Objetivos

La presente investigación tiene como objetivo principal aportar nuevos conocimientos sobre la influencia de la composición y estructura del silicio monocristalino en el rendimiento de las células fotovoltaicas de nueva generación. En este sentido, la tesis pretende introducir nuevos resultados y elementos de análisis, profundizando en la discusión sobre las características que debe poseer el silicio para que las células fotovoltaicas cristalinas alcancen eficiencias superiores a las existentes en el mercado.

En lo que se refiere a la caracterización de lingotes cristalinos, se marca como objetivo la caracterización extensiva de las propiedades de un lingote de tamaño industrial. Esta caracterización, debe aportar elementos para un análisis avanzado de la influencia de las características del lingote en el comportamiento eléctrico de las células fabricadas a partir del mismo. Asimismo, la caracterización tiene por objetivo adicional, aportar elementos que faciliten a los responsables de los procesos de crecimiento de cristales de silicio, la adaptación el proceso a las nuevas necesidades de la industria fotovoltaica.

Entre las técnicas de caracterización se prevé utilizar una técnica desarrollada en el seno del equipo donde se realiza el trabajo experimental (integrado en el Instituto Nacional de Energía Solar de Francia) que permite la detección de defectos asociados al oxígeno así como la cuantificación del nivel de dopantes. Se trabajará para avanzar en el conocimiento de la técnica, aportar nuevos desarrollos tecnológicos y validar su idoneidad como técnica a utilizar a gran escala.

A su vez, el presente trabajo pretende estudiar la influencia de las etapas de fabricación de células con una elevada carga térmica en la evolución de las propiedades de los substratos durante el procesado. Este estudio puede permitir la definición de especificaciones de los substratos de silicio adaptadas a la carga térmica de las diferentes tecnologías de fabricación de células existentes. En este sentido, se abre la posibilidad de localizar regiones del lingote que pueden ser utilizadas únicamente por tecnologías con una carga térmica determinada. Esto abre una nueva vía de enfoque tanto para fabricantes de lingotes como de células fotovoltaicas.



## **2. ESTADO DEL ARTE**



# 1 Tecnología de procesado

## 1.1 Crecimiento Czochralski (Cz)

Aunque en 1916 el científico polaco J. Czochralski ya realizó las primeras experiencias de crecimiento de cristales monocristalinos desde un baño de metal fundido (Czochralski, 1918), fue en 1950 cuando se realizaron los primeros lingotes de germanio y silicio a nivel industrial. El descubrimiento de los transistores y su desarrollo por los Laboratorios Bell (Riordan, 2004), favoreció la adopción del método Czochralski (Cz) para la obtención de substratos semiconductores para la fabricación de dispositivos de alta calidad.

La técnica permite el crecimiento de lingotes monocristalinos a partir de una semilla constituida por un monocristal de silicio. La semilla es introducida en un baño de silicio que ha sido fundido previamente a partir de polisilicio de alto grado de pureza. El proceso de crecimiento del cristal se produce al retirar el monocristal que rota en sentido opuesto al crisol. Este proceso de retirada provoca una elevación del baño entorno a la semilla y la formación de un menisco que solidifica de manera controlada sobre la superficie del cristal sólido. La solidificación controlada del silicio líquido sobre su superficie favorece la creación de un cristal único y continuo de igual orientación y estructura que la semilla.

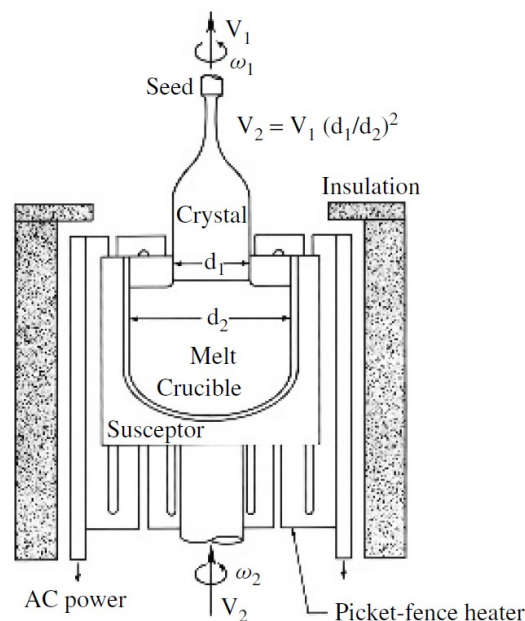


Figura 1. Configuración de un horno de crecimiento de lingotes monocristalinos de silicio mediante la técnica Cz (Scheel, 2003).

El control de la velocidad de retirada de la semilla, así como de su velocidad de enfriamiento posibilita el control del diámetro del lingote de silicio. Un diámetro de partida pequeño y unos parámetros de solidificación adecuados permiten la obtención de un lingote monocristalino con un número reducido de defectos (Dash, 1959).

El silicio monocristalino Cz presenta una estructura cristalina sin bordes de grano, un número reducido de dislocaciones así como unos niveles de impurezas metálicas inferiores a los substratos multicristalinos. Por el contrario presenta una cantidad de oxígeno elevado, principalmente por la disolución del crisol en el baño de silicio fundido durante su cristalización. Esto favorece, especialmente en los substratos dopados con boro (*mainstream*), un efecto de degradación de las células fotovoltaicas tras las primeras horas de exposición a la luz conocido como *Light Induced Degradation* (LID) (Fischer, 1974), (Schmidt, 1997), (Glunz, 2001).

La técnica de crecimiento *Float-zone* (Fz) permite la obtención de lingotes de altas prestaciones que incluyen un contenido reducido en oxígeno y carbono. Sin embargo el elevado coste de los substratos Fz ha limitado hasta el momento su uso a la investigación en laboratorio. Por el contrario, la producción de substratos monocristalinos Cz es competitiva industrialmente y su uso se encuentra ampliamente extendido en la industria fotovoltaica.

## 1.2 Proceso de fabricación de obleas

La obtención de obleas de silicio cuadradas o semicuadradas, a partir de los lingotes, requiere una primera etapa de corte para definir el contorno de la oblea y una segunda para definir el espesor. La primera etapa, conocida como *squaring* permite la obtención de un prisma de silicio mediante el corte en la dirección perpendicular y paralela a la cristalización. El trabajo del lingote se puede realizar por medio de una tecnología de corte basada en la utilización de un hilo metálico de alta dureza, el cual es lubricado para posibilitar el corte.

En la segunda etapa de corte, una sierra con múltiples hilos paralelos permite la obtención simultánea de obleas a partir del bloque prismático de silicio obtenido tras el *squaring*. Esta etapa determina el espesor nominal y el estado de la superficie del substrato antes de la fabricación de las células. El estado de superficie influye de manera determinante en las propiedades mecánicas del substrato (Moller, 2005), (Bidiville, 2007) y la recombinación



superficial de los portadores de carga una vez el dispositivo ha sido fabricado.

El espesor óptimo de las obleas cumple un compromiso entre un reducido espesor para un mejor aprovechamiento del silicio y unas propiedades mecánicas y absorción de la luz crecientes con el espesor. A su vez, el corte adquiere especial relevancia en la cadena de valor fotovoltaica por su elevado impacto en el coste final de la célula (EPIA, 2013).

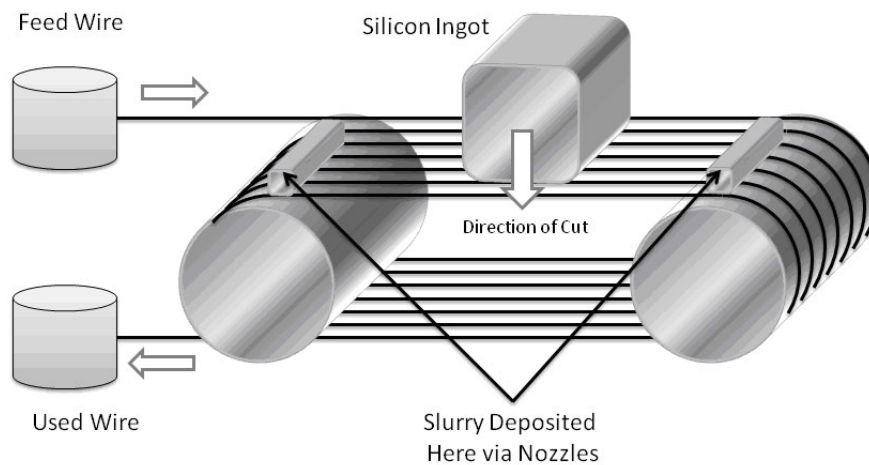


Figura 2. Diagrama del principio de funcionamiento de corte por hilo tipo *slurry*. (Radeker, 2010).

La técnica de corte por hilo conocida como *slurry* se sirve de la introducción de elementos abrasivos, compuestos principalmente de polietilenglicol (PGE) y carburo de silicio, entre el hilo metálico y el silicio para su desgaste. Se trata de la técnica utilizada tradicionalmente por la industria aunque presenta problemas de generación de residuos indeseados asociados al uso del líquido abrasivo.

El corte por hilo de diamante constituye una alternativa que evita el uso de abrasivos simplificando el proceso y abriendo una nueva vía de reducción de costes. La técnica se sirve de la acción de un hilo metálico con incrustaciones de diamante combinada con la utilización de un líquido refrigerante para evacuar el calor del corte. A pesar de las ventajas asociadas a la técnica, esta afecta de manera significativa la morfología superficial de las obleas (Bidiville, 2010) y puede presentar problemas en el corte de substratos multicristalinos.

### 1.3 Proceso de fabricación de células

En la actualidad existen múltiples alternativas para la fabricación de células fotovoltaicas, sin embargo los procesos utilizados por la mayoría de la industria giran en torno a un proceso base asociado a la tecnología de células con superficie trasera de aluminio aleado con el sustrato (Al-BSF). El proceso base destaca por su reducido número de pasos y su simplicidad.

En una secuencia típica de fabricación de células de arquitectura Al-BSF, la primera etapa consiste en una limpieza de las obleas con un detergente con base alcalina. Esta etapa tiene por objetivo eliminar los principales residuos derivados del proceso de corte del lingote en obleas. A continuación se realiza un texturizado de la superficie de las obleas por medio de una sucesión de baños que estructuran la superficie de la oblea, maximizando la luz atrapada en el dispositivo y consiguiendo la mejora de su eficiencia total.

Los sustratos monocristalinos se texturizan en baños a temperaturas del orden de los 70 °C conteniendo agua desionizada, hidróxido de potasio (KOH) y surfactantes. En estos baños el silicio es atacado a distinta velocidad en función de su orientación cristalina. Esta velocidad de ataque variable favorece la creación de pirámides en la superficie de las obleas (Seidel, 1990).

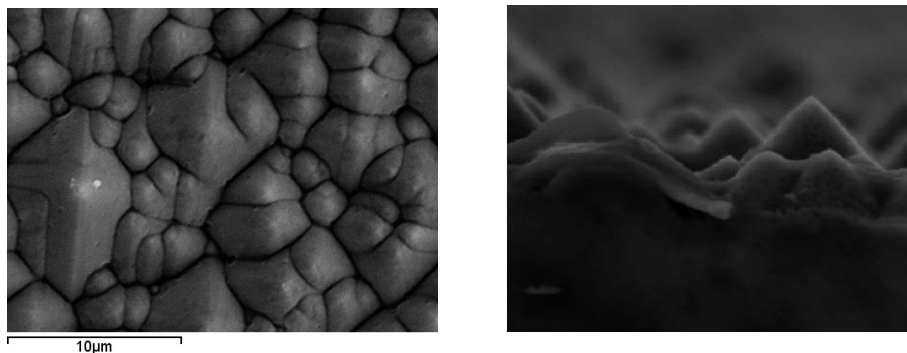


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica, obtenidas en la UPV en el ámbito de la presente tesis, mostrando la superficie frontal de una célula monocristalina tras el proceso de texturizado.

En el caso de los sustratos multicristalinos, la eficacia del texturizado con soluciones alcalinas es limitada por la existencia de cristales con orientaciones dispares. En este caso se opta frecuentemente por realizar un texturizado en soluciones ácidas donde se utiliza alcohol isopropílico (IPA), ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (Marstein, 2005).

A continuación se realiza una secuencia de baños de limpieza (HF y HCl) previa a la difusión y que tiene como objetivo la eliminación de las impurezas metálicas y óxido de silicio presente en la superficie tras su reacción con el aire y los líquidos de los baños precedentes (Morita, 1990).

La creación del emisor se realiza gracias a la difusión superficial de dopantes de signo contrario a los presentes en la base. El proceso de difusión se puede realizar en un horno de tubo de cuarzo a presión controlada donde se utiliza  $\text{POCl}_3$  en estado líquido como fuente de dopantes. El horno posibilita el transporte de los dopantes y su posterior deposición en la superficie de una de las caras de las obleas en forma de óxido de fósforo. Durante una etapa posterior, las altas temperaturas alcanzadas en el interior del horno (800-950 °C) permiten una difusión de los dopantes hacia el interior del sustrato posibilitando la creación de la unión PN.

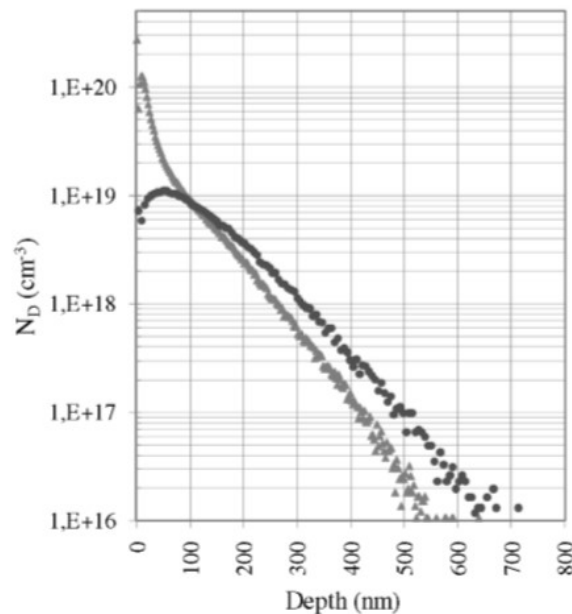


Figura 4. Concentración de dopantes en función de la profundidad tras una difusión en un horno de tubo de cuarzo en atmósfera controlada (triángulos) y tras la aplicación de etapas térmicas adicionales a alta temperatura (círculos) (Casant, 2012).

Tras la difusión, las obleas son introducidas en un baño de HF que permite la eliminación de la capa de óxido saturado de fósforo creada durante el proceso de difusión. El ataque elimina a su vez una porción adicional de la oblea original asegurando la obtención de una superficie libre de contaminantes.

En una etapa posterior se deposita una capa de nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{H}$ ) de 80 nm de espesor que servirá como capa antirreflectante. La deposición se realiza en ultra alto vacío mediante la técnica de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD). El alto contenido en hidrógeno presente en la capa de nitruro servirá como fuente de hidrógeno durante el posterior recocido de contactos. La presencia de hidrógeno reduce la recombinación de los portadores de carga en los defectos presentes en el interfaz entre el semiconductor y la capa delgada (Sopori, 2003), (Ali, 2005).

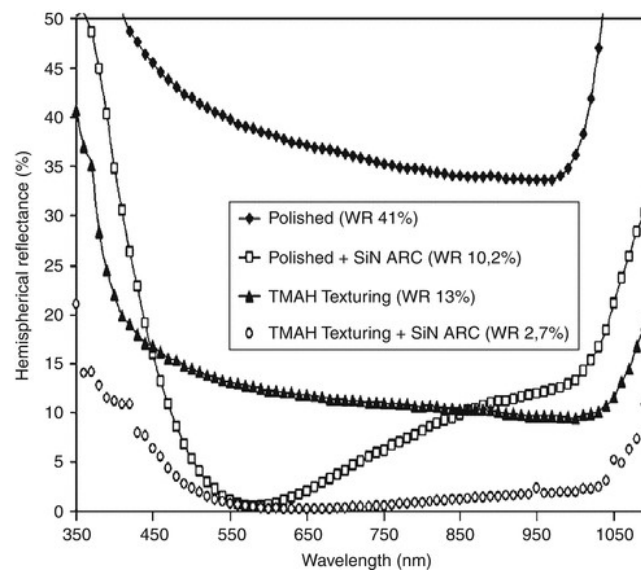


Figura 5. Reflexión en función de longitud de onda para sustratos con diferentes estados superficiales. Éstos incluyen superficies pulidas (*polished*) y texturizadas (*textured*) así como la presencia de una capa delgada antirreflectante de nitruro de silicio (SiN ARC) (Ali, 2005).

Por último se realiza una secuencia de etapas de proceso destinadas a la formación de los contactos metálicos. En primer lugar, se realiza la deposición de las pastas metálicas en las regiones donde se desea dotar de contactos al dispositivo. Industrialmente la técnica más extendida para su deposición y estructuración es la serigrafía.

El proceso de deposición estándar por serigrafía comprende tres pasos que permiten crear la estructura de contactos en la parte superior de la oblea. La pasta utilizada, que contiene plata y aluminio, es depositada siguiendo un diseño que permita a su vez el paso de la luz y la correcta recolección de corriente. En la parte inferior se aplica de manera uniforme una fina capa, compuesta mayoritariamente por aluminio, junto con unas pistas para

facilitar la futura interconexión para la construcción del módulo fotovoltaico.

Para posibilitar una unión apropiada entre el metal y el semiconductor fuertemente dopado, se incluye una etapa de calentamiento en un horno infrarrojo en línea. En el caso de la tecnología Al-BSF, esta etapa también se utiliza para la formación de una aleación entre el silicio y el aluminio depositado en la superficie posterior de la célula (Narasimha, 1999). El recocido óptimo depende de las características de las regiones del semiconductor a contactar y de las propiedades de las pastas metálicas. Las mejoras en el proceso de recocido así como en la formulación de las pastas metálicas ha permitido la realización del proceso de recocido de los contactos de ambas caras en una sola etapa (Bätzne, 2006).

Por último, es frecuente la introducción de una etapa adicional para asegurar un correcto aislamiento eléctrico. Esto permite minimizar la presencia de cortocircuitos ocasionados por una mala definición del dispositivo en el perímetro de la célula. El proceso puede realizarse mediante la aplicación localizada de un laser en el perímetro del substrato que permite aislar el emisor de la parte posterior de la célula.

## 1.4 Arquitecturas

Las células fotovoltaicas que han obtenido un mayor éxito comercial hasta la fecha son conocidas comúnmente como Al-BSF o *H-Patterned* (Fig. 6). Están presentes en el mercado con un rango de eficiencias que oscila habitualmente entre el 17% y el 18.5%.

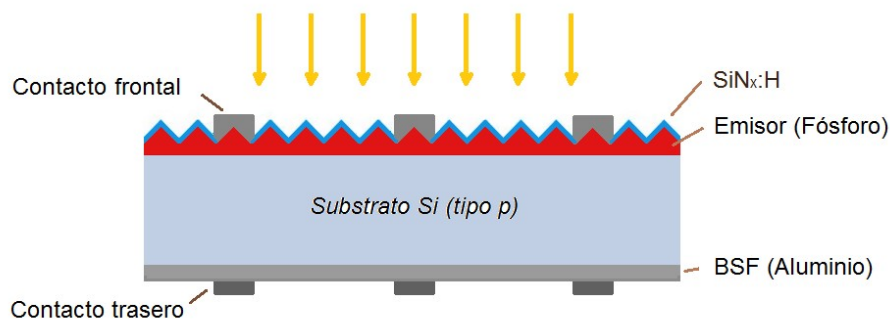


Figura 6. Estructura de una célula Al-BSF (figura de elaboración propia).

El substrato utilizado en las células Al-BSF es de silicio cristalino dopado con boro, con el emisor situado en la cara superior. En ésta, los contactos

adquieren forma de rejilla o peine para permitir que la luz incida de manera directa sobre la superficie. Las células Al-BSF deben su nombre a la formación a la capa continua de aluminio que cubre la superficie trasera que cumple las veces de reflector trasero y permite la creación de una región de silicio altamente dopado en aluminio. La presencia de esta región, junto con una región con menor nivel de dopaje, promueve la aparición de un campo eléctrico conocido como Back Surface Field (BSF). Este campo repele los portadores de carga minoritarios reduciendo la recombinación en la superficie trasera.

En la última década las células Al-BSF han alcanzado un gran desarrollo impulsado fundamentalmente por una reducción drástica en los costes de fabricación. A pesar de los avances tecnológicos que han posibilitado el aumento paulatino de la eficiencia, el potencial de aumentar más allá del 19% su eficiencia es reducido. Para poder incrementar de manera sustancial la eficiencia de los dispositivos construidos sobre sustratos de silicio cristalinos es necesario considerar otras arquitecturas de células (Szlufcik, 1997).

Una estrategia para aumentar la eficiencia consiste en la formación de ambos contactos en la superficie trasera de la célula con lo que se evita el sombreado de la superficie iluminada de la célula y se facilita su integración en módulos fotovoltaicos. A pesar de las ventajas inherentes a este tipo de arquitecturas, el proceso de fabricación resulta más laborioso, se introducen nuevos requerimientos al proceso de fabricación y se hace necesaria la utilización de sustratos de alta calidad. Estos inconvenientes han limitado hasta el momento la implantación de las células de contacto trasero a gran escala, aunque están llamadas a ocupar un papel relevante en la nueva generación de células fotovoltaicas (Cousins, 2010).

Entre las tecnologías de células de alta eficiencia que están siendo introducidas paulatinamente en el mercado, destacan las conocidas como *Passivated Emitter Rear Totally-diffused* (PERT) y *Passivated Emitter Rear Contact* (PERC). Ambas tecnologías basan su aumento de eficiencia en una reducción de la recombinación posterior por medio de una mejora de la pasivación de la superficie de la cara no iluminada.

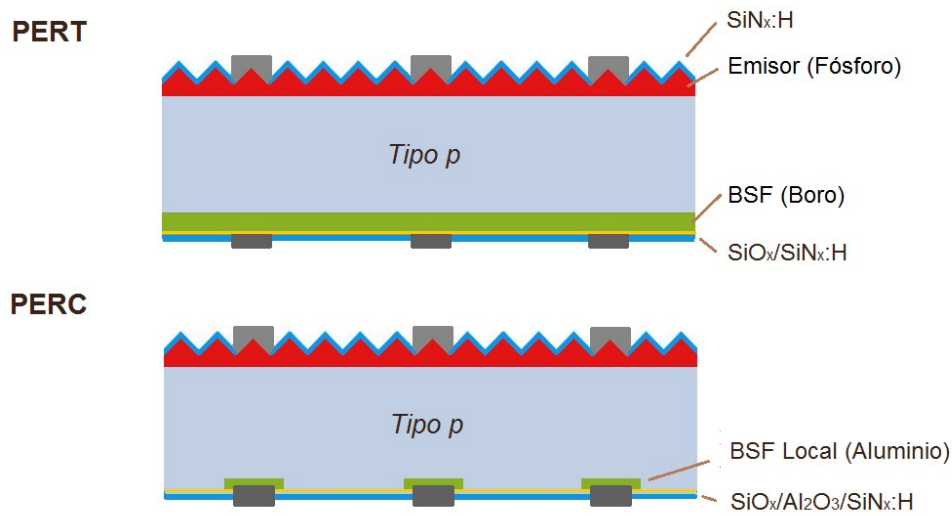


Figura 7. Estructura de células PERC y PERT comerciales sobre sustratos de silicio tipo p.

Las células PERT son también conocidas como células bifaciales ya que pueden captar luz solar por ambas caras lo que posibilita un aumento significativo de la eficiencia de conversión. Las células bifaciales con sustratos tipo p presentan una difusión frontal de fósforo y una difusión posterior de boro. Sobre las difusiones de las células bifaciales se deposita una capa de nitruro de silicio frontal y otra capa trasera que cumple funciones ópticas y de pasivación de la superficie.

Las células PERC sustituyen el BSF a lo largo de toda la superficie trasera por un BSF localizado únicamente bajo los contactos traseros permitiendo un buen contacto entre el semiconductor y los contactos metálicos. El resto de superficie trasera es recubierta por una sucesión de capas delgadas dieléctricas que minimizan la recombinación de los portadores de carga.

## 2 Defectos en cristales monocristalinos Cz

Los defectos presentes en los cristales de silicio pueden ser clasificados como intrínsecos o "nativos" al ser propios de imperfecciones de la red cristalina o extrínsecos por su naturaleza ajena a la red. Ambos tipos de defectos introducen en la red niveles adicionales de energía, éstos promueven la reducción del tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios ( $\tau$ ) por medio de un mecanismo de recombinación conocido como Shockley Read Hall (SRH) (Shockley, 1952).

La recombinación asociada a la presencia de defectos empobrece las propiedades eléctricas del material, reduciendo el tiempo de vida y con ello la longitud media que los portadores de carga viajan en el interior del sustrato antes de recombinarse. Este parámetro es conocido como longitud de difusión ( $L_d$ ) y se relaciona con  $\tau$  y la difusividad ( $D$ ) de los portadores de carga según la siguiente fórmula:

$$L_d = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (1)$$

El valor de  $\tau$  y  $L_d$  en el sustrato de una célula fotovoltaica, determinan en gran medida la probabilidad de que los portadores de carga minoritarios sean recolectados y extraídos del dispositivo contribuyendo a la generación de corriente.

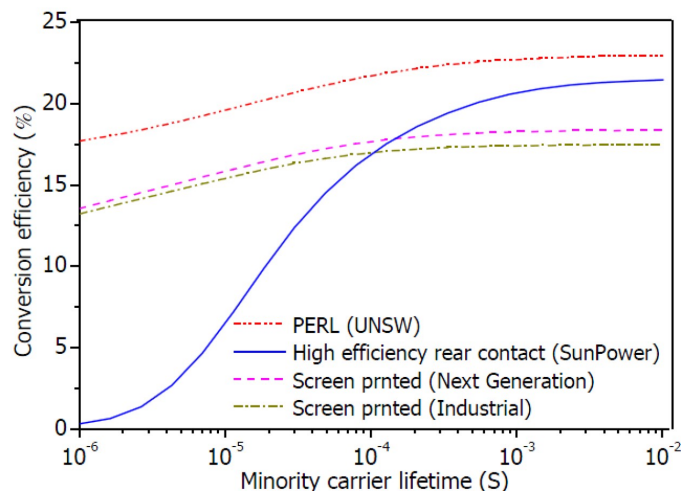


Figura 8. Eficiencia de diferentes tecnologías de células cristalinas de silicio en función del tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios en el sustrato (*Minority carrier lifetime*) (Yoon, 2012).



Si  $L_d$  no alcanza un valor mínimo, los portadores de carga fotogenerados en el interior del sustrato serán en su mayoría recombinados antes de poder alcanzar los contactos metálicos. Resulta, por tanto, fundamental controlar la presencia de defectos en el sustrato de manera que no limiten el comportamiento general del dispositivo fotovoltaico.

## 2.1 Defectos intrínsecos

Un control adecuado del proceso de crecimiento Cz, junto con la inclusión de una región inicial y final del lingote con diámetro variable, ha permitido a la industria de los semiconductores el crecimiento de lingotes libres de dislocaciones significativas (Dash, 1959). En estos lingotes los defectos intrínsecos puntuales constituyen la principal fuente de defectos intrínsecos.

Los defectos intrínsecos puntuales pueden diferenciarse en lagunas y defectos autointersticiales. Las lagunas se crean por la ausencia de un átomo de silicio en una posición de la malla cristalina (Fig. 9). La ausencia del átomo de Si provoca un reordenamiento orbital que determina el signo de la laguna, que puede tener carga neutra, positiva o negativa. El defecto autointersticial se crea al posicionarse un átomo de silicio fuera de la malla cristalina (Fig. 9).

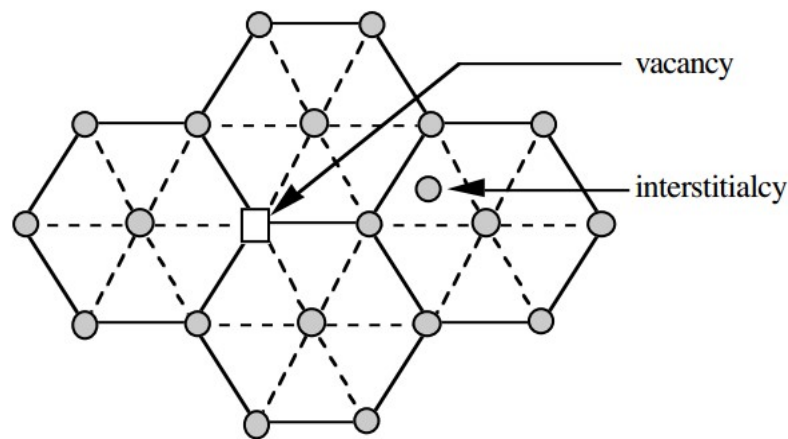


Figura 9. Ilustración de una laguna y un autointersticial en una estructura cristalina hexagonal en dos dimensiones (Morris, 2012)

Las imperfecciones puntuales en la red cristalina, creadas durante el crecimiento cristalino o posterior procesamiento del dispositivo, pueden evolucionar y dar lugar a microdefectos provocados por el agrupamiento de lagunas o auto-intersticiales (Föll, 1977), (Itsumi, 2002).

En 1982 Voronkov introduce un modelo (Voronkov, 1982) por el que asocia la distribución de los diferentes tipos de defectos intersticiales a los parámetros de crecimiento del lingote. Su modelo propone que la relación entre la velocidad de arrastre de la semilla ( $V$ ) y el gradiente de temperatura axial ( $G$ ) en el interfaz sólido/líquido del lingote, determina qué tipo de defectos predominaran en el cristal. Durante el crecimiento de un lingote, esta relación varía con una velocidad de arrastre notablemente superior durante la cristalización de la cabeza del lingote y un gradiente de temperatura creciente hacia de la periferia del lingote.

Durante la cristalización de lingotes de silicio Cz, los defectos intrínsecos puntuales se crean en una primera fase en la que la temperatura del baño de silicio alcanza la temperatura de fusión, tras lo que se difunden y recombinan dando lugar a las etapas de nucleación y crecimiento. A pesar de haber sido sujeto de investigación minuciosa, el mecanismo de formación de estos agrupamientos es todavía objeto de debate (Válek, 2012).

En un mismo lingote coexisten regiones con predominio de lagunas con regiones donde predominan los auto-intersticiales. En las primeras etapas de crecimiento del lingote las condiciones de crecimiento favorecen la coexistencia para una misma fracción solidificada de regiones con predominio de autointersticiales, regiones con predominio de lagunas así como de regiones de transición (Fig. 10). Los parámetros de crecimiento de los lingotes industriales determinan que de manera habitual el crecimiento se realice en régimen donde predomina la generación de lagunas.

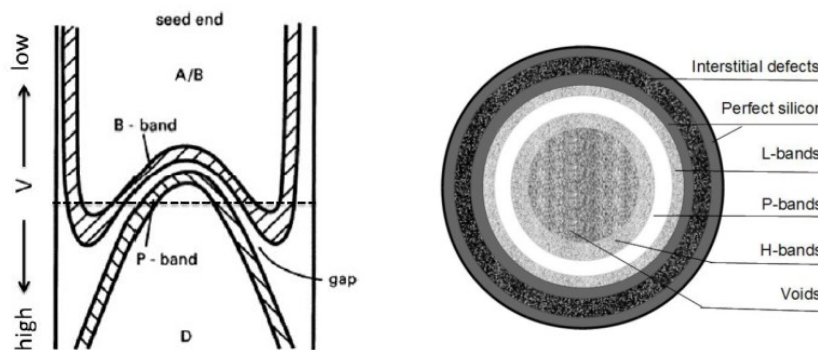


Figura 10. Diagrama esquemático de la estructura de un lingote Cz en la región en torno a la transición  $V/G$ .

Los lingotes monocristalinos fabricados en la industria fotovoltaica son crecidos a velocidades de crecimiento y enfriamiento considerablemente superiores a las de la industria de los semiconductores. Este hecho provoca la aparición de múltiples defectos, pudiendo dar lugar a regiones con altos

niveles de defectos donde puede incluso llegarse a la pérdida de la estructura monocristalina.

## **2.2 Defectos extrínsecos**

### **2.2.1 Tipología y origen**

Los defectos puntuales extrínsecos están constituidos por átomos diferentes a los de la red cristalina en los que se integran. Estos átomos pueden ocupar posiciones de la red, en cuyo caso se denominan átomos sustitucionales, o bien insertarse en posiciones normalmente no ocupadas en cuyo caso se denominan átomos intersticiales.

A pesar de que los procesos de purificación del silicio metalúrgico desarrollado por la industria de los semiconductores permiten obtener grados de pureza elevados, las especificaciones del silicio utilizado para la fabricación de células fotovoltaicas son diversas (SEMI, PV17-1012). En cualquier caso, los substratos de silicio sobre los que se construyen los dispositivos fotovoltaicos contienen una amplia variedad de elementos extrínsecos en pequeñas proporciones que han sido introducidos ya sea de manera voluntaria (p.e dopantes) o involuntaria.

La introducción de elementos extrínsecos en la red cristalina promueve nuevos niveles de energía en la red cristalina. Estos niveles de energía pueden atrapar portadores de carga, favoreciendo su posterior recombinación y reduciendo consigo el tiempo de vida medio de los mismos entre su generación y su recombinación. El poder de recombinación de las impurezas depende del nivel de energía introducido en la malla cristalina así como su capacidad de atrapar portadores de carga. Esta capacidad es conocida como sección eficaz de captura.

Aunque un porcentaje considerable de las impurezas provienen del proceso de purificación del silicio, buena parte de las mismas se incorporan al silicio tanto durante el proceso de cristalización del substrato, que servirá como base para la fabricación de la célula fotovoltaica, como durante el proceso de fabricación del dispositivo (Coletti, 2012). En el caso del crecimiento Cz, una buena parte de las impurezas incorporadas involuntariamente durante la cristalización provienen, además del polisilicio utilizado como materia prima, de una fusión parcial del crisol de cuarzo y de los elementos de grafito que sirven para calentarlo (Harada, 1995), (Gilmore 1998).

La incorporación de las impurezas durante el proceso de solidificación y su distribución a lo largo del cristal, está fuertemente condicionada por las leyes de segregación solido-líquido que se explicaran con más detalle a continuación.

### 2.2.2 Estado y distribución de impurezas en lingotes de silicio

El estado y distribución de las impurezas en los substratos de silicio cristalino dependen en gran medida de su solubilidad (S) y difusividad (D) en el silicio. La solubilidad de una impureza se entiende como la máxima concentración de la misma que puede disolverse en la red cristalina a determinada T y puede caracterizarse para temperaturas inferiores a la temperatura eutéctica a través de la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$S = S_0 e^{-\left(\frac{H_t}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

donde  $S_0$  es un factor pre-exponencial independiente de T,  $H_t$  es la entalpia de solución y  $k_B$  es la constante de Boltzman. El hecho de que la solubilidad decrezca fuertemente con T favorece su precipitación durante la etapa de enfriamiento tras la cristalización.

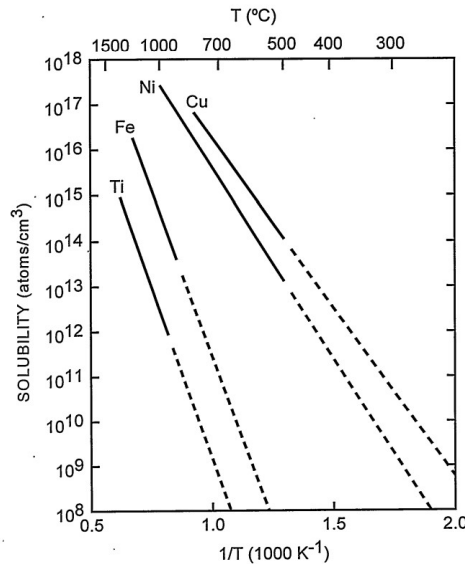


Figura 11. Solubilidad en el silicio de los metales de transición representativos (Myers, 2000).

Los procesos de difusión constituyen un elemento determinante en la distribución de los dopantes en los substratos de silicio. A su vez, la difusión influye en la reordenación de las impurezas que pueden agruparse en conglomerados durante los procesos térmicos posteriores a la fabricación del cristal de silicio. La difusividad sigue igualmente un comportamiento que puede ser modelizado por una ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{H_t}{k_B T}\right)} \quad (3)$$

donde  $D_0$  es un factor pre-exponencial independiente de la  $T$  y  $H_m$  representa la entalpia de migración

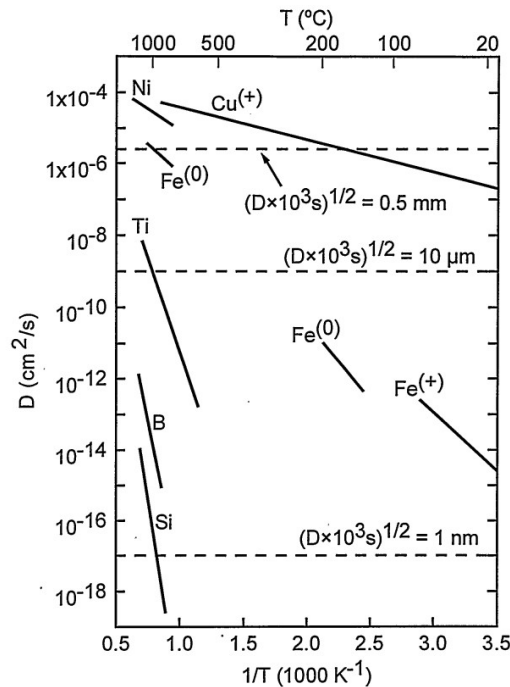


Figura 12. Coeficientes de difusión en silicio de metales de transición (Ni, Fe, Cu, Ti) que ocupan posiciones intersticiales junto a elementos que ocupan posiciones sustitucionales (Si y B) (Myers, 2000).

A lo largo de los procesos de cristalización, las impurezas presentes en el baño de silicio se incorporan de manera progresiva al lingote según su afinidad a la fase sólida determinada por su coeficiente de segregación  $k$  en el silicio. El coeficiente de segregación de una determinada impureza  $k_x$  depende de la concentración del elemento en la fase sólida  $C_s$  y en la fase líquida  $C_l$  en el interfaz sólido-líquido (Ec. 4).

$$k_X = \frac{[C_s]}{[C_l]} \quad (4)$$

Generalmente las impurezas presentes en el silicio (tabla 1) presentan coeficientes de segregación inferiores a uno por lo que tienden a concentrarse en el baño de silicio fundido a lo largo del proceso de cristalización. Este hecho favorece una concentración creciente de impurezas en el cristal con el transcurso de la cristalización produciendo altas concentraciones de impurezas en la última fracción solidificada del lingote.

Elemento	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
K <sub>x</sub>	2×10 <sup>-3</sup>	3.5×10 <sup>-1</sup>	8.0×10 <sup>-1</sup>	8.0×10 <sup>-6</sup>	4.0×10 <sup>-4</sup>

Tabla 1. Coeficientes de segregación para las principales impurezas dopantes y metálicas en silicio según la recopilación de estudios de segregación llevada a cabo por Trumbore (1960).

La ley de Scheil (Scheil, 1942) se utiliza para estimar la concentración de una determinada impureza  $[X]$  en función de la fracción solidificada  $f_s$  de un lingote a partir de la concentración  $[X]_c$  de éste en la carga inicial de silicio previa a su fundición en el crisol:

$$[X](f_s) = k_X [X]_c (1 - f_s)^{k_X - 1} \quad (5)$$

## 2.2.3 Elementos extrínsecos principales en lingotes Cz

### 2.2.3.1 Elementos dopantes

Los elementos dopantes se caracterizan por una alta solubilidad, por disolverse casi exclusivamente en posiciones sustitucionales de la red y por ser fácilmente ionizables (Fahey, 1989). Si están presentes en supersaturación a altas temperaturas pueden asociarse entre ellos formando aglomerados o pequeños precipitados.

El dopaje de un material semiconductor se produce al introducirse en su red cristalina una impureza con un número de electrones de valencia diferente a los del semiconductor. En caso del silicio, con valencia +4, se añaden elementos de valencia +3 (como el boro o el aluminio) o de valencia +5 (como el fósforo o el arsénico).

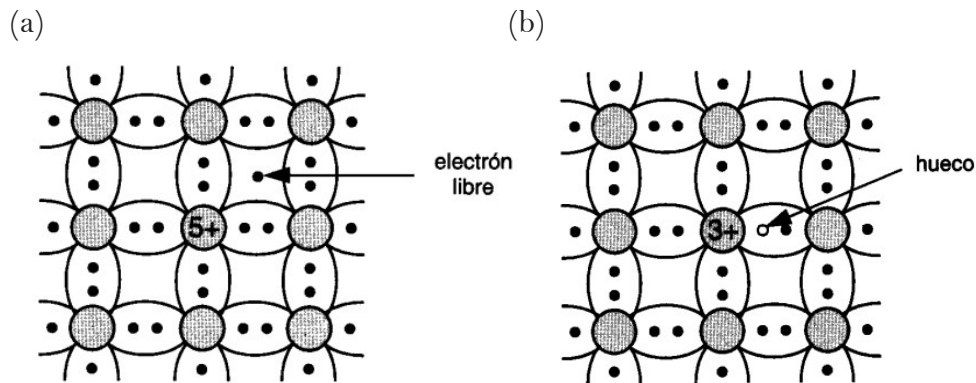


Figura 13. Estructura del enlace del silicio dopado con un elemento de valencia +5 (a) y valencia +3 (b) con la consecuente generación de un electrón libre y un hueco respectivamente.

El proceso de dopado del silicio permite la introducción localizada de dopantes en el sustrato, creando regiones con un número de electrones órdenes de magnitud más altos que el número de huecos (región n) o de agujeros (región tipo p). La creación de estas regiones dopadas constituye un elemento fundamental para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

La unión de silicio dopado n y p (unión p-n) posibilita una separación efectiva de los portadores de carga una vez estos han sido generados. En el caso de los dispositivos fotovoltaicos, la separación en la unión p-n de las cargas anteriormente fotogeneradas en el sustrato, impiden su recombinación y posibilitan su extracción por medio de los contactos metálicos.

Para la formación de la unión p-n se puede recurrir al dopaje localizado sobre un sustrato previamente dopado con un elemento dopante de signo contrario. El dopaje de los sustratos utilizados para la fabricación de células fotovoltaicas se lleva a cabo habitualmente durante el proceso de cristalización al incluirse del elemento dopante en el baño de silicio. La distribución del dopante a lo largo del lingote está determinada por las particularidades del proceso de crecimiento del lingote en las que juegan un papel clave la concentración de dopantes en el baño y las leyes de segregación.

Aunque la recombinación en el sustrato es creciente con el incremento de la concentración de dopantes, la concentración de dopantes también influye tanto en el proceso de fabricación como en el funcionamiento final del dispositivo. La concentración de dopantes óptima varía por tanto en función

de múltiples parámetros que dependen de las características del sustrato y del dispositivo (Geerligts, 2004).

### 2.2.3.2 Impurezas metálicas

Entre las impurezas que introducen niveles de energía intermedios en detrimento de las propiedades eléctricas del silicio (Fig. 14), los metales y en especial los metales de transición han sido estudiados extensivamente (DeLeo, 1981), (Weber, 1983), (Yoon, 2012). Estos destacan por introducir niveles profundos de energía y por ser difusores rápidos en el silicio, especialmente en las altas temperaturas que se alcanzan durante las diferentes etapas de procesamiento asociadas al crecimiento de lingotes y fabricación de dispositivos.

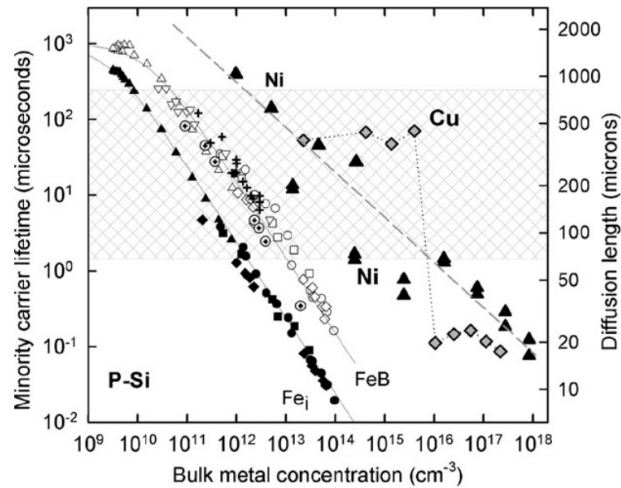


Figura 14. Impacto en  $\tau$  y  $L_d$  de la concentración de Ni, Cu y Fe en un monocristal de silicio dopado con fósforo. La región sombreada indica el rango de  $\tau$  y  $L_d$  habitual en las células fotovoltaicas estándar (Istratov, 2006).

La mayoría de los metales de transición se integran en la red cristalina como impurezas intersticiales cuando se encuentran por debajo del límite de solubilidad. En este caso pueden ser especialmente perjudiciales en el caso de que estén distribuidos uniformemente por el sustrato. En todo caso, su efecto altamente recombinante persiste al aglomerarse y precipitar.

Las impurezas metálicas son comunes en los sustratos fotovoltaicos y tienen un origen diverso. Están ya presentes en el polisilicio que se utiliza como materia prima y son también introducidas durante el crecimiento del lingote. Las etapas de procesamiento de las células entre las que se incluyen tratamientos químicos, de difusión y de recocido, constituyen a su vez



fuentes potenciales de contaminación. El contenido en impurezas metálicas, puede degradar considerablemente las propiedades eléctricas de los substratos de silicio (Fig. 14) e influenciar el comportamiento final de las células fotovoltaicas (Fig. 15) (Davis, 1980), (Hofstetter, 2009).

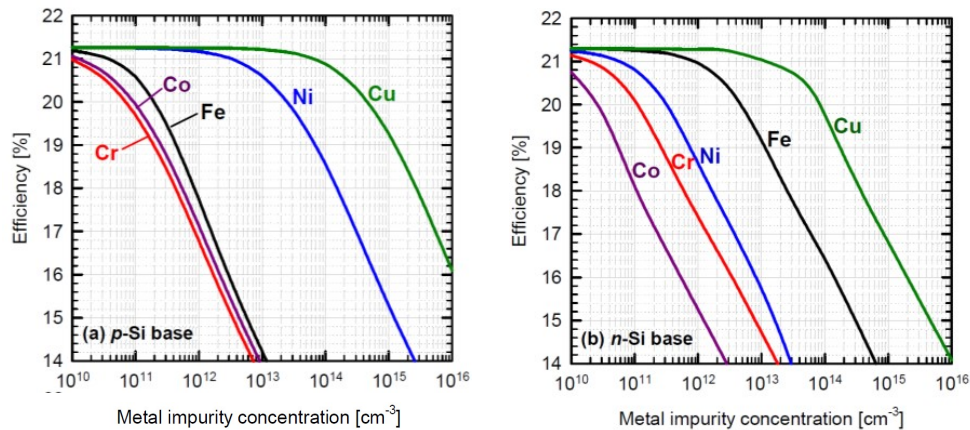


Figura 15. Simulación realizada de la influencia de la concentración de diferentes metales en la eficiencia de células PERC considerando substratos de silicio tipo p (a) y tipo n (b) de resistividad ( $\rho$ ) = 1.5  $\Omega$ .cm (Schmidt, 2012).

Entre las impurezas metálica de mas interés en el silicio fotovoltaico, destacan el Fe, Cr, Ni, Cu y Co por la combinación de su efecto en las propiedades eléctricas y por encontrarse de manera frecuente en los substratos con aplicación fotovoltaica. En este sentido, el hierro constituye uno de los elementos metálicos con mayor impacto negativo (Macdonald, 2004), tanto por su efecto en las propiedades eléctricas como por ser un elemento común en el polisilicio con grados de pureza no elevados. A su vez se encuentra frecuentemente en los procesos de crecimiento del lingote y fabricación de la célula.

El efecto del hierro en el silicio se ha estudiado ampliamente tanto teórica como experimentalmente (Istratov, 1999). Está presente en el silicio como átomo intersticial ( $Fe_i$ ) o formando complejos con otros defectos (Greulich-Weber, 1984). A T ambiente el hierro intersticial introduce un nivel de energía donora ( $E_D$ ) en torno a  $+0.375 \pm 0.015$  eV (Feichtinger, 1978). Al estar cargado positivamente tiende a asociarse con defectos cargados negativamente. Se han identificado más de 30 complejos asociados al hierro en el silicio con cerca de 20 niveles de energía vinculados al hierro (Istratov, 1999).

En las aplicaciones fotovoltaicas, la asociación entre el hierro y el boro para formar complejos Fe-B ocupa un lugar destacado. A pesar de tratarse de un complejo con un fuerte poder recombinante (Macdonald, 2001), este complejo se disocia bajo la acción de la luz por lo que su efecto perjudicial se ve significativamente reducida una vez la célula es iluminada de manera continua. A pesar de que su efecto en el comportamiento de las células expuestas al sol es limitado, la medida de la evolución del tiempo de vida asociada a su disociación en un sustrato de silicio puede ser utilizada para cuantificar la cantidad de  $Fe_i$  presente en sustrato.

### **2.2.3.3 Oxígeno**

#### **2.2.3.3.1 Origen**

Buena parte del oxígeno presente en las obleas de silicio es incorporado durante el proceso de cristalización (Xi, 2007). En el caso del crecimiento por el método Cz, la fuente principal es el crisol de cuarzo en el que el silicio es fundido para su posterior recristalización (Togawa, 1966). La gran masa de silicio fundido provoca la disolución parcial del crisol, incorporando el oxígeno presente en el mismo en el baño de silicio. La homogeneización del contenido en oxígeno es favorecida por los procesos de convección y difusión desde las regiones próximas a la pared del crisol hacia el centro del baño (Prasad, 1997). La mayor parte del oxígeno del baño de silicio se evapora en forma de SiO, dando lugar a una atmósfera del horno de cristalización rica en SiO (Togawa, 1995).

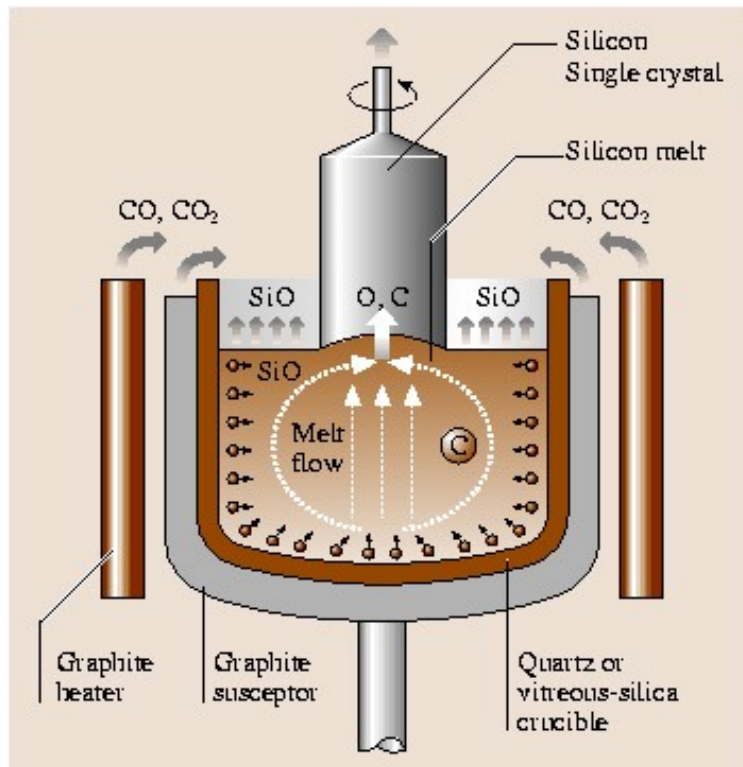


Figura 16. Principales fuentes de oxígeno y carbono en el interior de un horno Cz (Shimura, 2007).

Durante la cristalización, el oxígeno es incorporado en el cristal en posición intersticial ( $O_i$ ). Esta incorporación, que se realiza desde el baño de silicio fundido a través del frente de cristalización, es regida principalmente por la concentración de oxígeno en el baño y las leyes de segregación del oxígeno en el silicio (Kim, 1991). La etapa de enfriamiento del lingote tras la cristalización facilita la difusión hacia el interior del cristal del oxígeno inicialmente incorporado. La disminución de la solubilidad del mismo con el descenso de temperatura promueve la agregación de átomos de oxígeno favoreciendo su precipitación (Borghesi, 1995). A su vez, los tratamientos térmicos a los que se somete el sustrato durante la fabricación de las células fotovoltaicas harán evolucionar la posición y estructura del oxígeno presente en la red cristalina (Shimura, 1980).

Se atribuye a la distribución de los flujos de convección en el interior del baño de silicio una influencia dominante en la incorporación del oxígeno en el silicio, determinando tanto la cantidad como su distribución en el interior del cristal (Borghesi, 1995).

### **2.2.3.3.2 Defectos asociados**

Existe una extensa variedad de defectos asociados a la presencia de oxígeno en los substratos de silicio cristalino tales como Donantes Térmicos (TD), precipitados de oxígeno, o complejos formados a partir de su interacción con el boro. Estos defectos pueden limitar considerablemente la eficiencia de las células fotovoltaicas (Sopori, 1988), especialmente en un contexto de eficiencias de conversión crecientes ( $\eta$ ).

#### **Precipitados de oxígeno**

La primera etapa de la precipitación es la nucleación en la que se agregan unos pocos átomos de oxígeno. Una vez se crea este agregado, éste puede o bien crecer hasta formar precipitados de oxígeno o bien disolverse. Este proceso está determinado por las características del cristal así como por los tratamientos térmicos a los que sea sometido (Borghesi, 1995). La precipitación puede ocurrir en lugares de la red cristalina donde se encuentren átomos de  $O_i$  próximos así como en torno a defectos de la red.

El silicio crecido mediante la técnica Cz permite obtener cristales con una baja concentración de imperfecciones donde la precipitación ligada a defectos es reducida. Sin embargo, los lingotes Cz con aplicaciones fotovoltaicas presentan a menudo un nivel más elevado de imperfecciones. Diversos estudios han mostrado círculos concéntricos con tiempos de vida reducidos ligados a la precipitación de oxígeno en obleas y células fotovoltaicas (Haunschild, 2011), (Angelkar, 2012).

Los precipitados de oxígeno afectan el tiempo de vida de los portadores minoritarios de los substratos pudiendo degradar de manera considerable el comportamiento eléctrico de las células fotovoltaicas (Murphy, 2014). En este sentido, los estudios de Haunschild *et al.* han evidenciado reducciones de eficiencia de hasta el 4% absoluto tras la formación de precipitados de oxígeno (Haunschild, 2011).

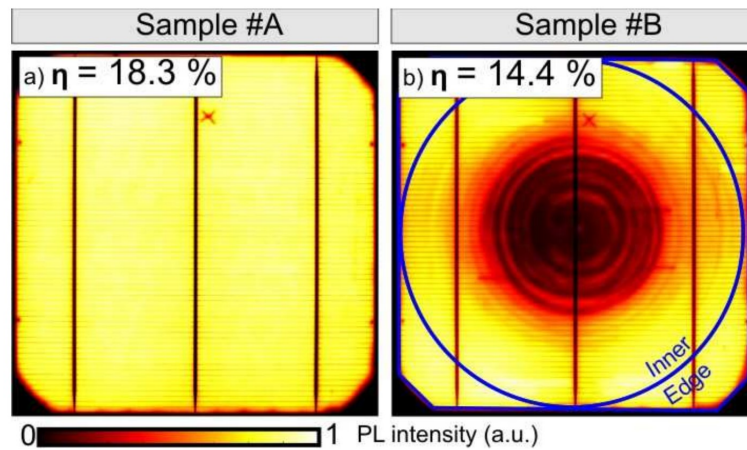


Figura 17: Imágenes de fotoluminiscencia (PL) (a) Célula no afectada por precipitados de oxígeno, (f) Célula mostrando un patrón del tiempo de vida de los portadores de carga degradados siguiendo un patrón de círculos concéntricos asociados a la precipitación de oxígeno (Haunschild, 2011).

### Complejos boro-oxígeno

Los complejos boro-oxígeno (B-O) se forman cuando una célula fotovoltaica cuyo sustrato de silicio ha sido previamente dopado con boro es sometida a la acción de la luz. Estos complejos son altamente recombinantes, afectando el tiempo de vida de los portadores de carga y pudiendo conducir a pérdidas de eficiencia superiores al 10% relativo tras unas pocas horas de iluminación (Fischer, 1974). La comunidad científica ha propuesto diversos modelos (Schmidt, 2004), (Voronkov, 2010), (Voronkov, 2012) para explicar el origen de los complejos, aunque el mecanismo de asociación del oxígeno y el boro así como su estructura siguen siendo objeto de debate.

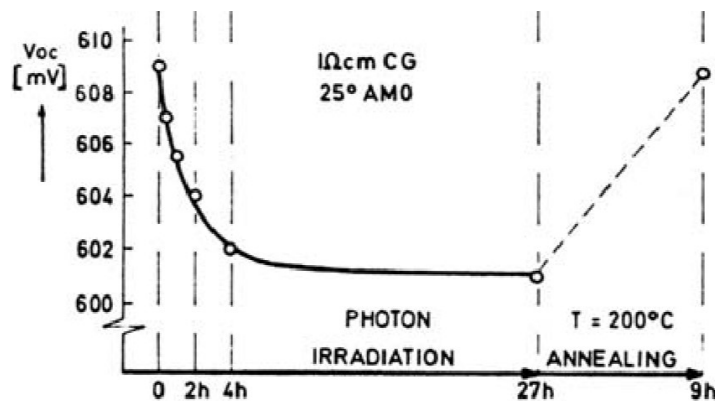


Figura 18. Degradación de la tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) observada por Fischer *et al.* (Fischer, 1974) tras las primeras horas de exposición a la luz de un sustrato dopado con boro.

Recientemente se ha demostrado que los complejos B-O se pueden desactivar permanentemente bajo la acción combinada de T y la inyección de portadores de carga (Herguth, 2006), (Herguth, 2008). El proceso de regeneración resultante se conoce como *Light Induced Regeneration* (LIR) cuando la inyección de portadores es promovida por una fuente de iluminación externa y *Current Induced Regeneration* (CIR) cuando los es por una fuente de alimentación externa. La velocidad de la regeneración se ha correlacionado experimentalmente con T, típicamente en el intervalo de 120-220 °C, y la iluminación. Se ha observado que T y el nivel de inyección ( $\Delta n$ ) aceleran el proceso de regeneración.

### **Donantes Térmicos**

Los donantes térmicos constituyen una familia particular entre los complejos provenientes de la agregación de átomos de oxígeno. Se forman en rangos de T moderada (350-500 °C) y se caracterizan por estar cargados eléctricamente y actuar como donantes de electrones, pudiendo influenciar la conductividad del silicio donde están presentes. A esta modificación de la conductividad, se añade una significativa actividad recombinante (Hu, 2012) (Dreckschmidt, 2013), especialmente cuando se generan familias de TD complejas como las formadas durante un tiempo prolongado en temperaturas del rango de los 350-500 °C.

Durante el enfriamiento de un lingote Cz industrial, los donantes térmicos formados durante un rango de temperaturas entre 350 y 500 °C (Londos, 1993), pueden alcanzar concentraciones superiores a los  $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Concentraciones de este orden tienen un gran impacto en la resistividad de los substratos, pudiendo dar lugar a importantes desviaciones respecto a las previstas por las leyes de segregación de los dopantes en determinadas regiones del lingote.

### **2.2.3.3.3 Caracterización del oxígeno en substratos de silicio**

Dado que  $O_i$  es precursor de múltiples defectos, su caracterización y control en obleas y lingotes es esencial, especialmente en materiales ricos en  $O_i$  como es el caso de los lingotes Cz. Debido a aspectos inherentes a la técnica de crecimiento Cz descritos anteriormente, la distribución espacial de  $O_i$  y de sus defectos asociados, es radial y longitudinalmente no homogénea. Este hecho señala al  $O_i$  como una fuente de inhomogeneidad a tener en cuenta en los substratos de silicio Cz.

Aunque existen múltiples técnicas para la determinación del contenido de oxígeno en el silicio, como la difracción por rayos X o la Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS), la técnica más extendida es la de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Se trata de una técnica precisa, con potencial para caracterizar defectos con resoluciones elevadas y que permite obtener la cantidad de  $O_i$  discriminándolo de la cantidad total de oxígeno (Iino, 1993). Sin embargo, para que una muestra de silicio pueda ser caracterizada por FTIR, se requieren unas características dimensionales específicas así como una preparación minuciosa de la superficie. Esto convierte a la técnica en costosa y poco operativa para la caracterización de lingotes y obleas de silicio con aplicación fotovoltaica.

Recientemente Veirman *et al.* han demostrado que es posible caracterizar  $O_i$  en obleas de silicio monocristalino de una manera precisa y sin necesidad de realizar preparación de la superficie (Veirman, 2011). La técnica de caracterización, conocida como *OxyMap*, extrae  $[O_i]$  a partir de la cinética de generación de TD. A su vez la técnica permite obtener la cantidad real de dopantes así como la de TD generados durante el proceso de enfriamiento del lingote ( $TD_{ini}$ ). En la figura 19 se muestran los principales pasos de la técnica propuesta por Veirman que se recordarán brevemente a continuación.

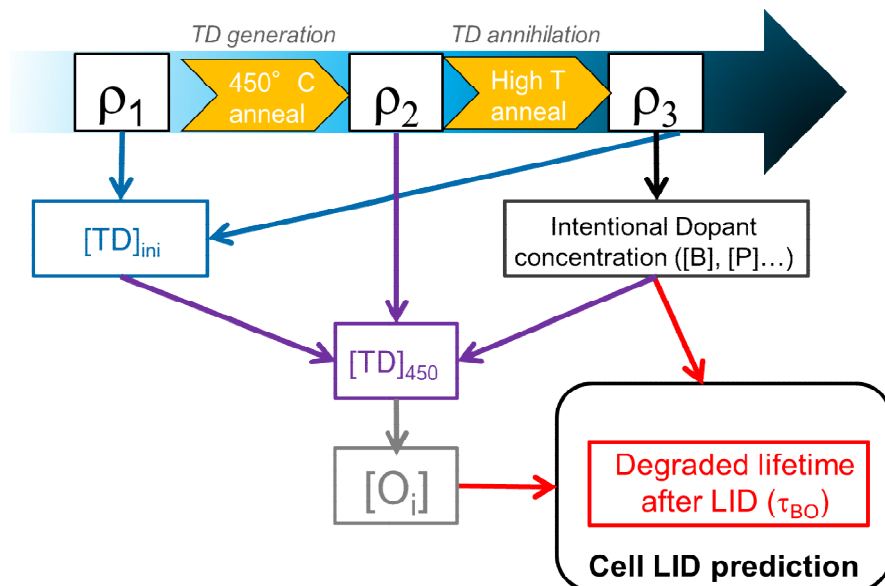


Figura 19. Procedimiento de caracterización utilizado en este trabajo tal y como ha sido implementada en "OxyMap".

El procedimiento incluye dos etapas de recocido, en las que se mide la resistividad antes del primer recocido ( $\rho_1$ ), entre los dos recocidos ( $\rho_2$ ) y tras

el segundo recocido ( $\rho_3$ ). Dado que las obleas ya contienen cantidades significativas de  $TD_{ini}$  antes de ser procesadas en células la resistividad inicial se puede calcular como:

$$\rho_1 = \frac{1}{([B] - 2 \times [TD]_{ini}) q \mu_{h,1}} \quad (6)$$

Donde  $[B]$  es la concentración de boro,  $q$  la carga elemental y  $\mu_{h,1}$  la movilidad de arrastre de los huecos. El factor 2 delante de  $[TD]_{ini}$  surge del carácter de donante doble de los TD en los substratos de silicio tipo p. El valor de  $\mu_h$  proviene de la corrección empírica del modelo de Klaassen propuesta por Forster *et al.* (2012). Este modelo ha demostrado reproducir de manera precisa el valor de  $u_h$  en silicio compensado, por lo que ha sido utilizado para el cálculo al compensar los TD los dopantes de boro.

El primer recocido se lleva a cabo a 450 °C y tiene como objetivo la generación de una cantidad suficiente de TD ( $[TD]_{450}$ ) para inducir un cambio detectable en  $\rho$  de  $\rho_1$  a  $\rho_2$ . Una vez se completado el primer recocido la resistividad cambia a:

$$\rho_2 = \frac{1}{([B] - 2 \times [TD]_{ini} - 2 \times [TD]_{450}) q \mu_{h,2}} \quad (7)$$

Una segunda etapa de recocido, conocida como *Thermal Donor Anneal* (TDA), se realiza a 850 °C durante el tiempo suficiente para eliminar los TD. Tras este segundo recocido,  $\rho_3$  puede ser calculado como:

$$\rho_3 = \frac{1}{[B] q \mu_{h,3}} \quad (8)$$

$\rho_3$  es entonces un reflejo directo de la concentración de dopantes presentes en la muestra, posibilitando entonces su determinación exacta. Una vez que  $[B]$  se determina a partir de la Ec. 8, el valor de  $[TD]_{ini}$  se extrae usando la Ec. 6 mientras que  $[TD]_{450}$  es a su vez calculado a partir de la Ec. 7.

Por último, el valor de  $[O_i]$  se determina mediante una expresión empírica que caracteriza la cinética de generación de TD a 450 °C. Esta expresión



permite establecer TD como una función de la concentración de  $O_i$  y el tiempo de recocido, posibilitando la determinación TD a partir de una concentración en  $O_i$  y tiempo de recocido conocidos así como el cálculo de  $O_i$  a partir de los valores de  $[\text{TD}]_{450}$  y el tiempo de recocido.

La expresión empírica ha sido establecida por Veirman *et al.* a partir de una extensa caracterización de la cinética de generación de TD que incluye mediciones de  $\rho$  mediante la técnica de 4 puntas (4PP) y la utilización de las Ecuaciones 6 a 8. Las mediciones fueron realizadas en un conjunto de 42 muestras seleccionadas de la parte inferior, media y superior en lingotes de silicio industriales. Este conjunto incluye lingotes tanto de tipo p como un amplio rango de  $\rho$  (0.5 a 200  $\Omega\cdot\text{cm}$ ).



### **3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**



El trabajo contará con la colaboración del Comisariado de Energía Atómica y energías renovables (CEA), organismo público de investigación científica en el ámbito de la energía, ciencias de la material y tecnologías de la información promovido por el estado francés. En este sentido cabe remarcar que la mayor parte del trabajo experimental será realizado en las instalaciones del CEA situadas en el Instituto Nacional de Energía Solar (INES) en Chambéry (Francia).

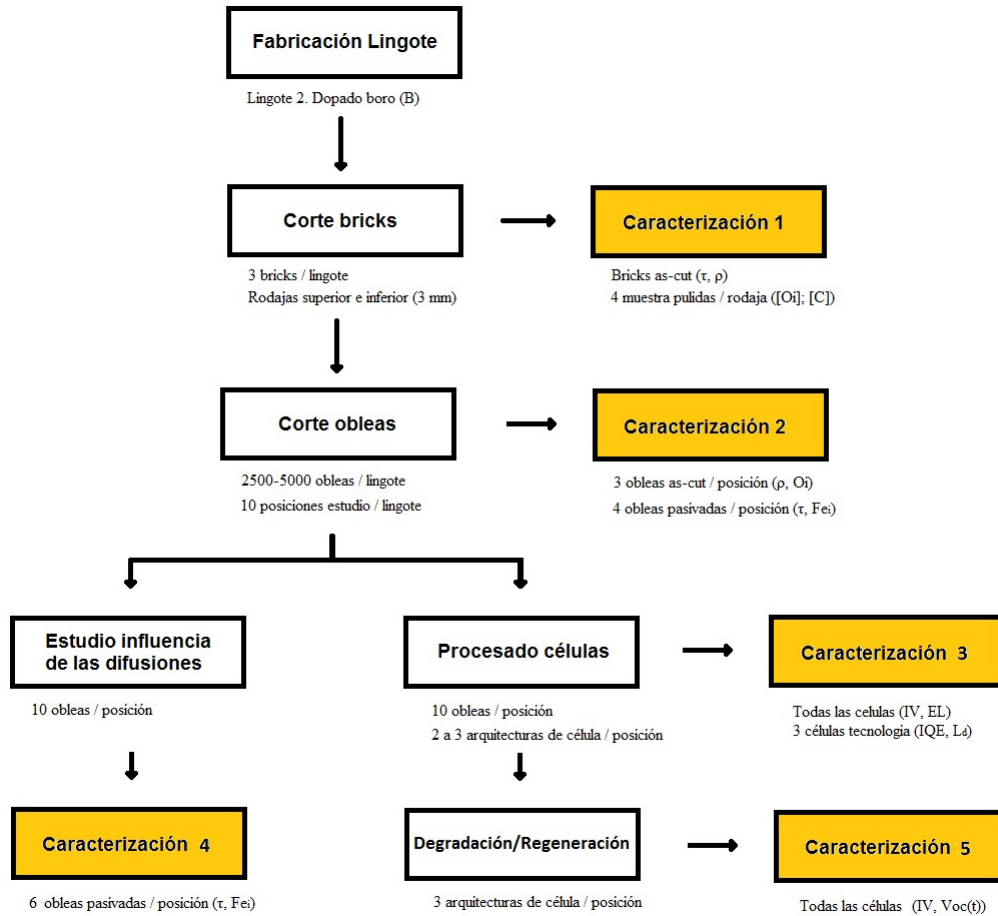


Figura 20. Secuencia de la principales etapas de la investigación.

Se utilizará como material de partida un lingote (tipo p) de silicio monocristalino tipo Cz de 200 mm de diámetro y entre 1100 mm y 2000 mm de longitud, dopado con boro. El lingote será cortado en bloques de silicio prismáticos conocidos como *bricks*. Los *bricks* serán sometidos a una primera etapa de caracterización para proceder a su corte en obleas de 180  $\mu\text{m}$  de espesor nominal. Un grupo de 300 obleas de cada lingote será seleccionado para proceder a la caracterización extensiva del lingote y posibilitar los estudios previstos en el trabajo que ocupa la presente tesis.

# 1 Fabricación, corte y caracterización del lingote

En primer lugar se procederá al crecimiento de un lingote Cz dopado con boro y fabricado a partir de silicio purificado mediante el proceso Siemens. El lingote poseerá dimensiones y características acorde a los estándares actuales de la industria fotovoltaica, incluyendo un diámetro de 200 mm compatible con la fabricación de obleas semi-cuadradas de  $156 \cdot 156 \text{ mm}^2$  así como una longitud superior a 1000 mm.

Tras el crecimiento, se cortará el lingote en la dirección radial con el objetivo de extraer una rodaja superior y otra inferior de 3 mm de espesor de donde se extraerán 4 muestras para realizar una caracterización composicional de la región superior e inferior del lingote. Las muestras serán debidamente cortadas y pulidas para poder realizar una medida del contenido en oxígeno y carbono mediante FTIR.

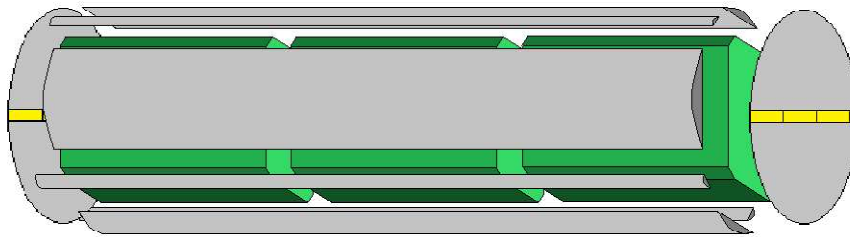


Figura 21. Planificación de corte del lingote incluyendo tres bloques de silicio (en verde) para su posterior corte en obleas. También se incluye la obtención de muestras superior e inferior (en amarillo) para la medida composicional por medio de FTIR.

A continuación se realizará una serie de cortes en la dirección longitudinal (Fig. 21) y transversal con la intención de obtener tres *bricks* de la parte central del lingote. Los restos del corte serán marcados y apartados para posibilitar el estudio del potencial de caracterización del lingote a partir de los restos del corte.

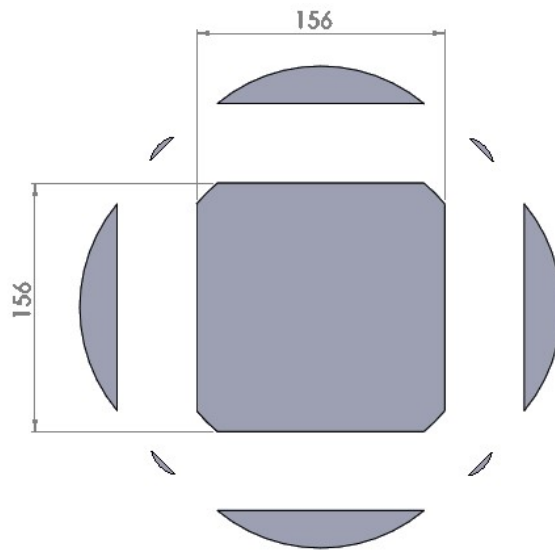


Figura 22. Detalle del corte longitudinal del lingote donde se observa un cuerpo central cuya sección corresponde a la sección final de las obleas a fabricar.

Tras la obtención de los *bricks* se procederá a su caracterización eléctrica. Ésta incluirá medidas de resistividad y del tiempo de vida de los portadores de carga mediante la técnica de *micro-wave Photoconductivity Decay* ( $\mu$ -PCD). La medida por  $\mu$ -PCD se realizará iluminando la superficie de los *bricks* con un haz de luz infrarroja que permita generar portadores de carga en el interior del bloque.

A continuación se procederá al corte del lingote en obleas de espesor nominal de 180 micras obteniéndose entre 2500 y 5000. La selección de la técnica de corte (*slurry* o por hilo de diamante) se realizará en función de la disponibilidad de los equipos de corte en las instalaciones del INES o de las empresas subcontratadas por el laboratorio a tal efecto.

Una vez se haya procedido al corte se extraerán las obleas que van a ser objeto de estudio. Se estudiarán 10 posiciones distribuidas uniformemente a lo largo del lingote para lo que se extraerán 30 obleas consecutivas por posición. Al escoger obleas consecutivas se pretende minimizar la variación entre las propiedades composicionales y estructurales de las obleas de cada posición.

Una parte de las obleas de cada posición se destinarán a la caracterización de las propiedades eléctricas y composicionales. A través de una cartografía detallada sobre la diagonal de las obleas se reconstruirá una cartografía en 3D de los parámetros principales del lingote, incluyendo:

1. Propiedades eléctricas
  - Tiempo de vida  $\tau$  y longitud de difusión  $L_d$
  - Resistividad  $\rho$
2. Composición
  - Concentración de dopantes
  - Contenido en impurezas metálicas
  - Contenido en oxígeno.
3. Estructura cristalina
  - Dislocaciones
  - Auto-intersticiales y vacantes

Con el objetivo de realizar una caracterización adecuada del tiempo de vida en el interior del sustrato ( $\tau_{\text{bulk}}$ ), se procederá a la pasivación superficial de las muestras dedicadas a dicha caracterización. La medida del contenido en impurezas metálicas, se llevará a cabo en el caso de que los resultados de la caracterización eléctrica de las obleas muestren tiempos de vida inferiores a los esperados acorde al nivel de dopaje y pasivación superficial de las muestras. Se prestará especial atención al contenido en hierro en el caso de las obleas dopadas con boro.

## **2 Procesado y caracterización de células**

Se procederá a la fabricación de diferentes tecnologías de células para las obleas provenientes del lingote. Se seleccionará una secuencia de proceso que implique un número de difusión a alta temperatura reducido y otra con un número de difusiones y carga térmica elevada. Se fabricará al menos un lote de células de las siguientes arquitecturas:

- Células Al-BSF.
- Células Bifaciales (PERT).
- Células PERC.

Las secuencias de proceso de fabricación de las diferentes estructuras presentan pasos comunes de fabricación, como las etapas de limpieza y texturizado en baños químicos. Sin embargo presentan diferencias significativas en lo referente a la carga térmica y las etapas de difusión. La estructura estándar Al-BSF incluirá una única difusión de fósforo y una reducida carga térmica. Por otro lado la estructura de células bifaciales



añadirá a la difusión de fósforo una de boro en un tubo de cuarzo de atmósfera controlada así como una etapa de oxidación térmica.

Se fabricarán lotes de al menos 20 células de cada una de las tecnologías propuestas incluyendo al menos dos obleas por cada una de las 10 posiciones distribuidas a lo largo del lingote anteriormente descritas. A su vez se incluirán al menos 5 obleas adicionales dedicadas a la caracterización de las etapas intermedias del procesado, tales como medidas de la reflectividad tras el texturizado, pérdida de peso tras los diferentes ataques químicos o resistividad del emisor tras su difusión.

La caracterización de los dispositivos se centrará en la medida de su curva característica de Intensidad-Voltaje (IV). A su vez se caracterizará la homogeneidad de funcionamiento de las células utilizando la fotoluminiscencia así como cartografías de la respuesta espectral utilizando la técnica de *Light-Beam-Induced Current* (LBIC).

### **3 Estudio de la influencia de las difusiones y procesado a alta temperatura**

El estudio de la influencia de las etapas de alta temperatura y difusión propias del procesado de células en la evolución de la composición y propiedades eléctricas del material, se realizará utilizando obleas dedicadas a tal propósito. A su vez el estudio se completará por medio del análisis de la respuesta espectral de las células frente a longitudes de onda infrarrojas.

La medida de  $\tau_{\text{bulk}}$  se realizará sobre obleas que hayan sido sometidas a difusiones y tratamientos térmicos y que incluyan en una última etapa la deposición de capas dieléctricas pasivantes por ambas caras. Tomará especial importancia el acondicionamiento adecuado de la superficie que permita una pasivación óptima, que reduzca la distorsión producida por la recombinación superficial en la medida de las propiedades del sustrato.

Se dedicará un grupo de 10 obleas de cada posición del lingote a difusiones de fósforo, boro, fósforo + boro y oxidación térmica, observando la evolución de las propiedades eléctricas de los sustratos. A su vez se someterá a otro grupo gemelo de obleas a la carga térmica asociada a cada proceso de difusión, excluyendo el uso de gases de proceso. Esto permitirá diferenciar la influencia de la carga térmica y de la difusión de dopantes en la evolución de las propiedades del material

## **4 Estudio de la degradación (LID) y regeneración (LIR) inducidas por la luz**

Se procesarán tres nuevos lotes de células de diferente arquitecturas de célula (Al-BSF, PERT y PERC) provenientes de la misma región de un lingote Cz dopado con boro. Tras la fabricación, se estudiará la evolución de su comportamiento con el tiempo asociado a la degradación y regeneración promovida por la temperatura y la iluminación. Las células serán expuestas a luz halógena en una configuración que permita a su vez el control de su temperatura y la medida in-situ de su tensión de circuito abierto. A su vez, las células serán expuestas hasta que la tensión de circuito abierto sea constante, lo que se tomará como indicativo de que el proceso de degradación se ha completado.

Una vez fabricadas y caracterizadas, se seleccionarán un grupo de células de diferente tecnología y provenientes de obleas inicialmente contiguas en el lingote. Esto permitirá el estudio de la influencia de la arquitectura en la cinética y la amplitud de la degradación y regeneración, descartando variaciones significativas en las propiedades de las obleas.

**4. DISTRIBUCIÓN DE  
PROPIEDADES  
ELECTRICAS Y  
COMPOSICIONALES EN  
UN LINGOTE Cz  
INDUTRIAL**



# 1 Procedimientos y métodos

## 1.1 Proceso de crecimiento y corte de obleas

### 1.1.1 Crecimiento del lingote

Se procedió al crecimiento de un lingote Cz a partir de silicio purificado mediante el proceso Siemens. La dimensiones y peso del lingote (tabla 2) correspondieron a los de un lingote de silicio comercial con aplicación fotovoltaica. El dopaje se realizó mediante la inclusión de dopantes en la carga de silicio alcanzando una concentración de átomos de boro de  $1.47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . El proceso de crecimiento se realizó con una velocidad inicial de elevación de la región solidificada de 130 mm/h y una velocidad en el rango de 40 a 35 mm/h en fracciones solidificadas desde el 7.0% hasta el 90%. En la última región solidificada la velocidad osciló entre los 25 y 35 mm/h.

<b>Peso</b>	Total (Kg)	88.2
	Cuerpo (Kg)	86
	Punta (Kg)	0.6
	Cabeza (Kg)	1.6
<b>Dimensiones</b>	Diámetro nominal (mm)	202.5
	Longitud total (mm)	1244
	Longitud cabeza (mm)	105
	Longitud punta (mm)	25
	Longitud cuerpo (mm)	1114
<b>Dopaje</b>	Tipo	P
	Dopante	Boro
	Concentración en la carga ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.47 \times 10^{16}$

Tabla 2. Principales parámetros del lingote fabricado incluyendo dimensión y peso tras el corte.

La particularidad del lingote reside en una cristalización de la región final sin la típica reducción de diámetro. Esto permitió una cristalización extendida de la carga dotando de la posibilidad de estudiar la distribución de defectos a lo largo de un rango de fracción solidificada excepcionalmente alto. En este sentido se consiguió un aprovechamiento del 98% de la carga

de silicio inicial y una transformación en obleas de fracciones solidificadas entre el 2% y el 94.6%.

### 1.1.2 Squaring

Una vez cristalizado el lingote, se procedió a su corte con el objetivo de obtener *bricks* de silicio por medio de una sierra de corte por hilo de diamante. El corte radial resultó en la obtención de tres bloques cilíndricos de idénticas dimensiones (diámetro= 200 mm y longitud =275 mm) así como una oblea superior y otra inferior de espesor entre 2 mm y 3 mm destinadas a funciones de caracterización.

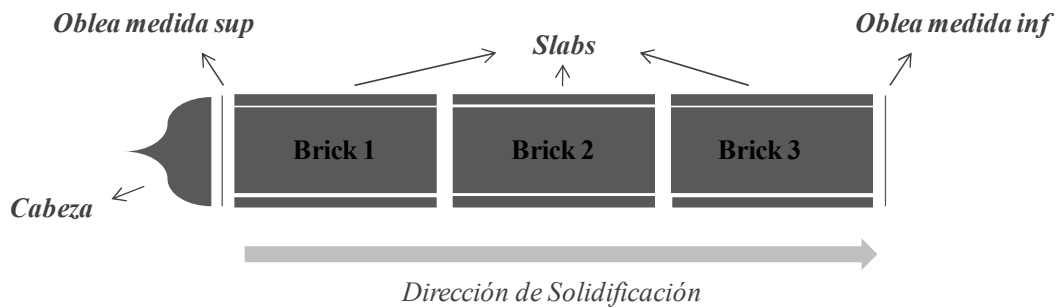


Figura 23. Bloques extraídos tras el proceso de squaring incluyendo los *bricks* centrales y losas perimetrales sobrantes (*slabs*).

Los bloques centrales cilíndricos fueron cortados a continuación en dirección paralela al eje de simetría longitudinal siendo transformados en bloques prismáticos de silicio con sección semicuadrada de 156 mm<sup>2</sup> (Fig. 23). Los subproductos de el corte longitudinal de los bloques centrales, conocidos como losas o *slabs*, fueron almacenados para su posterior caracterización. Las obleas superior e inferior fueron cortadas de nuevo en dirección longitudinal con el fin de extraer muestras dedicadas a la caracterización mediante FTIR.

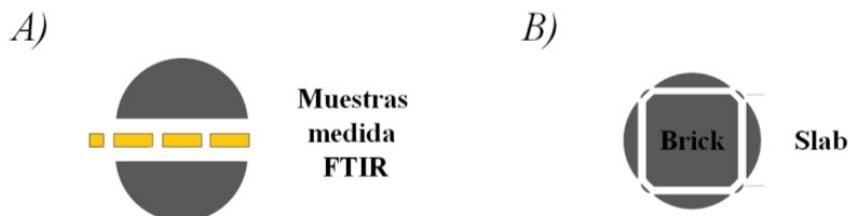


Figura 24. Cortes en la dirección longitudinal destinados a la extracción de muestras para medida mediante FTIR (A) y a la conformación de *bricks* (B).

### 1.1.3 Corte, limpieza y preselección de obleas

El primer *brick* fue cortado en obleas de 200 mm de espesor mediante la técnica *slurry* mientras que los dos últimos *bricks* fueron cortados por hilo de diamante. El corte mediante *slurry* resultó en un proceso inestable que desembocó en un corte inhomogeneo de las obleas parte de las cuales presentaron variaciones de espesor significativas. El segundo y tercer *brick* fueron cortados radialmente en dos bloques de 185 mm de longitud por *brick* para poder ser adaptados al equipo de corte por hilo de diamante.

Tras el corte en obleas se procedió a un primer descarte de las obleas del primer *brick* con variaciones de espesor superiores a los 40  $\mu\text{m}$ . A continuación se sometió al conjunto de las obleas preseleccionadas a una secuencia de baños de limpieza en una solución de detergente con base alcalina combinada con enjuagues sucesivos en agua desionizada.

## 1.2 Etapas de la caracterización

En una primera fase se procedió a la caracterización eléctrica y composicional del lingote tras el corte. Esta etapa incluyó la caracterización del tiempo de vida efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ ) de los tres bricks centrales así como de la emisión de fotoluminiscencia de las losas exteriores (Fig. 25). Asimismo se determinó el contenido en  $O_i$  de unas muestras extraídas del extremo superior (cabeza) e inferior (cola) del lingote.

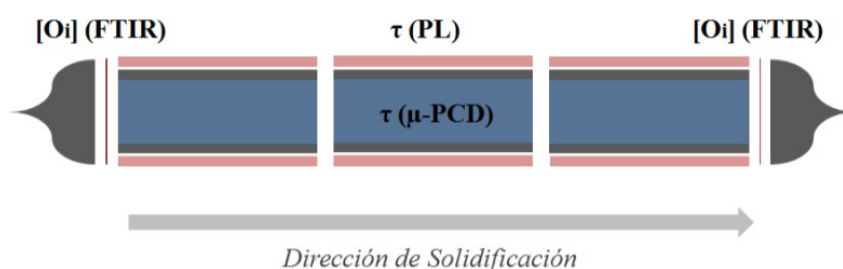


Figura 25. Regiones y técnicas utilizadas durante la etapa de caracterización previa al corte en obleas.

Tanto los bloques prismáticos centrales como las losas exteriores fueron caracterizados sin preparación específica. Sin embargo, las muestras dedicadas a la caracterización composicional fueron trabajadas dimensional (Fig. 24 A) y superficialmente con el fin de posibilitar una correcta caracterización mediante FTIR.

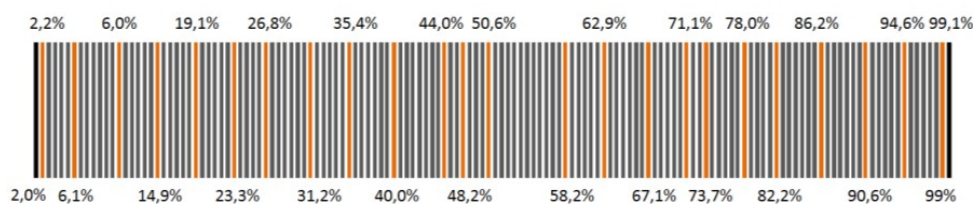


Figura 26. Representación de las posiciones del lingote estudiadas tras el corte en obleas incluyendo el porcentaje de fracción solidificada: Las posiciones en naranja fueron caracterizadas en  $[O_i]$ ,  $[TD]$ ,  $\tau_{BO}$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_2$ ,  $\tau_{Bulk}$  y  $[Fe_i]$  mientras que las posiciones de los extremos (en negro) fueron caracterizadas en  $[C]$ .

Una vez los bloques centrales fueron cortados en obleas, se procedió a la extracción de 26 grupos de obleas contiguas distribuidos a lo largo del lingote. La figura 26 detalla la correspondencia con la fracción solidificada y los parámetros caracterizados en los diferentes grupos de obleas extraídas.



## 1.3 Técnicas de caracterización

### 1.3.1 Tiempo de vida de los portadores de carga

La medida del tiempo de vida efectivo de los portadores de carga minoritarios ( $\tau_{eff}$ ) está influenciada tanto por la recombinación en el interior del sustrato ( $\tau_{bulk}$ ) como por la recombinación superficial ( $\tau_s$ ) (Ec. 9) (Sprou, 1994).

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{bulk}} \quad (9)$$

Cuando la superficie de la muestra es altamente recombinante, el valor de  $\tau_{eff}$  está dominado por la recombinación superficial. Sin embargo, una generación de portadores de carga en el interior del material, favorecidas por la aplicación de luz infrarroja, puede permitir detectar variaciones significativas de  $\tau_{bulk}$  a través de variaciones en  $\tau_{eff}$ .

La caracterización de  $\tau_{eff}$  en los bloques centrales se realizó utilizando un equipo comercial modelo WT 2000 suministrado por Semilab, el cual basa su medida en la técnica de  $\mu$ -PCD (Kunst, 1986), (Kunst 1988). La técnica se basa en la medida de la evolución de la conductividad obtenida a partir de la medida de la reflexión de microondas sobre la muestra de silicio (Klein, 2008). El equipo permite la obtención de cartografías de  $\tau_{eff}$  con resoluciones que pueden alcanzar los 125  $\mu\text{m}$  y está adaptado para medir tanto bloques de silicio como obleas. A pesar del alto grado de recombinación que se alcanza en la superficie de los bloques de silicio, el equipo permite identificación de regiones donde la variación del tiempo de vida de los portadores de carga en el interior del sustrato es considerable.

La medida de la fotoluminiscencia fue posible gracias a la utilización de un equipo de caracterización para aplicaciones de laboratorio desarrollado por BT Imaging en colaboración con investigadores de la universidad de Nueva Gales de Sur (UNSW) en Sydney (Trupke, 2006). El equipo permite analizar la uniformidad de un bloque de silicio con una elevada resolución a partir de su emisión luminiscente tras ser excitado con un laser de luz infrarroja.

La caracterización  $\tau_{Bulk}$  requiere una superficie con un reducido nivel de recombinación. En nuestro caso la reducida recombinación se consiguió tras la aplicación de una capa delgada dieléctrica de 200 nm de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  sobre la superficie adecuadamente acondicionada tras una secuencia de limpieza

química. La cartografía del tiempo de vida de las obleas pasivadas fue realizada, al igual que la de los bloques de silicio, utilizando el equipo WT 2000 mediante  $\mu$ -PCD.

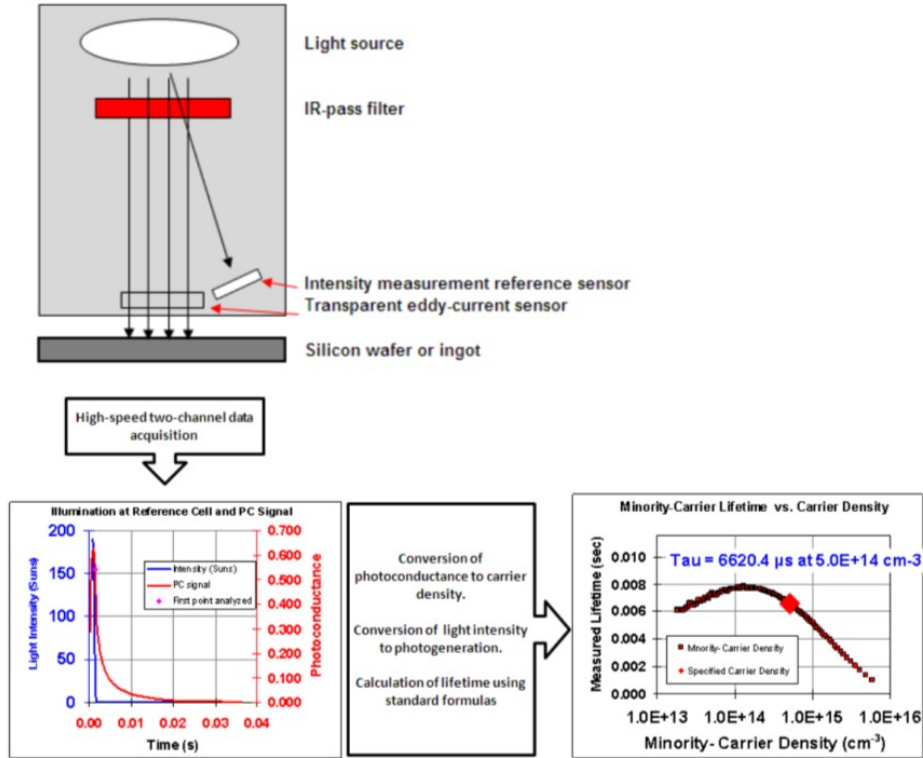


Figura 27. Configuración experimental y procedimiento utilizado por el equipo de medida WCT-120 que permite obtener el tiempo de vida en función de la concentración de portadores de carga minoritarios (MCD) (SEMI, AUX017).

Con el objetivo de conocer la dependencia del tiempo de vida con MCD, se utilizó un equipo (WCT-120) desarrollado por Sinton Instruments (Sinton, 1996). El equipo suministra MCD y  $\tau$  a partir de la medida de la evolución de la fotoconductividad de una muestra de silicio sometida a un pulso de luz. El equipo permite a su vez el cálculo de  $\tau$  en función de MCD en régimen transitorio a través de su relación con el decaimiento de la conductividad tras el pulso de luz. También ofrece la posibilidad de realizar la caracterización en régimen semipermanente o *Quasi-Steady State* (QSS) midiendo la fotoconductividad de la muestra para un pulso más prolongado cuya intensidad es caracterizada en tiempo real por un sensor de irradiancia. La elección de tipo de análisis más adecuado depende de las particularidades de la muestra caracterizada (WCT-120: Manual de usuario, 2006).

### 1.3.2 Concentración de defectos asociados al oxígeno

La técnica de FTIR permite la cuantificación de la cantidad de  $O_i$  a través de la caracterización del espectro característico de absorción de luz infrarroja de una muestra de silicio. Para la medida, se utilizó un espectrómetro suministrado por Perkin Elmer con una gama espectral de detección en el rango  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ .

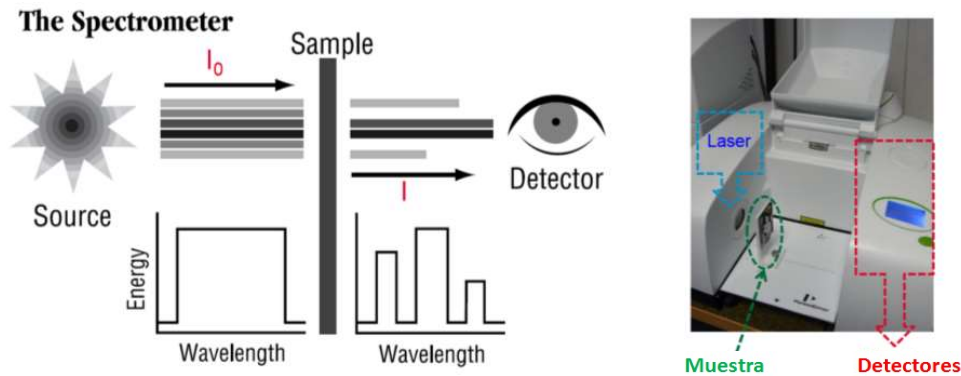


Figura 28. Principio de medida (izquierda) y fotografía explicativa de la configuración del equipo utilizado (derecha).

La configuración del equipo requiere la adaptación de las muestras a las características del portamuestras para lo que debe presentar unas dimensiones de  $65 \cdot 20\text{ mm}^2$ . Durante la fase del corte del lingote en *bricks*, se incluyó la extracción de rodajas de espesor superior a los 2 mm en las regiones superior e inferior del mismo que permitió la posterior extracción de muestras con dimensiones adecuadas para su medida por FTIR.

Para la obtención de  $[O_i]$  y  $[TD]$  se aplicó la secuencia de caracterización desarrollada por Veirman *et al.* (2011) para cuya aplicación requiere la medida de la resistividad inicial y tras la aplicación de una secuencia de recocidos que permitan la creación y destrucción de TD. La medida de la resistividad se realizó mediante un equipo de cuatro puntas (4PP).

La secuencia de caracterización descrita para la obtención de  $[O_i]$  y  $[TD]$  permite a su vez la obtención de  $\tau_{BO}$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  así como la cuantificación de la concentración de dopantes a partir de la medida de la resistividad cuando no está afectada por la presencia de TD.

### 1.3.3 Concentración de hierro y carbono.

La caracterización del contenido en hierro disuelto ( $[Fe]_d$ ) en el cristal se realizó acorde a la técnica desarrollada inicialmente por Zoth *et al.* (1990) que permite calcular  $[Fe]_d$  a partir de la evolución de  $\tau$  con la disociación de los complejos Fe-B. La medida, por medio de  $\mu$ -PCD permitió la cuantificación del tiempo de vida de los portadores de carga antes ( $\tau_{0-FeB}$ ) y después ( $\tau_{f-FeB}$ ) de la disociación de los complejos Fe-B. La Ec. 10 posibilitó a su vez la determinación de  $[Fe]$  a partir de  $\tau_{0-FeB}$  y  $\tau_{f-FeB}$  así como un prefactor C dependiente del nivel de inyección y del dopaje de la muestra (Macdonald, 2004).

$$[Fe] = C \left( \frac{1}{\tau_{0-F}} + \frac{1}{\tau_{f-F}} \right) \quad (10)$$

Por otra parte, la medida de la composición en carbono fue realizada por la empresa Evans Analytical Group (EAG) por medio de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).

## 1.4 Procedimientos de preparación de muestras

Cabe resaltar diferencias significativas en la preparación necesaria de las obleas para su caracterización. Las obleas destinadas a la medida de  $\tau_{Bulk}$  fueron acondicionadas superficialmente para garantizar un interfaz libre de contaminación y óxido antes de la aplicación de la capa delgada pasivante. La medida de  $[C]$  requirió igualmente de la realización de una secuencia de baños químicos destinada a la eliminación de residuos orgánicos superficiales propios del corte. La secuencia de limpieza incluyó un baño alcalino que posibilitó la eliminación de un espesor de 10  $\mu m$  de la oblea afectados por el corte y un baño final de NaOH diluido en agua desionizada.

Las obleas destinadas a la caracterización a partir de la medida de la resistividad (*Oxymap*) no requirieron ni limpieza ni preparación previa. Esto posibilitó la caracterización de obleas provenientes directamente del corte.

En cuanto a las áreas de la oblea caracterizadas, estas se fijaron en función de los parámetros estudiados y de las técnicas de caracterización utilizadas (Fig. 29). La medida del tiempo de vida del substrato se realizó en toda la superficie de la oblea mediante la técnica  $\mu$ -PCD y en una región central de la oblea en el caso de la medida en función de MCD. La caracterización

composicional se realizó en dos puntos por oblea, uno central y otro perimetral. En el caso de los parámetros extraídos a partir de la medida de la resistividad, se procedió a la medida de la misma a lo largo de la diagonal de las obleas.

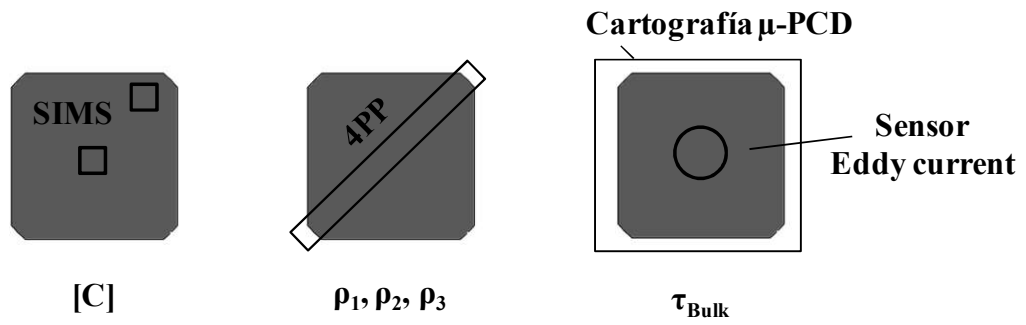


Figura 29. Áreas de obleas estudiadas en función de los parámetros y técnicas de caracterización empleadas.

## 2 Resultados

### 2.1 Contenido en elementos extrínsecos

#### 2.1.1 Resistividad

Por medio de la técnica de 4PP se realizó una medida de resistividad a 23 °C cada 2 mm en la diagonal de una serie de obleas seleccionadas a lo largo del lingote. Todas las obleas se sometieron al procedimiento de caracterización ilustrado en el apartado 2.2.3.3.3 del capítulo 2. Este procedimiento comprende una medida inicial de la resistividad ( $\rho_1$ ) en la que están presentes los TD generados durante la cristalización, otra intermedia tras la generación voluntaria de TD ( $\rho_2$ ) y una final tras su destrucción ( $\rho_3$ ).

Todas las obleas caracterizadas con dicha técnica fueron recocidas de manera simultánea gracias a su apilamiento en el interior de un horno de recocido. Dado que es necesario un control preciso de la temperatura para cada una de las obleas apiladas, el recocido se llevó a cabo en un horno desarrollado para esta aplicación en asociación con AET Technologies (Francia). El horno fue diseñado para garantizar una uniformidad adecuada en el conjunto de obleas apiladas así como tiempos reducidos de calentamiento y enfriamiento. El horno se utiliza como parte de una herramienta de caracterización que permite la caracterización completa y automatizada de lotes de obleas Cz utilizando el procedimiento en la Fig. 19.

La figura 30 presenta la evolución de la resistividad con la fracción solidificada antes y después del recocido de eliminación de TD. La figura incluye el perfil de resistividad teórico calculado a partir de una combinación de modelos de movilidad comúnmente aceptados (Klaassen, 1992) y de la ley de Scheil (Jackson, 2006). El cálculo tiene en cuenta el contenido real de boro añadido durante la cristalización ( $1,47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) y considera un coeficiente de segregación para el boro de 0.8.

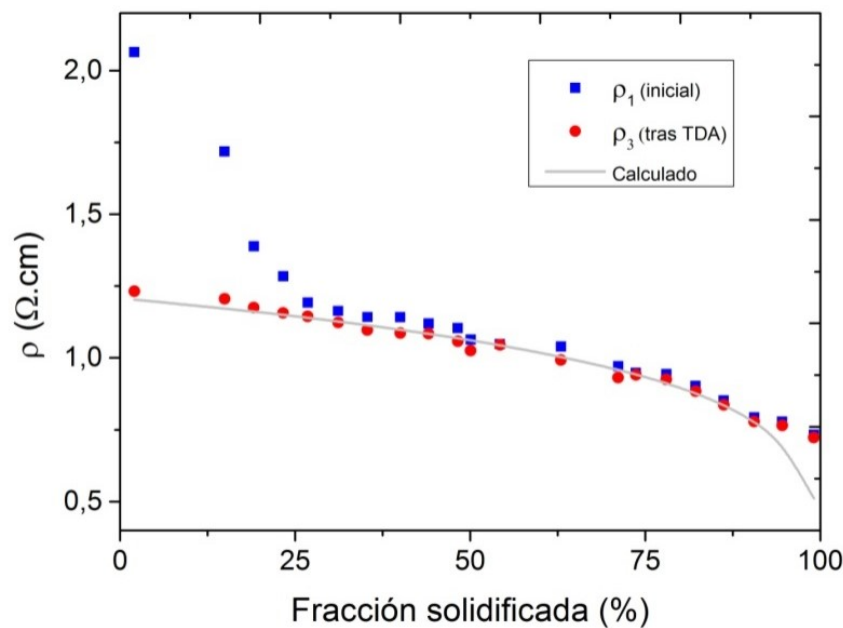


Figura 30. Perfiles de la resistividad a lo largo de un lingote antes y después del proceso de TDA que permite eliminar los TD formados durante el enfriamiento del lingote. Se incluye el cálculo teórico de la resistividad a partir de los modelos estándar de movilidad y la ley de Scheil.

Las medidas muestran una fuerte desviación de los valores de resistividad tras la cristalización del lingote respecto a los valores previstos por las leyes de segregación. En cambio los valores de la resistividad final medida se encuentran en excelente acuerdo con los valores previstos excepto en la última fracción solidificada donde presentan una ligera discrepancia. Diversos factores pueden explicar esta desviación, tales como una mayor evaporación de B cuando el crisol está casi vacío o una compensación involuntaria debida a elementos dopantes residuales.

El hecho de que la desviación sea corregida tras el recocido de TDA puede ser atribuido a una elevada concentración de TD en las primeras fracciones solidificadas. En las mismas, la conductividad inducida por el dopaje extrínseco puede ser compensada en parte por la presencia de elevados niveles TD que introducen complejos asociados al oxígeno con carga contraria. Esta importante desviación de  $\rho_1$  respecto a  $\rho_3$  refuerza la utilidad del recocido con el objetivo de destruir los TD en el caso de que se quiera estimar el contenido en dopantes del substrato a partir de la conductividad.

## 2.1.2 Contenido en elementos ligeros

### 2.1.2.1 Defectos asociados al oxígeno

Tal y como se detalló en el apartado 1.2 del presente capítulo, durante el proceso de corte del lingote se extrajeron muestras de la región superior e inferior del lingote (Fig. 25) con dimensiones adaptadas a la configuración del equipo de FTIR disponible. El espesor superior a los 2 mm y un pulido superficial con acabado tipo espejo de ambas caras facilitó a su vez la reducción de la incertidumbre asociada a la caracterización del espectro de absorción infrarrojo.

La caracterización fue llevada a cabo acorde al procedimiento indicado por la norma ASTM F1188-93a incluyendo un coeficiente de calibración IOC-88 de  $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}/\text{cm}^{-1}$ .

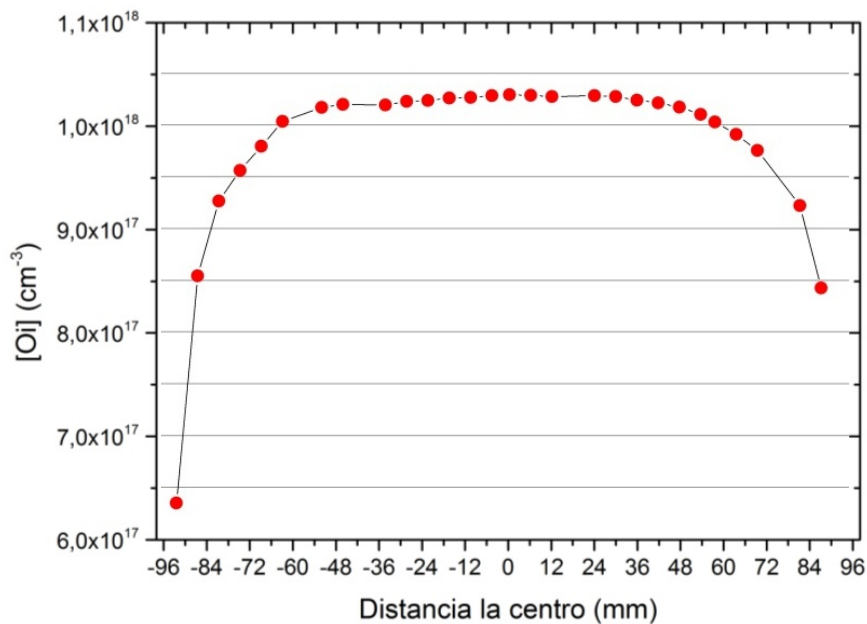


Figura 31. Medida de la distribución de  $[O_i]$  realizada mediante FTIR sobre la diagonal de una rodaja circular de 2 mm de espesor con fracción solidificada (sfr) del 2.0%.

Las medidas a lo largo de la diagonal, de muestras extraídas de la región superior (Fig. 31) e inferior del lingote (Fig. 32), muestran una concentración constante en región central del lingote y un descenso pronunciado con la proximidad a su superficie a partir de una distancia de 60 mm del centro. La concentración de la región próxima a la cabeza del lingote supera los



$1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mientras que en la región próxima a la cola  $[\text{O}_i]$  se encuentra en el rango de los  $8 \times 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

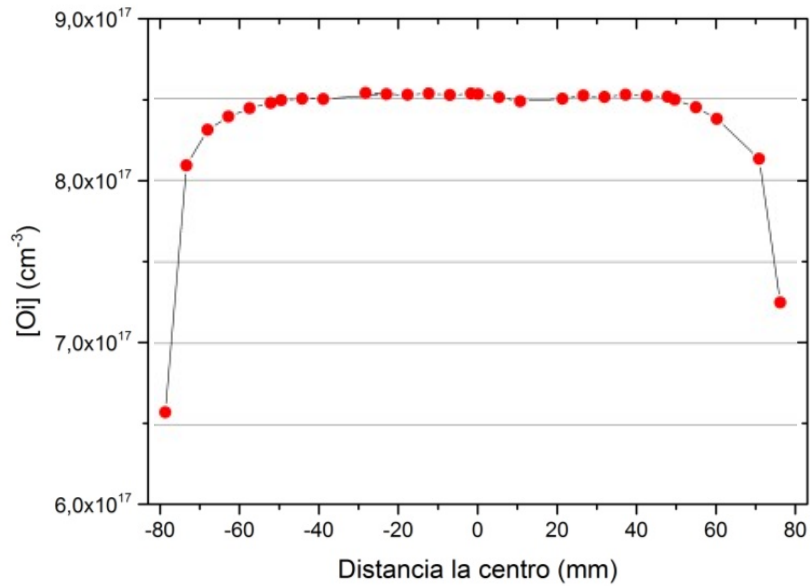


Figura 32. Medida de la distribución de  $[\text{O}_i]$  realizada mediante FTIR sobre la diagonal de una rodaja circular de 2 mm de espesor con  $\text{sfr}=99.1\%$ .

Tras el corte de los bloques de silicio en obleas, se procedió a la caracterización de defectos asociados al oxígeno siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.3.3.3 del capítulo 2. Para cada una de las 25 obleas extraídas a lo largo del lingote se caracterizaron 25 puntos distribuidos uniformemente sobre una de las diagonales de la oblea. Los valores de  $[\text{O}_i]$  obtenidos en las obleas permitieron la reconstrucción de la distribución de los defectos a la escala del lingote.

Las figuras 33 y 34 muestran la distribución de  $[\text{O}_i]$  y  $[\text{TD}]_{\text{ini}}$  reconstruidas a partir de las medidas realizadas en las obleas. Los gráficos reflejan la distribución de defectos en una sección longitudinal que atraviesa el eje de rotación. Considerando la simetría respecto al eje de la estructura y composición de los lingotes Cz, la sección mostrada en las figuras 33 y 34 posibilita una caracterización del lingote en su totalidad. Cabe destacar que hasta el momento este tipo de cartografías había sido difícilmente obtenible por medio de las técnicas de caracterización existentes.

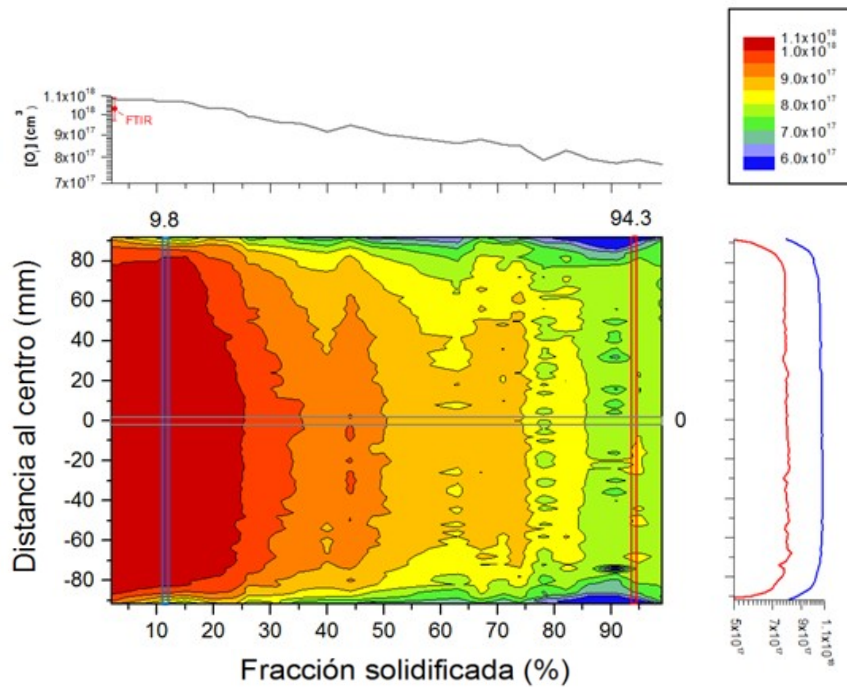


Figura 33. Variación longitudinal, radial y en 2 dimensiones de  $[O_i]$  en  $\text{cm}^{-3}$  a la escala del lingote. Los perfiles radiales corresponden a fracciones solidificadas de 9.8 y 94.2 % mientras que el perfil longitudinal corresponde al eje de rotación del lingote.

La evolución de  $[O_i]$  a lo largo del eje de rotación revela un valor máximo de  $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en las proximidades de la cabeza del lingote y un valor mínimo de  $7.70 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en la región más próxima a la cola del lingote. A pesar de que las variaciones son reducidas, el perfil de  $[O_i]$  obtenido presenta un ruido reducido lo que apoya la precisión de la medida. La distribución radial de  $[O_i]$  presenta una distribución característica en campana. Este hecho, lejos de atribuirse a una exodifusión del oxígeno tras ser incorporado en el lingote, puede ser debido al cambio de los flujos de convección en el baño de silicio durante el proceso de crecimiento. La Fig. 33 muestra a su vez como  $[O_i]$  decrece con el aumento de la fracción solidificada.

La comparación de las medidas realizadas mediante FTIR revela un excelente acuerdo en la región cercana a la cabeza del lingote ya que la desviación entre ambas medidas se encuentra dentro del rango de error del FTIR. Por el contrario la media en la última región solidificada obtenida mediante *Oxymap* es de  $7.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en el eje de rotación del lingote mientras que la medida obtenida mediante FTIR es de  $8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Esta divergencia puede ser explicada por el aumento brusco de  $O_i$  en la última

fracción solidificada, dado que la medida por FTIR fue extraída de una rodaja contigua a la cola del lingote. La divergencia también puede ser explicada por un aumento de la incertidumbre de medida ligada al menor contenido en  $O_i$  lo que reduce la velocidad de generación de TD y dificulta la detección de la variación de la resistividad. En el futuro se sugiere el aumento del tiempo de generación de TD con el objetivo de minimizar la incertidumbre en el caso de contenidos en  $O_i$  del orden de  $8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  o inferiores.

En lo que se refiere a la formación de donantes térmicos durante el enfriamiento del lingote, la figura 34 muestra los resultados de  $[TD]_{ini}$  a lo largo del lingote. Se puede observar un valor considerablemente elevado que supera los  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en la primera región solidificada. Este hecho puede ser explicado por unas condiciones propicias para la formación de TD entre las que destacan una elevada concentración de  $O_i$  y una reducida velocidad de enfriamiento. Esta reducida velocidad de enfriamiento está asociada a las condiciones de disipación del calor al principio del crecimiento, donde el conjunto del lingote cristalizado se encuentra a una reducida distancia del baño de silicio fundido. Conforme esta distancia aumenta, al avanzar el proceso de crecimiento del cristal, la disipación de calor se ve favorecida. Esto explica un transcurso más prolongado de la primera región solidificada en el rango de temperaturas asociadas a la formación de TD (250-500°C).

La progresiva reducción de  $[O_i]$  junto con el aumento de la velocidad de enfriamiento descritos explican el consecuente descenso de  $[TD]_{ini}$  mostrado en la figura 34. La variación radial de  $[TD]_{ini}$  sigue una distribución en forma de campana caracterizada por un súbito descenso junto a la superficie del lingote. Este perfil puede explicarse por la distribución radial de  $[O_i]$  anteriormente descrita y por la conocida influencia del nivel de  $O_i$  en la velocidad de formación de TD.

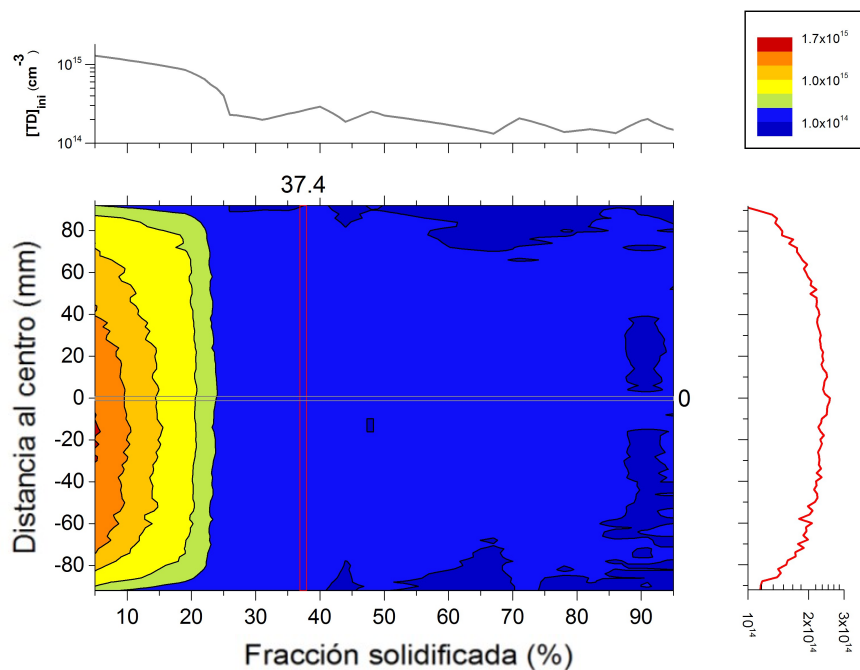


Figure 34. Variación longitudinal, radial y en 2 dimensiones de la concentración de donantes térmicos (en  $\text{cm}^{-3}$ ) a la escala del lingote formados durante su enfriamiento.

### 2.1.2.2 Defectos asociados al carbono

Con el objetivo de cuantificar el contenido en carbono del lingote, se seleccionaron dos obleas provenientes de la primera ( $\text{sfr}=2.0\%$ ) y última ( $\text{sfr}=2.0\%$ ) región solidificada. Para cada una de las obleas se extrajeron dos muestra centrales y otras dos localizada a una distancia de 75 mm del centro. Las muestras fueron sometidas a una secuencia de baños químicos para garantizar la correcta limpieza de la superficie de restos provenientes del corte y la manipulación. La medida realizada mediante SIMS de las ocho muestras realizada por la empresa EAG confirmó un contenido en carbono en todas ellas inferior a  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  valor correspondiente con el límite de detección del equipo.

Una posterior medida mediante FTIR en dos muestras escogidas igualmente de los extremos del lingote (Fig. 26) confirmó un valor de  $[\text{C}]$  por debajo del límite de medida que en este caso se encontraba en  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

### 2.1.3 Defectos asociados al hierro

El estudio del contenido en hierro del lingote a través del aumento de  $\tau$  se realizó según la técnica descrita en el apartado 1.3.3. Para la determinación de  $[\text{Fe}_i]$  se asumió la hipótesis de que el aumento de  $\tau$  observado en las muestras estudiadas es provocado en su totalidad por la disociación de los pares Fe-B. El estudio de la evolución del contenido en hierro tras la difusiones de boro y fósforo, realizado en capítulos posteriores de la presente tesis, aportará elementos para valorar la idoneidad de esta hipótesis.

Dado el elevado contenido en boro y oxígeno, y con el propósito de evitar la influencia en  $\tau$  de la formación de los complejos B-O, se procedió a una primera etapa de iluminación de obleas pasivadas. Durante esta etapa se iluminó la totalidad de la superficie de las obleas estudiadas con una luz halógena con irradiancia de  $0.05 \text{ W/cm}^2$ , durante 200 horas y manteniendo una temperatura inferior a los  $45^\circ\text{C}$ . Dado que es conocido que la iluminación promueve la disociación de los pares Fe-B se incluyó a continuación una etapa, en la que las obleas fueron almacenadas en la oscuridad a una temperatura de  $21^\circ\text{C}$  durante 24 horas, con el objetivo de permitir la completa reasociación de los complejos Fe-B (Tan, 2011).

Una vez el proceso de LID fue completado y los complejos Fe-B reasociados, se iluminaron nuevamente la muestras durante un periodo de tiempo suficiente para la disociación de los pares Fe-B. Durante esta nueva fase de iluminación se realizó una medida de  $\tau_{\text{eff}}$  cada 300 ms. La medida del valor de  $\tau_{\text{eff}}$  se realizó utilizando la técnica de  $\mu$ -PCD. Los parámetros de la medida incluyeron la aplicación de un laser de pulsos de 904 nm de longitud de onda, con duración de 200 ns, frecuencia de 10.467 GHz y resolución de 500  $\mu\text{m}$ . Se seleccionó una intensidad de incidencia del láser máxima con el objetivo de acelerar en la medida de lo posible el proceso y de garantizar condiciones de elevado nivel de inyección.

La figura 35 muestra la evolución con el tiempo de la medida de  $\tau_{\text{eff}}$  de una oblea correspondiente a la región cercana a la cola del lingote al ser sometida a iluminación a temperatura de  $21^\circ\text{C}$ . La medida en continuo de  $\tau_{\text{eff}}$  permitió determinar tanto el valor en el primer instante tras la iluminación ( $\tau_{i\text{-eff}}$ ) en el que la formación de Fe-B es mínima ( $\tau_{i\text{-eff}}=14.63\mu\text{s}$ ), como una vez que se ha estabilizado ( $\tau_{f\text{-eff}}$ ) debido a la completa disociación de los complejos ( $\tau_{f\text{-eff}}=15.46 \mu\text{s}$ ).

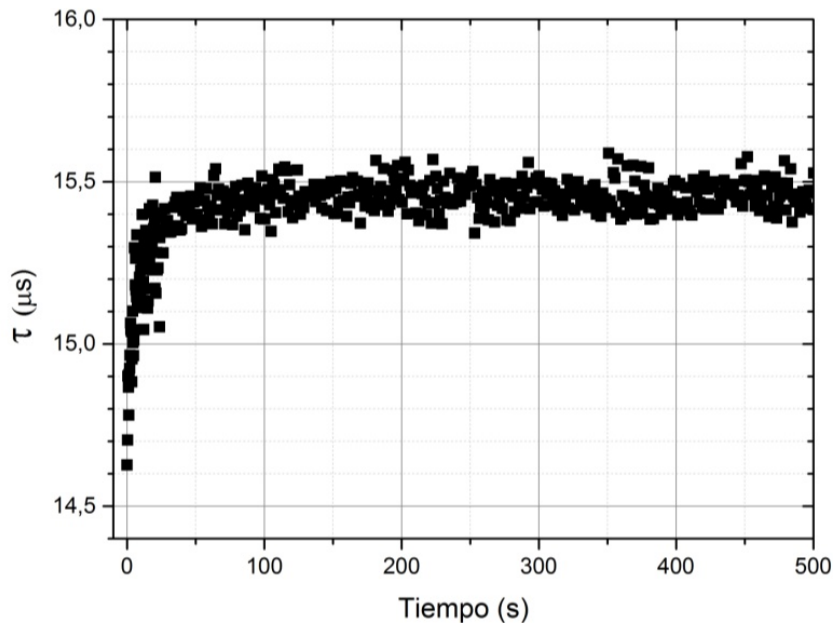


Figura 35. Respuesta de  $\tau_{\text{eff}}$  con el tiempo de una oblea iluminada correspondiente a  $\text{sfr}=94.6\%$ .

El procedimiento descrito se repitió a lo largo de múltiples puntos del lingote distribuidos tanto longitudinal como radialmente. Esto permitió la cuantificación del contenido en hierro a partir de  $\tau_{i\text{-eff}}$  y  $\tau_{f\text{-eff}}$ . El cálculo se realizó asumiendo que en el estado inicial el 99.99% del hierro estaba asociado en los complejos Fe-B y un 0.01% en forma intersticial mientras que el estado final el 99.99% se encontraba en posición intersticial y un 0.01% asociado con el boro. Cabe resaltar que el tiempo entre medidas consecutivas así como la intensidad de iluminación fueron adaptados en cada uno de los puntos caracterizados con el objetivo de minimizar los errores asociados a la medida. En todos los casos para el cálculo de  $[\text{Fe}_i]$  se incluyó el valor de  $N_A$  correspondiente a cada  $\text{sfr}$  obtenido a partir de los valores de resistividad caracterizados en el apartado 2.1.1 del capítulo 4. A su vez el valor de  $\Delta n$  considerado para el cálculo es de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dadas las condiciones de alto nivel de inyección aseguradas por el elevado nivel de irradiancia asociado a la medida por  $\mu\text{-PCD}$ .

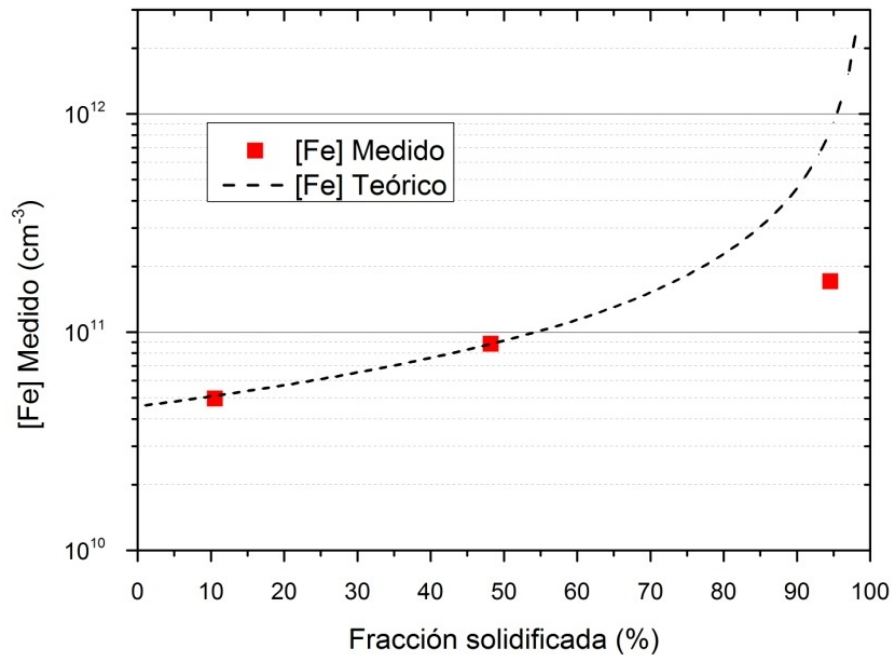


Figura 36. Evolución del contenido en hierro intersticial medida a lo largo del eje longitudinal del lingote. La figura incluye el cálculo teórico de  $[Fe_i]$  en el que se ha tenido en cuenta la ley de Scheil y un coeficiente de segregación de  $8 \times 10^{-6}$ .

Las medidas de  $[Fe_i]$  realizadas en puntos correspondientes al eje de rotación longitudinal del lingote evidencian un incremento del contenido en hierro con el aumento de sfr. Este aumento de  $[Fe_i]$  se puede explicar por la segregación del mismo dada su mayor afinidad por el baño de silicio líquido que por el cristal de silicio solidificado.

La Fig. 36 muestra la comparación de las medidas obtenidas con la evolución de  $[Fe_i]$  calculada teóricamente a partir de las leyes de Scheil. El incremento de  $[Fe_i]$  desde la primera a la segunda oblea caracterizada muestra una excelente correspondencia con las leyes de la segregación. Por el contrario, la medida correspondiente a la última oblea solidificada presenta un incremento de  $[Fe_i]$  considerablemente inferior al predicho teóricamente. En todo caso el aumento del contenido en  $Fe_i$  con la fracción solidificada sugiere su incorporación a partir del baño de silicio líquido.

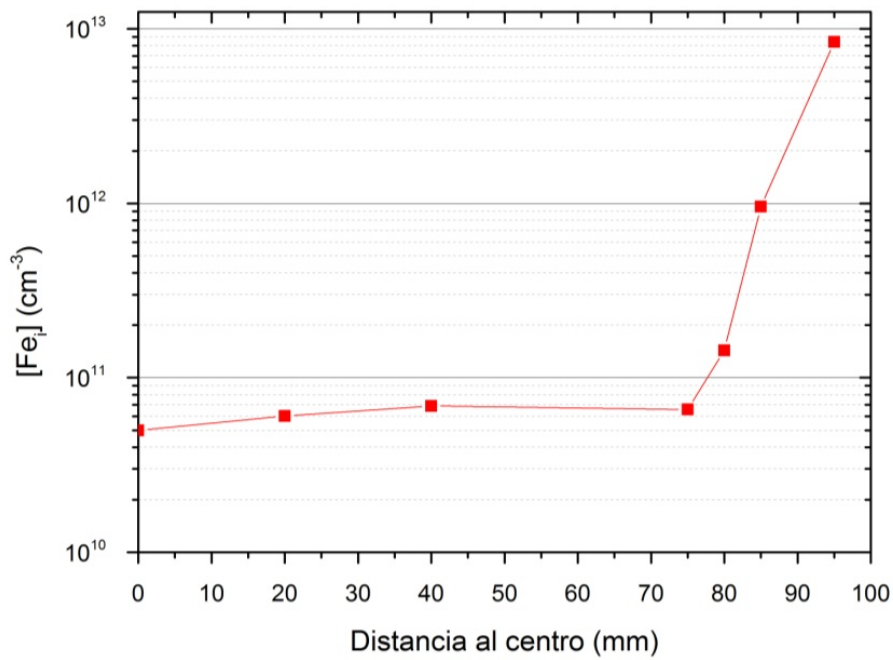


Figura 37. Distribución del contenido en hierro intersticial a lo largo de la diagonal de una oblea extraída de una posición del lingote con  $sfr=10.6\%$ .

La caracterización del contenido en hierro a lo largo de la diagonal de una oblea perteneciente a la primera fracción solidificada ( $sfr=10.6\%$ ), pone de manifiesto la existencia de dos regiones claramente diferenciadas (Fig. 37). Una región central donde el  $[Fe_i]$  presenta ligeras variaciones entre  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  y  $6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  y una región periférica donde  $[Fe_i]$  aumenta con la proximidad al borde el cual corresponde con la superficie del lingote. Cabe destacar el alto contenido en hierro alcanzado en la periferia de la oblea donde alcanza valores próximos a  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .



## 2.2 Tiempo de vida de los portadores de carga

### 2.2.1 Tiempo de vida eficaz de los portadores de carga ( $\tau_{\text{eff}}$ )

En un primer lugar se realizó una cartografía de la distribución de  $\tau_{\text{eff}}$  en los bloques de silicio prismáticos obtenidos tras la primera fase de corte del lingote.

La medida de los bloques de silicio se realizó mediante la técnica  $\mu$ -PCD, con la aplicación mediante un laser de pulsos de luz infrarroja (904 nm) de duración de 200 ns y con una frecuencia de 10.467 GHz. La concentración de haz del laser y la motorización del sistema de medida permitió realizar un barrido de la superficie permitiendo obtener una cartografía con 1  $\mu\text{m}$  de resolución.

Las figuras 38, 39 y 40 muestran la distribución de  $\tau_{\text{eff}}$  en los tres bloques prismáticos de silicio que se obtienen del centro del lingote tras un primer corte (Fig. 23). Dado que una luz infrarroja de 904 nm de longitud de onda penetra en el silicio del orden de decenas de micras antes de ser absorbida (Green, 1995), el valor de  $\tau_{\text{eff}}$  está influenciada tanto por  $\tau_{\text{Bulk}}$  como por la recombinación superficial. La región caracterizada se corresponde con uno de los bordes de una oblea una vez esta es cortada a partir del lingote. En este sentido cabe resaltar que al caracterizar la superficie de un bloque se caracteriza una región que dista del centro del lingote entre 78 y 100 mm donde los extremos superior e inferior de la superficie de una cara corresponden a la superficie exterior del lingote.

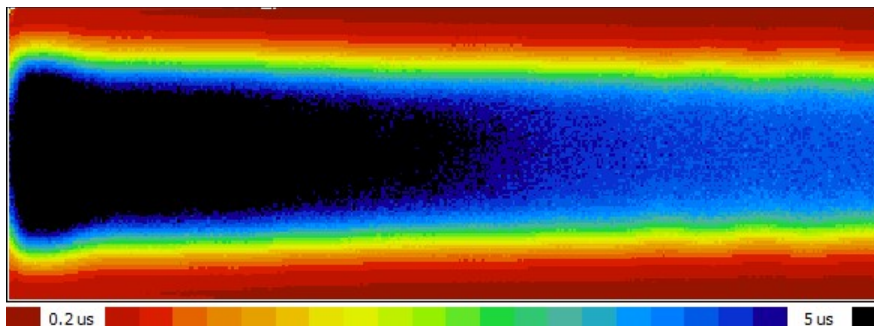


Figura 38.  $\tau_{\text{eff}}$  en  $\mu\text{s}$  del *brick* 1, correspondiente a la primera fracción del lingote solidificada.

La Fig. 38 muestra la distribución de  $\tau_{\text{eff}}$  en el bloque de silicio más cercano a la cabeza del lingote, donde la primera fracción solidificada del bloque corresponde a la izquierda de la figura y la última corresponde a la derecha de la figura.

La distribución de  $\tau_{\text{eff}}$  delimita dos regiones diferenciadas con una región central con valores significativamente superiores a los extremos superior e inferior. Así mismo se puede observar una tendencia decreciente de  $\tau_{\text{eff}}$  desde el centro hacia los extremos en la dirección vertical que corresponde con una disminución de  $\tau_{\text{eff}}$  con el aumento de la distancia al centro original del lingote. A su vez se puede observar una evolución decreciente con el aumento de sfr con valores de  $\tau_{\text{eff}}$  en la región central que superan los  $5.8 \mu\text{s}$  en las primeras fracciones solidificadas y no alcanzan los  $4.5 \mu\text{s}$  en las últimas fracciones solidificadas del bloque.

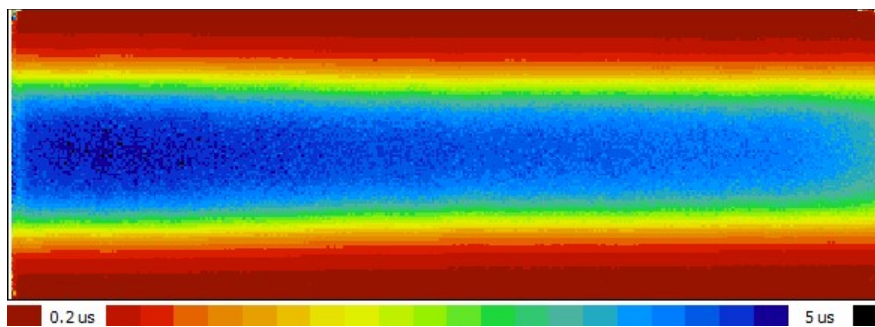


Figura 39.  $\tau_{\text{eff}}$  en  $\mu\text{s}$  del *brick 2*, correspondiente a la región intermedia del lingote.

Las figuras 39 y 40 muestran la distribución de  $\tau_{\text{eff}}$  en el *brick* central así como en el *brick* que corresponde a la última fracción solidificada. Ambos bloques confirman la tendencias de disminución del tiempo de vida con el incremento de sfr donde la región central de la última región solidificada presenta valores de  $\tau_{\text{eff}}$  inferiores a los  $3.5 \mu\text{s}$ . Los 3 bloques confirman la presencia de una región central con valores superiores correspondiente a la de los extremos superior e inferior.

La región superior e inferior derecha de la figura 40, correspondiente a la última fracción del lingote solidificada, muestra un patrón donde  $\tau_{\text{eff}}$  se ve afectado en planos oblicuos que pueden corresponder con los planos de mayor densidad del cristal donde existe una mayor propensión a la propagación de dislocaciones.

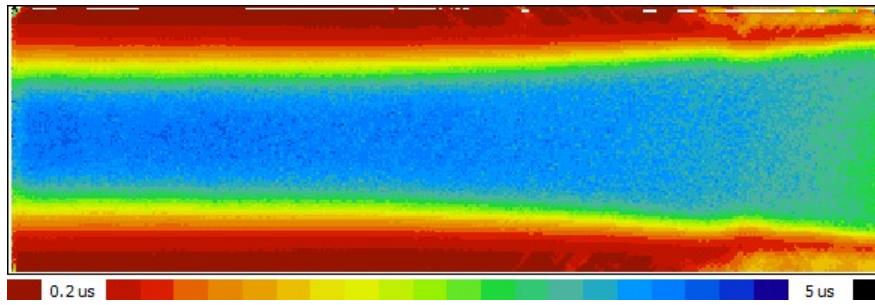


Figura 40.  $\tau_{\text{eff}}$  en  $\mu\text{s}$  del *brick* 3, correspondiente a la última fracción del lingote solidificada.

La caracterización de los *slabs* permitió obtener información adicional de las regiones exteriores del lingote. En este sentido, se realizó una medida de la emisión de fotoluminiscencia de los *slabs*, tal como se detalla en la figura 41. La caracterización confirma la presencia de discontinuidades lineales en la homogeneidad del tiempo de vida en la última región solidificada. Estas discontinuidades parecen surgir del perímetro exterior del lingote propagándose hacia el interior del mismo. La región afectada por las mismas alcanzan los 19 cm inferiores del *slab* caracterizado correspondientes a una fracción solidificada entre 82.1% y 99.1%.

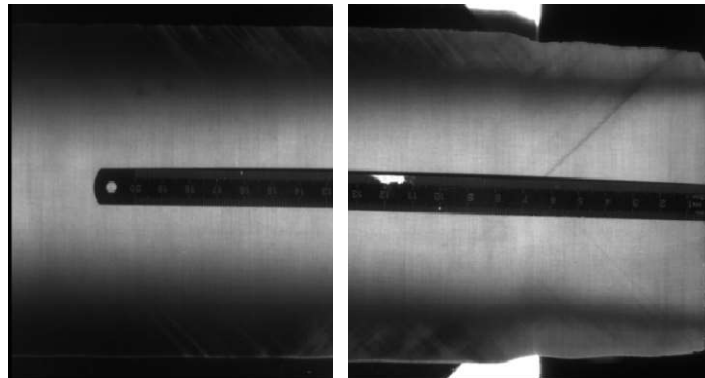


Figura 41. Caracterización por PL de los últimos 25 cm solidificados del lingote. En el centro de la imagen se puede observar la presencia de una regla utilizada a efectos de referencia.

Las discontinuidades observadas en la última región solidificada pueden atribuirse al hecho de que el proceso no incluyese una reducción paulatina del diámetro al final del lingote que permita el confinamiento de la propagación de los defectos cristalográficos. En este punto es razonable plantear la hipótesis de que el alto gradiente de temperaturas producido en el momento de la extracción del lingote del baño indujera la creación de

dislocaciones en el final del lingote que pudieron propagarse hacia el interior del cristal.

Tras el corte del lingote en obleas y su posterior limpieza y pasivación superficial se realizó una cartografía de la distribución del tiempo de vida de los portadores de carga en las obleas. En este caso, la pasivación superficial permitió minimizar la influencia de la recombinación superficial en la medida del tiempo de vida. Al igual que en el caso de los bloques de silicio, la medida se realizó mediante la técnica  $\mu$ -PCD, con la aplicación mediante un laser de pulsos de luz infrarroja (904 nm) con duración de 200 ns, con una frecuencia de 10.467 GHz y resolución de 1  $\mu$ m.

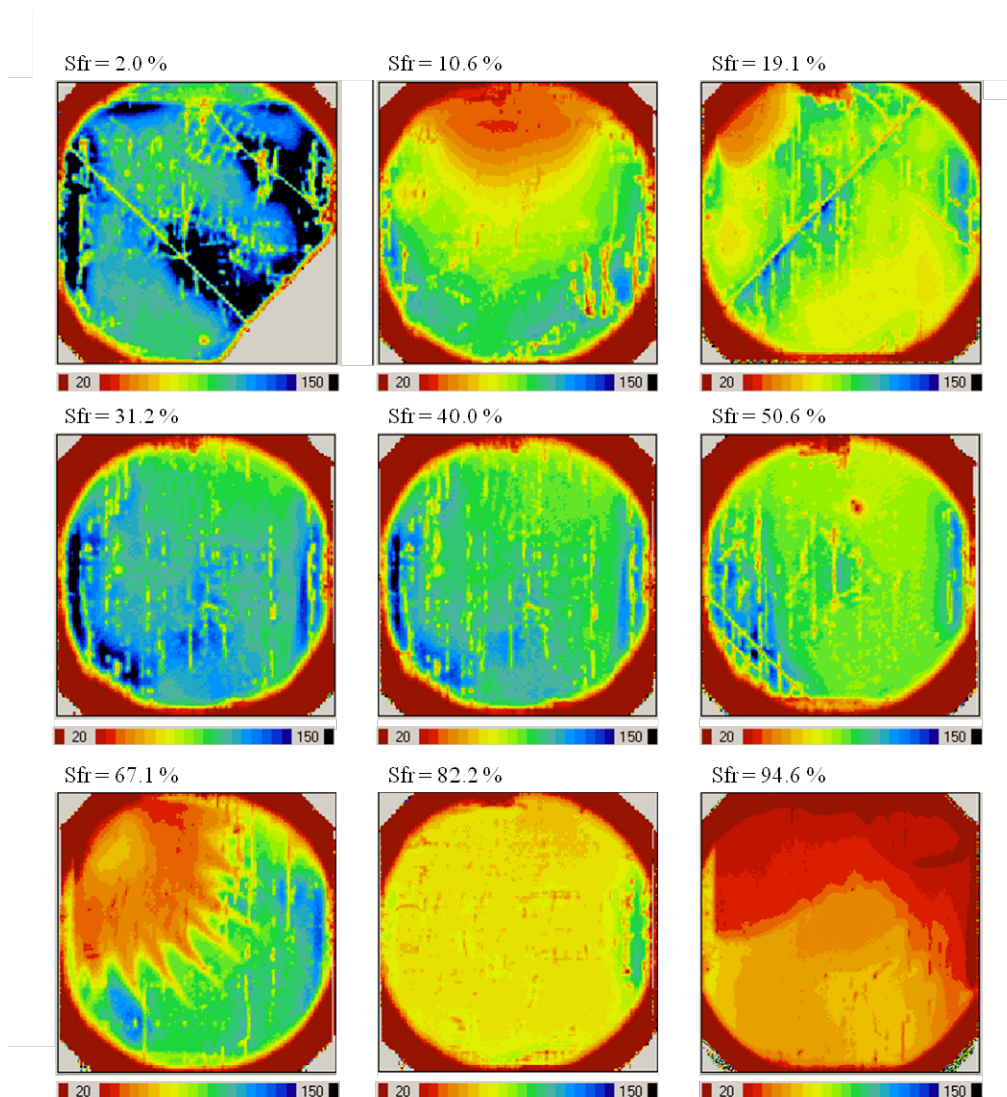


Figura 42. Cartografía del  $\tau_{\text{eff}}$  de obleas extraídas a lo largo del lingote.

Las homogeneidad de las cartografías de  $\tau_{\text{eff}}$  de las diferentes obleas a lo largo del lingote es variable. Las medidas obtenidas (Fig. 42) presentan inhomogeneidades que pueden ser atribuidas a roturas, a la pasivación defectuosa de ciertas regiones y al propio material.

Los procesos a que son sometidas las obleas, especialmente los que implican cambios bruscos de T y el ataque químico de las regiones difundidas, favorecen la fragilización del sustrato y la aparición de microroturas. La Fig. 42 muestra la aparición de roturas en las obleas correspondientes a una sfr de 2.0%, 19.1% y 50.6%. La propagación de dichas rotura corresponden con las direcciones preferenciales de rotura propias de obleas de orientación cristalina  $\langle 100 \rangle$ .

Las obleas con sfr de 10.6%, 19.0% y 67.1% presentan inhomogeneidades que pueden ser propias de una pasivación defectuosa. Esta puede ser atribuida a factores asociados al procesado tales como una limpieza inadecuada de la superficie, un ataque incompleto de las regiones difundidas o a una deposición no homogénea de la capa delgada pasivante.

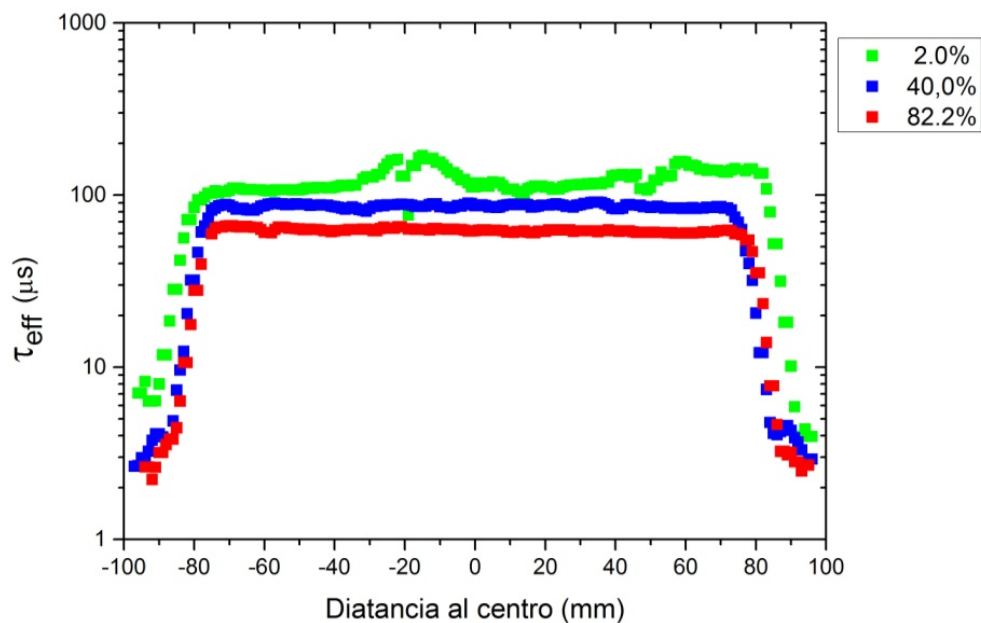


Figura 43. Valor medio de  $\tau_{\text{eff}}$  a lo largo de una franja diagonal de 30 mm de anchura caracterizado por medio de  $\mu$ -PCD para distintos valores de sfr.

En lo que se refiere a las inhomogeneidades que pueden ser atribuidas al material, se observan dos regiones diferenciadas incluyendo una región central con valores de  $\tau_{\text{eff}}$  superiores y una periférica con valores sensiblemente inferiores.

Si se excluyen las regiones con  $\tau_{\text{eff}}$  degradada por aspectos ajenos al material, la distribución de la región central es homogénea (Fig. 43) y presenta valores medios en el rango de los 100-85  $\mu\text{s}$  en las muestras con sfr desde 2% al 67%. En la oblea con sfr de 82.2%  $\tau_{\text{eff}}$  presenta valores que en ningún caso superan los 65  $\mu\text{s}$ . En el caso de la oblea correspondiente a la última fracción solidificada estudiada, la  $\tau_{\text{eff}}$  se degrada considerablemente presentando a su vez una distribución no homogénea. En todo caso,  $\tau_{\text{eff}}$  continúa en la oblea con sfr de 94.6% la tendencia decreciente al final del lingote apuntada por la oblea con sfr 82.2%.

El perímetro de la oblea presenta un región donde  $\tau_{\text{eff}}$  se ve reducido considerablemente. Las cartografías de  $\tau_{\text{eff}}$  en el bloque de silicio (Figs. 38, 39 y 40), en los *slabs* y obleas (Figs. 41 y 42) muestran que la degradación en la región perimetral del lingote sigue un patrón circular cuya anchura depende de la fracción solidificada. El hecho de que el patrón esté asociado a la forma cilíndrica del lingote refuerza la hipótesis de que el origen de la degradación se encuentre asociado al proceso de crecimiento del lingote.

Con el objetivo de conocer la evolución del tiempo de vida para diferentes concentraciones de los portadores de carga minoritarios, se optó por realizar una caracterización adicional de  $\tau_{\text{eff}}$  utilizando el equipo de medida WCT-120. El sensor de fotoconductividad, que mide la conductividad ponderada en un área circular del orden de 2 cm de diámetro, fue posicionado en el centro de cada oblea. El cálculo de  $\tau$  se realizó a partir del análisis del decaimiento de la fotoconductividad lo que permitió eliminar los errores de medida asociados a la constante óptica (manual de usuario WCT-120). La medida se realizó en obleas almacenadas previamente en la oscuridad y consideró tanto la resistividad como el espesor medidos previamente en cada oblea.

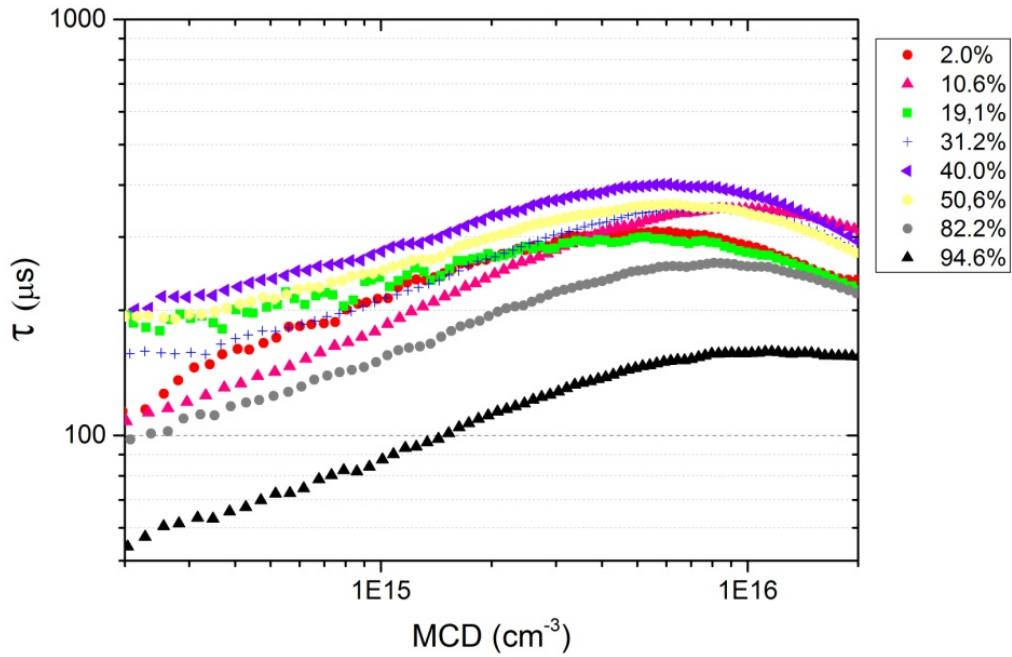


Figura 44. Evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para obleas extraídas a lo largo del lingote.

La Fig. 44 muestra una clara dependencia de MCD en  $\tau_{\text{eff}}$  con un valor máximo de  $\tau_{\text{eff}}$  para todas las muestras, salvo la correspondiente a un valor de sfr de 67.1%, en el rango de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Se puede observar que para niveles de inyección en el rango de  $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  los valores de  $\tau_{\text{eff}}$  en las obleas correspondientes a las últimas fracciones solidificadas (sfr=82.2% y 94.6%) son inferiores a los del resto del lingote. En el caso de reducidos niveles de inyección ( $< 1 \times 10^{14}$ ) esta diferencia de las muestras del final del lingote se acrecienta debido a una reducción más acusada con MCD. En este sentido se puede observar una mayor reducción de  $\tau$  con el nivel de inyección tanto para las primeras (sfr=2.0% y 10.6%) como las últimas muestras del lingote (sfr=82.2% y 94.6%) respecto a las muestras de la región central del mismo. El tiempo de vida se reduce en todos los casos de manera apreciable para altos niveles de inyección ( $> 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) lo que puede explicarse por el aumento de la recombinación Auger (Richter, 2012).

## 2.2.2 Tiempo de vida limitado por defectos

### 2.2.2.1 Defectos asociados al hierro

A partir del cálculo del contenido en Fe<sub>i</sub> y Fe-B es posible calcular la contribución de Fe<sub>i</sub> ( $\tau_{\text{Fei}}$ ), Fe-B ( $\tau_{\text{FeB}}$ ), así como del resto de factores

limitantes no asociados a la presencia de hierro ( $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ ) en  $\tau_{\text{eff}}$  (Shockley, 1952), (Hall, 1952). El valor de  $\tau_{\text{eff}}$  puede correlacionarse con las citadas contribuciones ( $\tau_{\text{Fei}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$ ,  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ ) según la Ec. 11. En este sentido se asume que  $1/\tau_{\text{Fei}} \approx 0$  en condiciones de oscuridad al estar el hierro asociado con el boro y que en condiciones de iluminación continuada  $1/\tau_{\text{FeB}} \approx 0$  al encontrarse los pares Fe-B disociados.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Fei}}} + \frac{1}{\tau_{\text{FeB}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Other\_tha\_Fe}}} \quad (11)$$

La Fig. 45 muestra los valores de  $\tau_{\text{Fei}}$  y  $\tau_{\text{FeB}}$  calculados en puntos del eje de rotación del lingote en función de sfr considerando un nivel de inyección del orden de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A la reducción del valor de  $\tau$  con el aumento de sfr debido al aumento del contenido total en hierro se añade una sustancial diferencia entre  $\tau_{\text{Fei}}$  y  $\tau_{\text{FeB}}$  que puede ser explicada por el fuerte aumento de  $\tau_{\text{Fei}}$  a altos niveles de inyección que ya ha sido observado previamente por otros autores (Macdonald, 2004). Los cálculos sugieren una influencia relevante de los pares Fe-B en el valor de  $\tau_{\text{Bulk}}$  en altos niveles de inyección la cual se acentúa en la última región solidificada del lingote donde  $\tau_{\text{FeB}} = 255.0 \mu\text{s}$  y  $\tau_{\text{Fei}} = 6531.4 \mu\text{s}$  para un sfr igual a 94.6%.

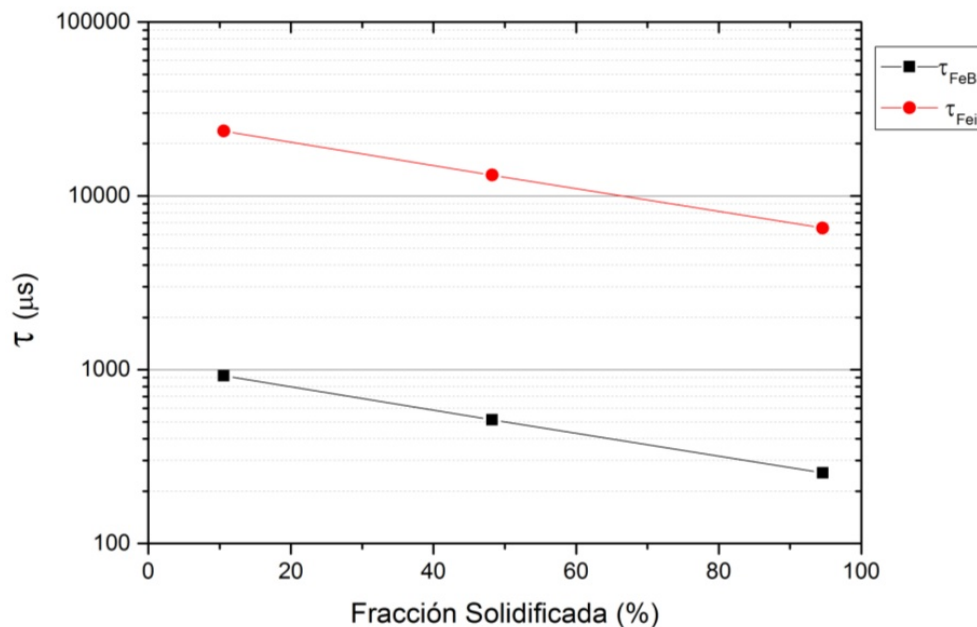


Figura 45. Valores calculados de  $\tau_{\text{Fei}}$  y  $\tau_{\text{FeB}}$  para fracciones solidificadas del 10.6%, 48.8% y 94.6%.



La Fig. 46 muestra los valores de  $\tau_{\text{Fei}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$ ,  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$  a lo largo de la diagonal de un oblea con sfr de 10.6% calculados a partir de  $[\text{Fe}_i]$ . Para el cálculo se ha tenido en cuenta tanto el contenido medido en esta muestra de  $N_A$  ( $1.38 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) como un alto nivel de inyección ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). En la región central de la oblea el factor predominante que limita  $\tau_{\text{eff}}$  es el que comprende los elementos no asociados al hierro ( $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ ). El valor superior de  $\tau_{\text{Fei}}$  respecto de  $\tau_{\text{FeB}}$  muestra el mayor poder recombinante de los defectos asociados a la formación de pares Fe-B que los asociados a  $\text{Fe}_i$  en condiciones de alto nivel de inyección como las correspondientes a la medida realizada.

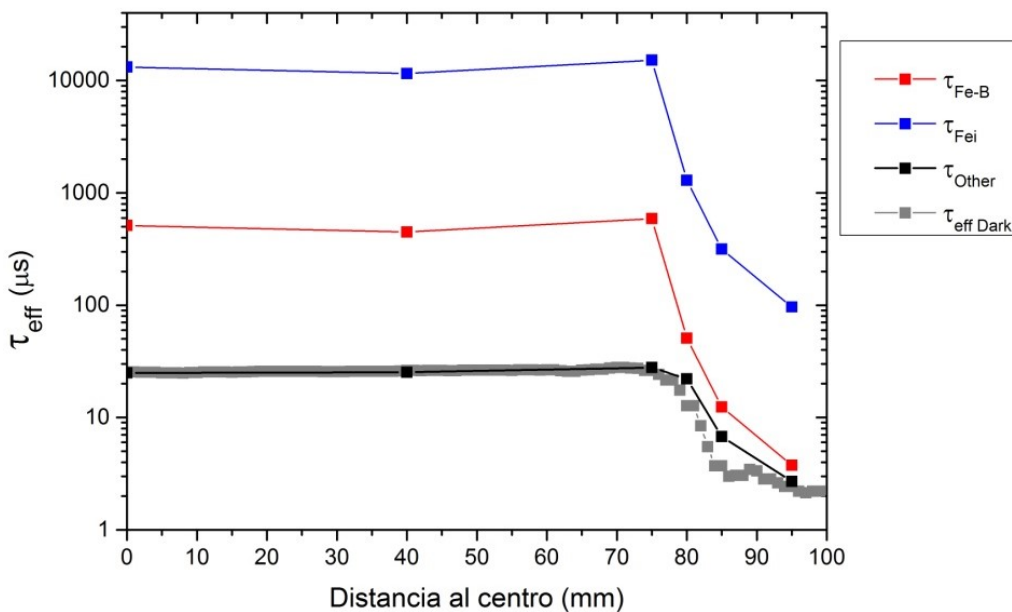


Figura 46. Distribución de  $\tau_{\text{Fei}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$ ,  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$  (en la figura  $\tau_{\text{Other}}$ ) a lo largo de una oblea extraída de una posición del lingote con sfr de 10.6%. A su vez si incluye el valor del tiempo de vida efectivo caracterizado tras un almacenaje prolongado en condiciones de oscuridad ( $\tau_{\text{eff Dark}}$ ).

Los valores de  $\tau_{\text{Fei}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$ ,  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$  presentan una disminución acusada para distancias al centro superiores a los 75 mm. Este descenso se acrecienta con la proximidad a la periferia. Las medidas confirman una influencia predominante de los defectos no asociados al hierro en  $\tau_{\text{eff}}$  en el centro de la oblea. Sin embargo el peso relativo de  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$  disminuye con la proximidad a la superficie del lingote, llegando a ser  $\tau_{\text{FeB}}$  el término con mayor influencia en la degradación de  $\tau_{\text{eff}}$  cuando la distancia al centro supera los 85 mm. Dado que los valores de  $\tau_{\text{Fei}}$  y  $\tau_{\text{FeB}}$ , dependen del nivel de inyección, es de esperar que su influencia varíe en función del mismo con una

influencia creciente de  $\tau_{Fei}$  con el descenso del nivel de inyección (Dubois, 2007).

### 2.2.2.2 Complejos B-O

Dado que hasta el momento no existe una técnica conocida para realizar una caracterización directa del contenido en complejos B-O, se optó por una caracterización indirecta a través de la cuantificación experimental de los efectos de su formación en  $\tau$  en obleas pasivadas por ambas caras.

La medida de la evolución de  $\tau_{eff}$  mientras eran expuestas a la luz permitió determinar el tiempo de vida en diferentes estadios de formación de complejos. A su vez, la medida de la variación de  $\tau_{eff}$ , desde un estadio previo a la formación ( $\tau_{eff\_pre\ LID}$ ) hasta un estado posterior a la misma ( $\tau_{eff\_post\ LID}$ ), posibilitó la cuantificación del tiempo de vida limitado por los complejos B-O ( $\tau_{BO}$ ).

$$\frac{1}{\tau_{ef\_post\ LID}} = \frac{1}{\tau_{BO}} + \frac{1}{\tau_{ef\_pre\ LID}} \quad (12)$$

En primer lugar se seleccionaron dos obleas, provenientes de la cabeza (sfr= 6.0%) y región intermedia del lingote (sfr=44.0%), las cuales fueron pasivadas con una capa dieléctrica de 200 nm de  $SiN_x:H_x$ . Tras la pasivación se procedió al corte laser por el eje de simetría vertical obteniendo dos muestras de iguales características. Una de las dos mitades de cada oblea fue sometida a un proceso de recocido rápido en un horno infrarrojo en línea. Este proceso se realizó con el objetivo de reproducir las condiciones de recocido de contactos donde es conocido que la capa dieléctrica libera hidrógeno hacia el interior del substrato (Cuevas, 2003). Las dos muestras fueron sometidas a condiciones de iluminación ( $0.05 \pm 0.003\ W/cm^2$ ) y T ( $50 \pm 5\ ^\circ C$ ) que promueven habitualmente la formación de complejos B-O. La evolución de su  $\tau_{eff}$  fue medida a intervalos regulares de tiempo mediante la monitorización del decaimiento la fotoconductividad en QSS.

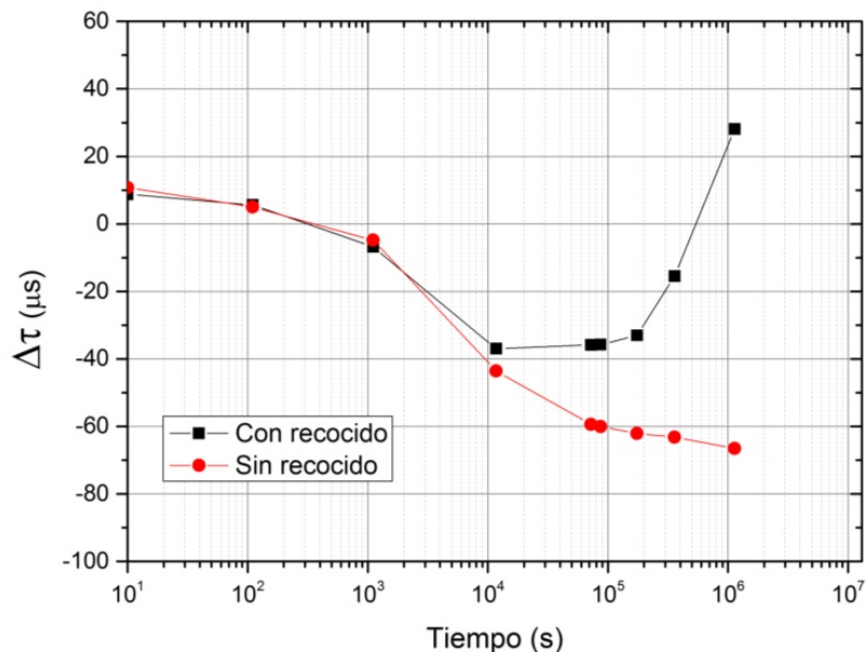


Figura 47. Desviación respecto al valor inicial de  $\tau$  con el tiempo de muestras sometidas a condiciones de iluminación de  $0.05 \pm 0.003 \text{ W/cm}^2$  y  $T$  de  $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Fig. 47 muestra la evolución  $\tau_{\text{eff}}$  en un nivel de inyección de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para las dos muestras provenientes de la oblea de  $\text{sfr}=6.0\%$ . La figura evidencia el descenso en torno a los  $40 \text{ }\mu\text{s}$  para ambas muestras tras el transcurso de  $10^4 \text{ s}$ . La muestra que no ha sido sometida al recocido consolida su descenso hasta perder un total de  $66.5 \text{ }\mu\text{s}$  tras  $1.14 \times 10^6 \text{ s}$  de iluminación. En el mismo periodo temporal la oblea sometida al recocido regenera su comportamiento eléctrico hasta alcanzar un valor de  $\tau$  de  $28.1 \text{ }\mu\text{s}$ . La caracterización de las dos muestras provenientes de la oblea con  $\text{sfr}=44.0\%$  confirman un comportamiento diferenciado, donde la oblea sin recocer se degrada de manera continua mientras la muestra recocida es regenerada tras una primera etapa de degradación.

La diferencia entre el comportamiento de las dos obleas, puede ser atribuida a la activación del proceso de LIR asociado a la desactivación permanente del poder recombinante de los complejos BO. En particular esta diferencia puede ser atribuida a la correlación que se ha establecido por otros autores entre el proceso de regeneración y la presencia de hidrógeno en el substrato (Wiling, 2014). En este caso, es conocido el efecto que el proceso de recocido rápido de contactos puede tener en la liberación de hidrógeno de la capa de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  hacia el substrato (Cuevas, 2003).

Cabe resaltar el hecho de que la oblea recocida presente un proceso de LIR que predomina sobre el de LID a partir de  $1 \times 10^4 \text{ s}$ , a pesar de que la

temperatura a la que es iluminada no supera en ningún momento los 55 °C. Esta temperatura es considerablemente inferior al rango de temperaturas en las que otros autores han observado procesos de LIR con cinéticas de regeneración rápidas (Bothe,2003), (Herguth, 2010).

Este resultado indica una potencial regeneración de la degradación asociada a la LID en células provenientes de la primera fracción solidificada, al operar en condiciones equivalentes de iluminación y temperatura a las que ha sido realizado el ensayo. En este sentido existen múltiples localizaciones geográficas donde las células puedan ser expuestas de manera frecuente a condiciones ambientales de irradiancia superiores a 0.05 W/cm<sup>2</sup> y donde alcancen temperaturas superiores a los 50°C (Skoplaki, 2008).

En lo sucesivo se estudió la evolución de  $\tau$  en muestras libres de recocido, lo que permitió minimizar el efecto de la regeneración natural y estudiar la casuística en la cual la degradación asociada a la formación de pares BO es máxima. Se procedió a la iluminación de la muestra durante un periodo de tiempo suficiente para alcanzar un comportamiento estable de  $\tau$  con el tiempo.

La tabla 3 muestra los valores de  $\tau_{\text{eff}}$  a un nivel de inyección de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  medidos antes y después de la degradación en dos muestras pasivadas a las que no se aplicó ningún recocido posterior. Estos valores permiten el cálculo de  $\tau_{\text{BO}}$  en posiciones del lingote correspondientes a  $\text{sfr}=6.0\%$  y  $44.0\%$ .

<b>sfr</b>	$\tau_{\text{eff\_pre LID}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{eff\_post LID}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{BO}}$ ( $\mu\text{s}$ )
<b>6.0 %</b>	100.5	34.0	51.4
<b>44.0%</b>	70.3	24.2	36.9

Tabla 3. Valores de  $\tau$  obtenidos mediante la caracterización del decaimiento de la fotoconductividad en régimen transitorio antes y después de proceso de LID. Se incluye el valor de  $\tau_{\text{BO}}$  calculado a partir de  $\tau_{\text{ini}}$  y  $\tau_{\text{fin}}$ .

La utilización del equipo WT-2000PV de Semilab permitió la monitorización mediante  $\mu$ -PCD de la evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con el tiempo con una intensidad de la fuente lumínica constante. En este sentido es importante tener en cuenta que la medida proporciona el valor de  $\tau$  en un nivel de inyección no constante. Se procedió a la medida en dos obleas suplementarias pasivadas por ambas caras y provenientes del principio ( $\text{sfr}=10.6\%$ ) y fin ( $\text{sfr}=94.6\%$ ) del lingote.

Con el objetivo de acelerar el proceso de LID se iluminó la región caracterizada con una luz halógena que se añadió a la fuente laser pulsada inherente a la técnica de medida. Las condiciones ambientales de  $T=21.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  a las que fueron realizadas la medidas, propias de la sala blanca en la que se encuentra el equipo, minimizaron la posible regeneración asociada al proceso de LIR. La Fig. 48 evidencia un descenso de  $\tau_{\text{eff}}$  que puede ser atribuido al proceso de LID. En ambos casos  $\tau$  presenta un variación reducida al final del ensayo con lo que se puede hablar de una estabilización de la degradación.

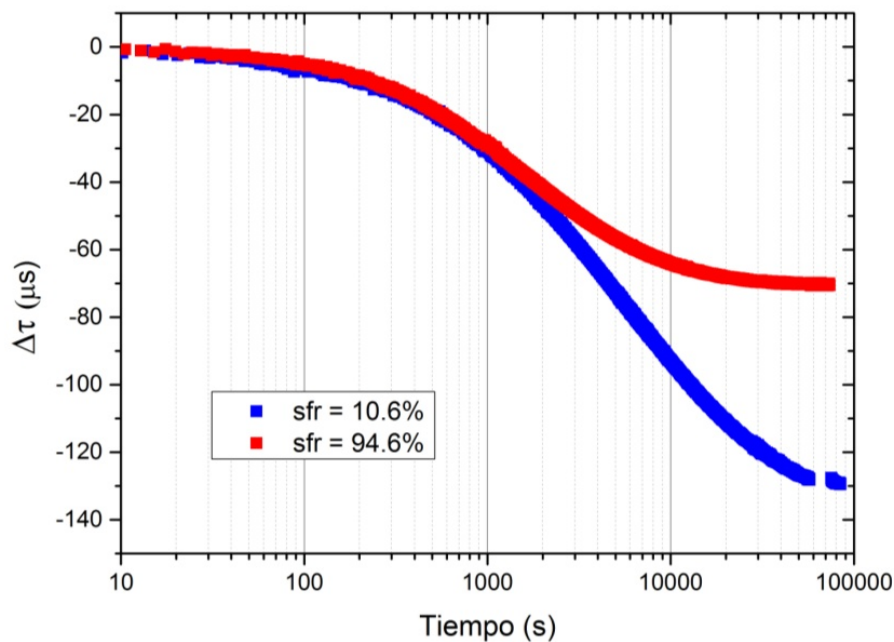


Figura 48: Evolución con el tiempo de  $\Delta\tau$  para dos obleas correspondiente al principio y fin del lingote iluminadas con luz halógena en condiciones de  $T=21.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La cartografía del tiempo de vida realizado mediante  $\mu$ -PCD mostrada en la Fig. 49, permite observar la degradación del tiempo de vida a lo largo de la superficie de una oblea con sfr de 44.0 % tras ser expuesta a una luz halógena de  $0.1\text{ W/cm}^2$  de irradiancia a  $T$  de  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante un periodo de  $9.5 \times 10^5\text{ s}$ . La cartografía confirma la degradación en toda la superficie y en especial las regiones con mayor  $\tau$  inicial. El valor medio de  $\tau_{\text{eff}}$  en una región circular de radio 20 mm con centro en el centro de la oblea se degrada desde los  $87.03\text{ }\mu\text{s}$  antes de la iluminación hasta los  $25.40\text{ }\mu\text{s}$  tras la misma.

La tabla 4 muestra los valores de  $\tau$  obtenidos mediante la medida en el centro de la oblea por medio de  $\mu$ -PCD antes y después de la degradación en dos muestras pasivadas a las que no se aplicó ningún recocido posterior. La

tabla incluye a su vez el cálculo de  $\tau_{BO}$  en tres posiciones del lingote correspondientes a  $sfr=10.6\%$ ,  $sfr=44.0\%$  y  $sfr=94.6\%$ .

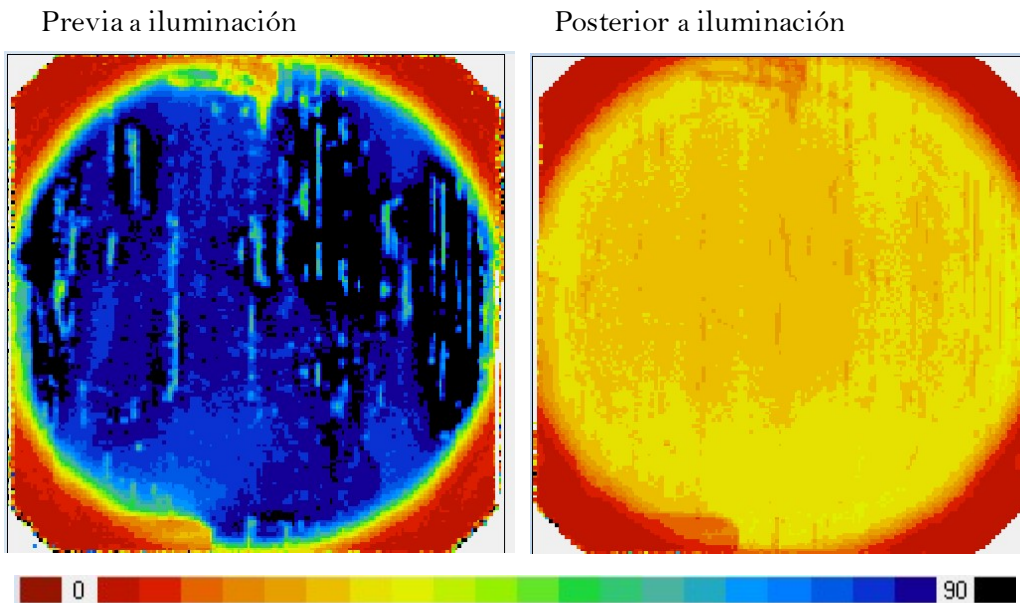


Figura 49. Cartografía del tiempo de vida en  $\mu s$  de una oblea pasivada por ambas caras con  $SiN_x:H$  antes (derecha) y tras una etapa de iluminación realizada con el objetivo de promover el proceso de LID.

A pesar de que las medidas mostradas en la tabla 4 no presentan un nivel de inyección constante, los valores de  $\tau_{BO}$  son coherentes con los obtenidos a  $\Delta n=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . En ambos casos se observa una tendencia decreciente desde la primera región solidificada del lingote donde  $\tau_{BO}$  supera los  $50 \mu s$  hasta la última región solidificada donde  $\tau_{BO}$  no alcanza los  $25 \mu s$ .

<b>sfr</b>	$\tau_{\text{eff\_pre LID}}$ ( $\mu s$ )	$\tau_{\text{eff\_post LID}}$ ( $\mu s$ )	$\tau_{BO}$ ( $\mu s$ )
<b>10.6 %</b>	168.8	39.3	51.2
<b>44.0%</b>	86.1	25.1	35.4
<b>94.6%</b>	88.7	18.1	24.7

Tabla 4. Valores de  $\tau$  obtenidos mediante  $\mu$ -PCD antes y después de proceso de LID y valor de  $\tau_{BO}$  calculado a partir de  $\tau_{ini}$  y  $\tau_{fin}$ .

### 2.2.3 Influencia de los defectos en el tiempo de vida efectivo

La determinación del contenido en impurezas metálicas y el cálculo del tiempo de vida limitado por las mismas, realizado en apartados anteriores, puede ayudar al análisis de las causas de la variación de  $\tau_{\text{bulk}}$  a lo largo del lingote. Dado que la incidencia de la luz promueve la formación y disociación de complejos altamente recombinantes, cabe diferenciar los diferentes estados de formación de complejos a los que se verán sometidas las células fotovoltaicas provenientes del lingote.

El cálculo del tiempo de vida limitado por los complejos B-O evidenció en el apartado anterior, que una vez formados constituyen el principal factor limitante del tiempo de vida en el lingote. Dados los recientes resultados que indican una potencial vía para poder neutralizar permanentemente el efecto perjudicial de los complejos B-O (Herguth, 2006), se consideró pertinente analizar el efecto limitante del resto de factores. Este análisis puede resultar de interés para identificar los elementos limitantes de  $\tau$  en el caso de que los complejos B-O sean neutralizados.

El alto contenido en hierro en el lingote y su efecto recombinante diferenciado en forma intersticial y al asociarse en complejos Fe-B, auguran un comportamiento de  $\tau$  dependiente de que los pares Fe-B estén asociados o disociados. En este sentido es conocida la influencia de la incidencia de la luz en la disociación de dichos pares. La Fig. 50 muestra la evolución de  $\tau$  con  $\text{sfr}$  para  $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en obleas mantenidas previamente en condiciones de oscuridad en las que el hierro se encuentra mayoritariamente asociado en forma Fe-B.

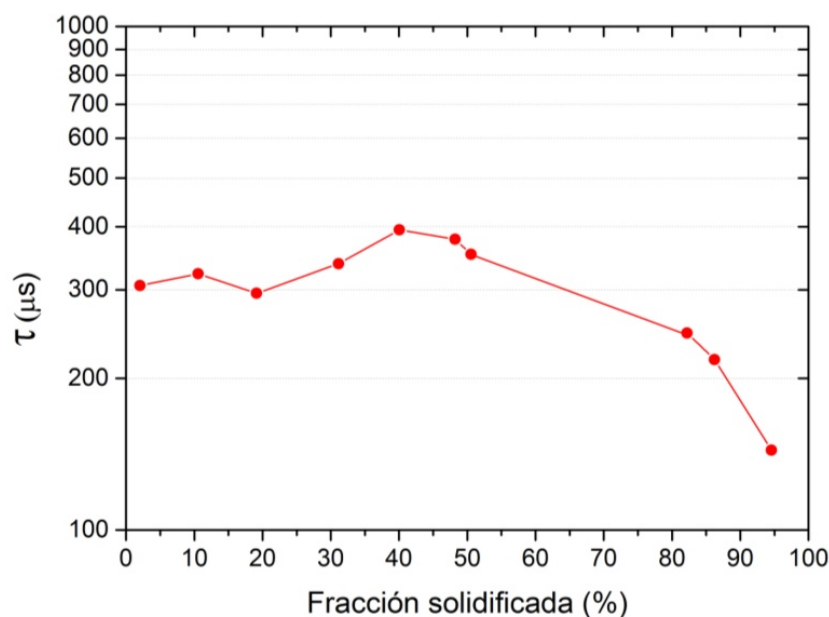


Figura 50. Valor de  $\tau_{\text{eff}}$  medido a  $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en obleas almacenadas en condiciones de oscuridad.

La tabla 5 resume los valores de  $\tau_{\text{FeB}}$  y  $\tau_{\text{eff}}$  obtenidos previamente así como el cálculo  $\tau_{\text{Na}}$  a partir del número de dopantes en cada obleas. Igualmente se calculó el tiempo de vida limitado por la combinación de todos los elementos no relacionados con  $N_A$  y Fe-B ( $\tau_{\text{Other FeB+Na}}$ ). Para el cálculo de este último se realizó la simplificación de asumir un valor de  $\tau_{\text{FeB}}$  para  $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  igual al calculado para alto nivel de inyección. En la tabla se incluye a su vez el cálculo del tiempo de vida limitado por la combinación de  $N_A$  y Fe-B ( $\tau_{\text{FeB+Na}}$ ). La comparación de este término con  $\tau_{\text{Other FeB+Na}}$  induce a identificar a los dopantes y pares Fe-B como factores limitantes de  $\tau$  a tener en cuenta.

<b>sfr</b>	$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{FeB}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{FeB+Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Other FeB+Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )
<b>10.6 %</b>	322.7	922.1	1583.0	582.7	723.2
<b>48.6%</b>	352.6	614.3	1361.0	373.2	2112.1
<b>94.6%</b>	144.1	255.2	924.0	199.9	516.5

Tabla 5. Resumen del tiempo de vida limitado por los diferentes defectos estudiados en condiciones de almacenamiento en la oscuridad.



El análisis de la evolución de  $\tau_{\text{Na}}$  y  $\tau_{\text{FeB}}$  con  $\text{sfr}$  se desprende una tendencia decreciente con el aumento de  $\text{sfr}$  que se acentúa en la última región solidificada. Esta tendencia está promovida por la segregación de impurezas como B y Fe que aumentan la recombinación significativamente en la última porción del lingote solidificada. En este sentido cabe remarcar un valor de  $\tau_{\text{FeB}}=255.02 \mu\text{s}$  para altos niveles de inyección y un valor de  $\tau_{\text{eff}}=145 \mu\text{s}$  para  $\Delta n=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Considerando que el valor de  $\tau_{\text{FeB}}$  disminuye con el descenso de  $\Delta n$ , se puede concluir que la disminución observada puede ser atribuida mayoritariamente a la presencia de pares Fe-B en la región final del lingote.

<b>sfr</b>	$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Fei}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Fei+Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{Other FeB+Na}}$ ( $\mu\text{s}$ )
<b>10.6 %</b>	486.2	23617.2	1583.0	1483.6	723.2
<b>48.6%</b>	763.0	13172.3	1361.0	1233.5	2112.2
<b>94.6%</b>	315.3	6531.4	924.0	809.5	516.5

Tabla 6. Resumen del tiempo de vida limitado por los diferentes defectos estudiados en condiciones de almacenamiento que incluyen iluminación en régimen permanente.

Considerando la iluminación y la consecuente disociación de los pares Fe-B, se recalculó el tiempo de vida limitado por los diferentes defectos en condiciones de iluminación permanente (tabla 6). En dicha tabla los valores de  $\tau_{\text{Na}}$  y  $\tau_{\text{Other FeB+Na}}$  se asumen iguales a los calculados previamente para la condición en la que las muestras son almacenadas en la oscuridad. Conocidos los valores de  $\tau_{\text{Fei}}$  es posible estimar el tiempo de vida efectivo para las obleas en el caso de los pares Fe-B sean completamente disociados. Los valores de  $\tau_{\text{eff}}$  obtenidos son considerablemente superiores a los de las obleas almacenadas en la oscuridad especialmente en la cola del lingote donde aumenta desde los  $144.1 \mu\text{s}$  hasta los  $315.3 \mu\text{s}$ .

La Fig. 51 muestra el valor del tiempo de vida limitado por defectos asociados al hierro en condiciones de iluminación ( $\tau_{\text{illum}}$ ) y oscuridad ( $\tau_{\text{Dark}}$ ) a lo largo de la diagonal de una oblea con  $\text{sfr}=48.2\%$ . La figura pone de relieve una degradación del tiempo de vida en la periferia causada por defectos asociados al hierro tanto al formar pares Fe-B como en su forma intersticial.

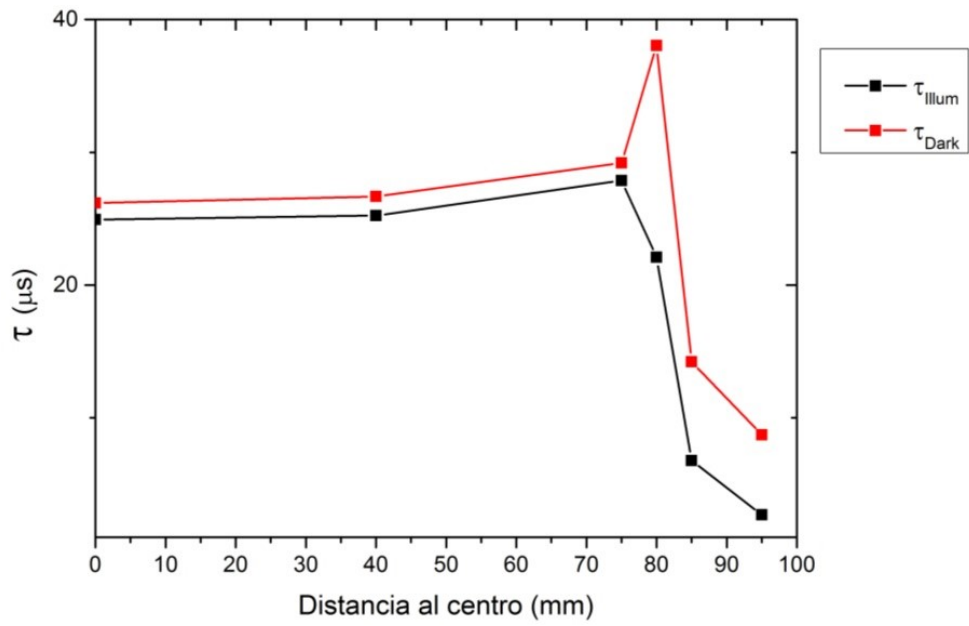


Figura 51. Distribución del tiempo de vida efectivo antes y después de iluminación medido en una oblea con  $\text{sfr}=48.2\%$ .

**5. INFLUENCIA DE LOS  
PROCESOS DE DIFUSIÓN  
DE BORO Y FOSFORO EN  
LOS SUBSTRATOS  
MONOCRISTALINOS**



# 1 Procedimientos y métodos

## 1.1 Secuencia de proceso propuesta

Con el objetivo de estudiar la influencia de las difusiones en las propiedades eléctricas y composicionales de los substratos, se ha diseñado un experimento cuyas etapas principales se detallan en la Fig. 52.

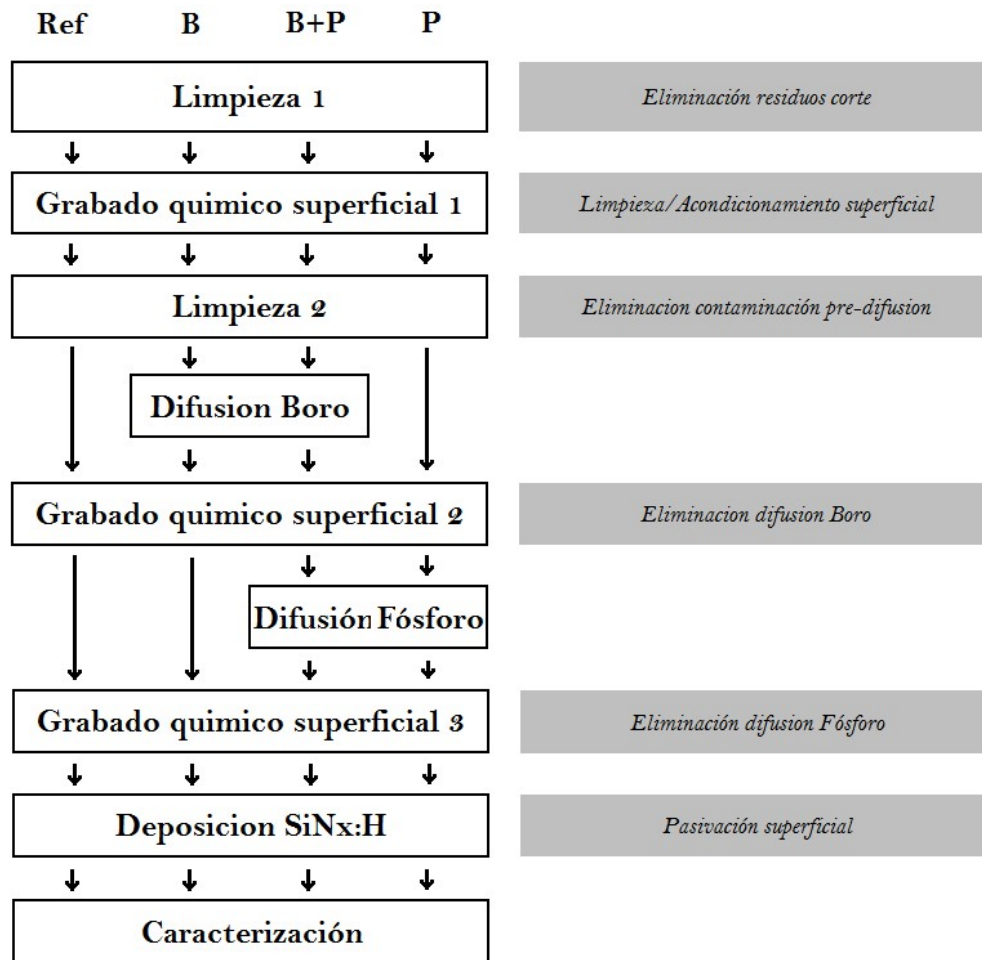


Figura 52. Secuencia de proceso diseñada para el estudio de la influencia de las difusiones de dopantes (boro y fósforo), en las propiedades de las obleas extraídas del lingote objeto de estudio.

En el experimento se utilizaron cuatro grupos de 25 obleas extraídas a lo largo del lingote objeto de estudio en la presente tesis. Cada grupo contenía obleas extraídas de 11 posiciones diferentes con 2 obleas por posición. A estas se añadieron 3 obleas adicionales que fueron utilizadas exclusivamente para la caracterización del proceso. Las obleas añadidas con fines de

caracterización permitieron evitar la contaminación en el proceso inducida por las técnicas de caracterización y la consecuente degradación en el comportamiento eléctrico de las células finales.

El primer grupo se utilizó como referencia (denominado Ref en la Fig. 52) y fue sometido a las mismas etapas de limpieza, grabado y pasivación, con el objetivo de detectar posibles degradaciones de  $\tau_{\text{bulk}}$  asociadas a dichos procesos. En el segundo grupo se añadió una etapa intermedia de difusión de boro, creando una región superficial difundida por ambas caras de la oblea. En el tercer grupo se incluyó a esta difusión de boro una difusión de fósforo, mientras que el cuarto grupo fue sometido a una única difusión de fósforo. En todos los casos las regiones difundidas fueron eliminadas, por medio de un ataque químico, antes de ser sometidas a una etapa de pasivación que permitió de estudiar las propiedades eléctricas del sustrato.

El hecho de que los cuatro grupos de obleas fueran sometidos a los mismos procesos (a excepción de las difusiones) permitió la comparación de las obleas de diferente grupo e igual posición en el lingote. Esto facilitó la evaluación de la influencia de las difusiones en la evolución de las propiedades de los sustratos.

## 1.2 Detalles experimentales

La primera etapa consistió en una limpieza mediante la inmersión de las obleas en baños químicos que permitió la eliminación de impurezas metálicas y residuos orgánicos. Los baños dedicados a la limpieza de impurezas metálicas consistieron en dilución en agua desionizada de HF en concentración del 5% y HCl en un 1%. Así mismo, los baños químicos para la eliminación de residuos consistieron en la dilución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  en agua desionizada a  $65^\circ\text{C}$ .

Las etapas de grabado químico se realizaron en baños de ataque ácido que incluyeron  $\text{HNO}_3$  (que presenta un gran poder de oxidación de la superficie del silicio) y HF (con capacidad para atacar el óxido). La primera etapa de grabado tuvo por objetivo eliminar la superficie dañada durante el proceso de corte. Con este objetivo se eliminó un espesor de 15 micras por cara. La segunda y tercera etapas de grabado permitieron la eliminación de las regiones difundidas. En ambos casos se fijó un espesor de grabado de 3 micras por cara lo que aseguró la completa eliminación de las difusiones.

El tiempo de los procesos de grabado varió en función de las difusiones a las que fue sometida cada oblea dado que la velocidad de ataque de las regiones difundidas depende del tipo y nivel de dopaje (Seidel, 2010). El tiempo fue ajustado en cada uno de los baños para garantizar que el espesor eliminado alcanzara en todos los casos las 3 micras por cara.

La segunda etapa de limpieza, consistente en un baño de agua desionizada con HF al 5% y HCl al 1% de concentración, facilitó la eliminación de impurezas provenientes del proceso de grabado.

La caracterización intermedia del proceso incluyó el pesado de las obleas para el cálculo del espesor de oblea y de la cantidad de material eliminado en los baños de ataque. Las difusiones se caracterizaron gracias a la medida de la resistividad por medio de un equipo de cuatro puntas. A su vez se realizó una caracterización visual de la reflectividad de la superficie como indicador del grado de ataque.

La difusión de dopantes por ambas caras de la oblea se realizó en hornos de tubo de cuarzo bajo atmósfera controlada. Para el proceso de difusión del boro y fósforo se utilizaron como fuentes de dopantes  $\text{BCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$  respectivamente, ambos en estado líquido. Los parámetros de difusión fueron establecidos acorde a los procesos de difusión de boro y fósforo que serían utilizados posteriormente en la fabricación de células Al-BSF y PERT. El proceso de difusión de fósforo incluyó una T de carga y descarga de las obleas de 700 °C, una etapa de calentamiento con una rampa de T de 10 °C/min y una etapa de difusión con T máxima de 840 °C. En el caso del proceso de difusión de boro la temperatura de carga y descarga fue de 750 °C y 800°C respectivamente, la T máxima alcanzó los 940 °C y la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min.

Tras una última limpieza para acondicionar la superficie, eliminando impurezas y óxido de la superficie, se procedió a la pasivación de las obleas por ambas caras. El tiempo transcurrido entre la limpieza y la deposición fue acortado en la medida de lo posible para evitar la formación de óxido nativo en la superficie de la oblea. La capa pasivante depositada consistió en una lámina delgada de 200 nm de espesor de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  especialmente desarrollada en el laboratorio del INES para minimizar la recombinación superficial.

## 2. Resultados

### 2.1 Proceso de difusión de fósforo ( $\text{POCl}_3$ )

#### 2.1.1 Contenido en $\text{Fe}_i$

El estudio del contenido en hierro intersticial tras el proceso de difusión mediante  $\text{POCl}_3$  se realizó según la técnica descrita en el apartado 1.3.3 del capítulo 4 y bajo los mismos parámetros asumidos en el apartado 2.1.3 del mismo capítulo. Se procedió a una primera etapa de iluminación con el propósito de evitar la influencia en  $\tau$  de la formación de los complejos B-O. La iluminación se llevó a cabo mediante luz halógena durante 200 horas con una irradiancia de  $0.05 \text{ W/cm}^2$  y T inferior a los  $45^\circ\text{C}$ . Igualmente se incluyó una etapa de almacenaje en condiciones de oscuridad para promover la completa reasociación de los complejos Fe-B acorde a los recientes estudios de Tan *et al.* (2011).

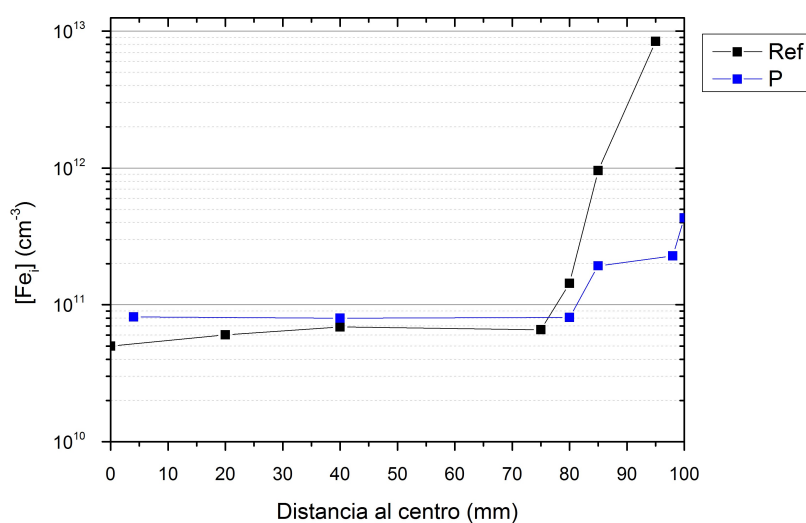


Figura 53. Distribución del contenido en hierro intersticial a lo largo de la diagonal de una oblea extraída de una posición del lingote con  $\text{sfr}=10.6\%$ . Se incluye la medida de  $[\text{Fe}_i]$  en una oblea no sometida a difusión alguna (en negro) y en una oblea sometida a una difusión de  $\text{POCl}_3$  (en azul).

Tras el proceso de LID y reasociación de los pares Fe-B, se iluminaron las muestras durante un periodo de tiempo suficiente para la disociación de los pares Fe-B. Durante esta nueva fase de iluminación se realizó una medida de  $\tau_{\text{eff}}$  mediante  $\mu\text{-PCD}$  cada 300 ms con un nivel de inyección del orden de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



La Fig. 53 muestra el valor de  $[\text{Fe}_i]$  a lo largo de la diagonal de una oblea con sfr de 10.6% tras ser sometida a la difusión de fósforo e incluye, a efectos comparativos, la cuantificación de  $[\text{Fe}_i]$  realizada en el apartado 2.1.3 del capítulo 4 en una oblea con equivalente sfr. La caracterización revela la existencia de una región central con un contenido en hierro intersticial del orden de  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  y una región periférica donde el  $[\text{Fe}_i]$  aumenta con la proximidad a la superficie del lingote hasta valores cercanos a  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

La figura evidencia un ligero aumento del contenido en hierro en la región central tras el proceso de difusión. Si bien es cierto que este aumento es del mismo orden de magnitud que la incertidumbre de la medida, siendo de  $\pm 2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  para la medida de  $\text{Fe}_i$  en la región central de la oblea sometida a la difusión de fósforo. También puede ser producto de una disolución parcial de precipitados de hierro inducida por el proceso de difusión de fósforo (Weber, 2002). A diferencia de la región central, en la región periférica de la oblea se puede observar un descenso superior a un orden de magnitud. Este descenso está en concordancia con la disminución del contenido en metales de transición, producido tras una difusión del fósforo en una región del substrato observado previamente por otros autores (Macdonald, 2002), (Bentzen, 2006).

## **2.1.2 Tiempo de vida de portadores de carga ( $\tau$ )**

### **2.1.2.1 $\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ )**

Tras someter a un grupo de obleas a la secuencia de proceso indicada en la Fig. 52 y almacenarlas en la oscuridad, se cartografió la distribución del tiempo de vida de los portadores de carga en las obleas pasivadas. La medida se realizó mediante la técnica  $\mu$ -PCD con la aplicación mediante un láser de pulsos de luz infrarroja (904 nm) de duración de 200 ns, con una frecuencia de 10.467 GHz y resolución de 1  $\mu\text{m}$ .

Las homogeneidad de las cartografías de  $\tau_{\text{eff}}$  (Fig. 54) de las diferentes obleas a lo largo del lingote es variable, al igual que en el apartado 2.2.1 del capítulo 4. Las inhomogeneidades se encuentran principalmente localizadas en las esquinas de ciertas obleas (sfr= 19.1%, 31.2%, 48.2% y 67.1% ) donde se localizan regiones degradadas que pueden ser atribuidas a un proceso de deposición de la capa pasivante defectuoso. En todo caso cabe destacar que la homogeneidad atribuible al material mejora sensiblemente respecto a las obleas no sometidas a la difusión de fósforo (Fig. 42) al reducirse considerablemente la región perimetral afectada por un descenso de  $\tau$ . En

este sentido, el patrón circular periférico observado en las obleas sin difusión es difícilmente perceptible en las obleas sometidas a difusión de fósforo.

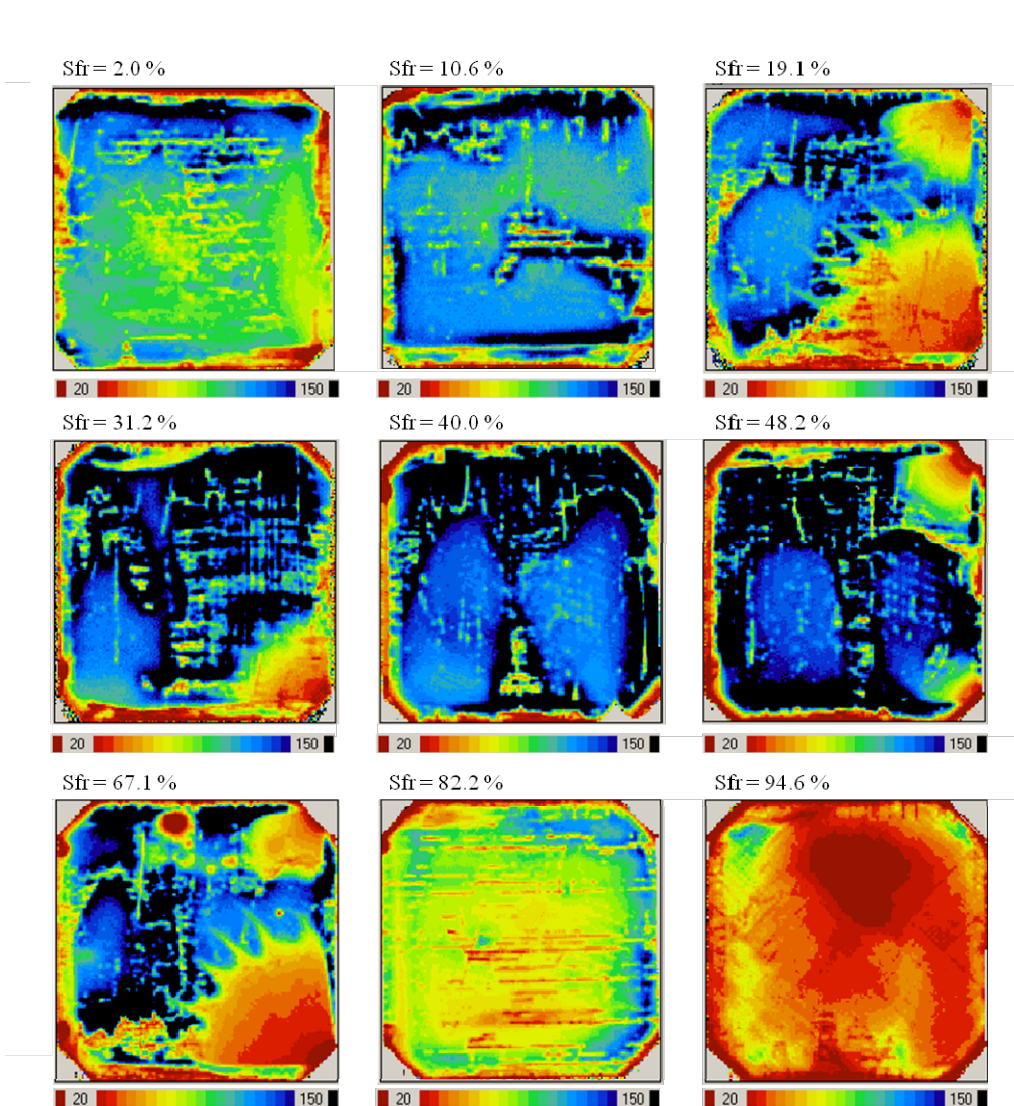


Figura 54. Cartografía de  $\tau_{\text{eff}}$  de obleas extraídas a lo largo del lingote sometidas a un proceso de difusión de fósforo.

A su vez resulta remarcable la cartografía de la oblea correspondiente a la última sfr caracterizada (94.6%) por la aparición de dislocaciones tal y como ya fue detectada durante la caracterización a nivel del lingote (Figs. 40 y 41). El efecto en  $\tau$  de los defectos asociados a la estructura cristalina tras el proceso de difusión de  $\text{POCl}_3$  puede explicarse por la interacción de los mismos con el alto contenido en hierro (Sopori, 1996).

Tras la cartografía de  $\tau_{\text{eff}}$  se procedió a la caracterización de la dependencia del tiempo de vida con MCD. Al igual que en el apartado 2.2.1 del

capítulo 4, la medida se realizó en el centro de cada oblea considerando tanto la resistividad como el espesor medido previamente para cada una de las muestras. El cálculo de  $\tau$  se realizó a partir del análisis del decaimiento de la fotoconductividad en régimen transitorio.

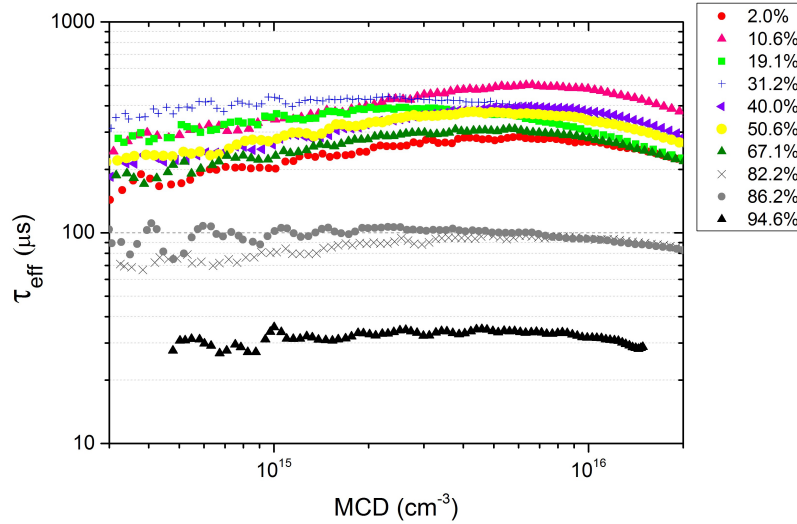


Figura 55. Evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para obleas extraídas a lo largo del lingote y sometidas a una difusión de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) posteriormente eliminada con un ataque químico.

La Fig. 55 muestra una dependencia de MCD en  $\tau_{\text{eff}}$  con un valor máximo de  $\tau_{\text{eff}}$  por regla general cercano a los  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , a excepción de en las muestras correspondientes a sfr de 19.1% y 86.2%. Al igual que para las muestras caracterizadas tras el corte en el apartado 2.2.1 del capítulo 4, la disminución del tiempo de vida para altos niveles de inyección ( $> 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) puede explicarse por el aumento de la recombinación Auger (Richter, 2012). El valor de  $\tau_{\text{eff}}$  se ve reducido para bajos niveles de inyección en las muestras extraídas de fracciones solidificadas  $\leq 67.1\%$  mientras que no se observa una tendencia clara para las muestras con sfr  $\geq 86.2\%$ .

La Fig. 56 muestra la evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  en el centro del lingote con sfr para obleas almacenadas en la oscuridad. El valor de  $\tau_{\text{eff}}$  incluye los valores para un nivel de inyección moderado ( $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) así como los valores a alto nivel de inyección tal y como fueron obtenidos por medio de la medida de  $\mu\text{-PCD}$ . A un valor de  $\tau$  inferior en la cabeza del lingote respecto al del centro del mismo, se une una reducción significativa a partir de fracciones solidificadas superiores al 70%. La reducción se ve incrementada con la proximidad a la cola del lingote con una reducción acusada de  $\tau$  en la última fracción solidificada. En este sentido, para  $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  se observa de una

reducción de  $\tau_{\text{eff}}$  desde valores superiores a 200  $\mu\text{s}$  en el centro del lingote hasta los 34.0  $\mu\text{s}$  en la última fracción solidificada.

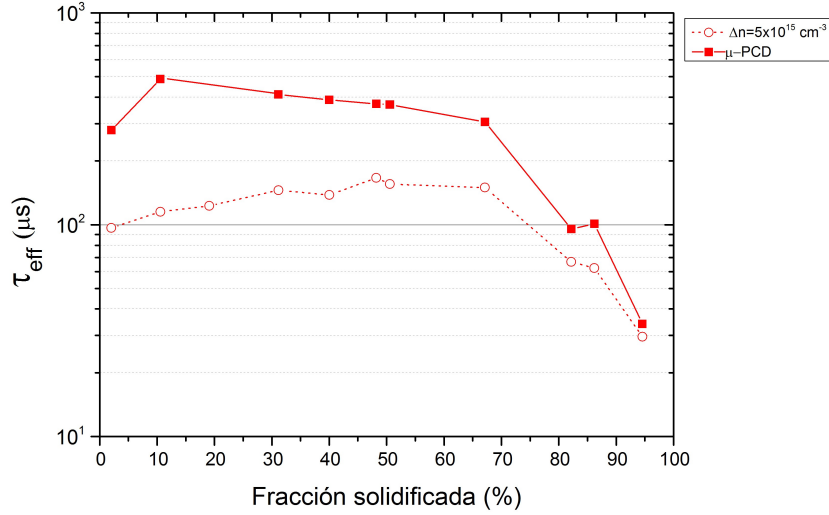


Figura 56. Evolución de  $\tau$  a lo largo del lingote tras una difusión de  $\text{POCl}_3$  incluyendo el valor de  $\tau$  a  $\Delta n$  constante y el valor obtenido en alta nivel de inyección mediante  $\mu\text{-PCD}$ .

Si se contrasta los resultados del tiempo de vida efectivo en obleas no sometidas a difusión (Fig. 50) con las sometidas a una difusión de fósforo, se obtienen valores del mismo orden en la región del lingote con  $\text{sfr} < 70\%$ . Por el contrario se observa una reducción significativa de  $\tau_{\text{eff}}$  tras la difusión de fósforo en la región final del lingote llegándose a reducir en la última fracción solidificada (94.6%) desde los 144.1  $\mu\text{s}$  hasta los 34.0  $\mu\text{s}$ .

### 2.1.2.2 $\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )

Una vez conocido el contenido en  $\text{Fe}_i$  y  $\text{Fe-B}$  en el substrato se estimó  $\tau_{\text{Fe}_i}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$  así como un término general que engloba el resto de factores limitantes no asociados al hierro ( $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ ). Asimismo la comparación de la evolución de estos parámetros con la evolución del tiempo de vida efectivo en obleas almacenadas previamente en la oscuridad ( $\tau_{\text{eff Dark}}$ ) aportó un elemento adicional para analizar el efecto de los defectos asociados al hierro en  $\tau_{\text{Bulk}}$ . Cabe resaltar que la comparativa entre  $\tau_{\text{Fe}_i}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$  y  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$  con  $\tau_{\text{eff Dark}}$  es únicamente válida a efectos relativos y no en términos absolutos ya que la medida de  $\tau_{\text{eff Dark}}$  fue obtenida a mayor nivel de inyección.

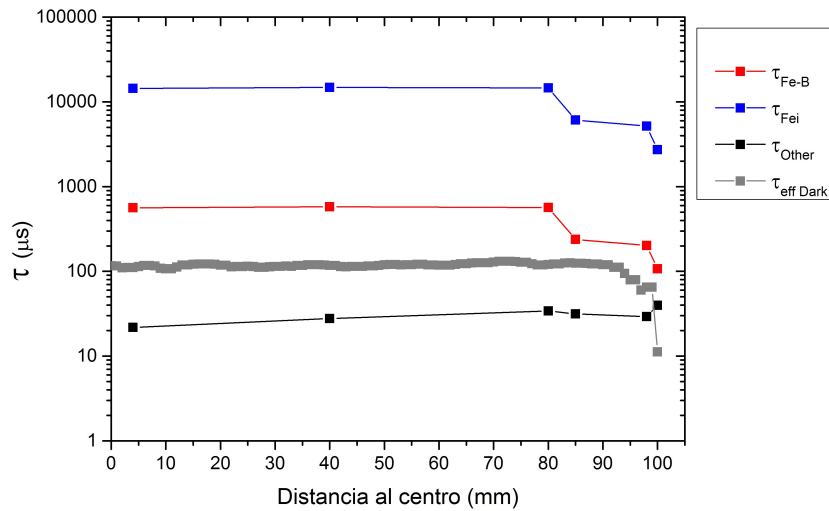


Figura 57. Distribución, a lo largo de la diagonal de una oblea con  $sfr=10.6\%$ , de los valores calculados de  $\tau_{FeI}$ ,  $\tau_{FeB}$ ,  $\tau_{Other\_than\_Fe}$  (en la figura  $\tau_{Other}$ ) y del valor medido de  $\tau_{eff}$ .

La evolución de los valores de  $\tau_{FeI}$ ,  $\tau_{FeB}$ , presentados en la Fig. 57, constata la presencia de una región central con valores constantes de  $\tau_{FeI}$ ,  $\tau_{FeB}$  y una región, a partir de los 85 mm de distancia al centro, donde los valores descienden con la cercanía a la superficie del lingote. El valor del tiempo de vida limitado por factores no relacionados con la presencia de hierro muestra un ligero aumento con el incremento a la distancia al centro. La comparación con el valor de  $\tau_{eff\ Dark}$  indica una posible influencia de la presencia de hierro en la degradación de  $\tau_{eff}$  en las regiones más alejadas del centro.

## 2.2 Proceso de difusión de boro ( $BCl_3$ )

### 2.2.1 Contenido en Fe

El estudio del contenido en hierro intersticial tras el proceso de difusión mediante  $BCl_3$  se realizó igualmente acorde al procedimiento y condiciones descritas en el apartado 2.1 del presente capítulo. Tras la primera etapa de iluminación, en condiciones de  $0.05\ W/cm^2$  y  $T < 45^\circ C$ , las obleas fueron almacenadas en la oscuridad para promover la reasociación de los complejos Fe-B. A continuación la medida mediante  $\mu$ -PCD permitió caracterizar el aumento de  $\tau$  asociado a la disociación de los pares Fe-B.

La Fig. 58 muestra el valor de  $[Fe_i]$  a lo largo de la diagonal en una oblea con sfr de 10.6% tras la difusión superficial de átomos de boro. La figura incluye, junto a la caracterización de  $[Fe_i]$  en una oblea sin difusión alguna, las medidas realizadas en dos obleas con equivalente sfr sometidas a dos ciclos de difusión idénticos en ambiente  $BCl_3$  con condiciones de saturación del tubo de cuarzo diferentes. Una primera difusión (denominada B en la Fig. 58) se realizó en un tubo de cuarzo en el fin de vida útil tras ser utilizado previamente en un elevado número de procesos de difusión de boro ( $>200$  difusiones). El segundo proceso de difusión (B2 en la Fig. 58) se realizó en un tubo de cuarzo sometido a un número reducido de procesos de difusión ( $<10$  difusiones).

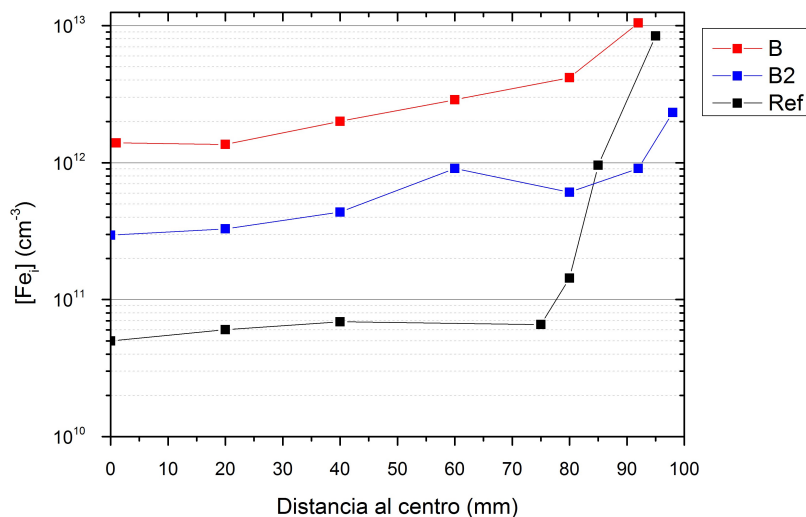


Figura 58. Distribución del contenido en hierro intersticial en obleas extraídas de una posición del lingote con sfr=10.6%. Se incluye la medida de  $[Fe_i]$  en una oblea no sometida a difusión alguna (en negro) y en dos obleas sometidas a una difusión de  $BCl_3$  (en azul y rojo).

Las medidas de  $[Fe_i]$  tras las difusiones de boro muestran un significativo aumento global del contenido en hierro. El valor de  $[Fe_i]$  presenta una distribución creciente desde el centro de la oblea hacia la periferia. Así mismo, se observa un contenido en hierro cerca de un orden de magnitud superior en el caso de la difusión realizada en el tubo en el fin de ciclo de vida respecto al utilizado un número reducido de veces. A pesar de la significativa diferencia entre las difusiones B y B2, el aumento en el contenido en hierro en el proceso realizado con el tubo nuevo induce a descartar una contaminación en hierro de la muestra causada por una contaminación previa de tubo no asociada a la difusión de  $BCl_3$ .

## 2.2.2 Tiempo de vida de portadores de carga

### 2.2.2.1 $\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ )

La Fig. 59 muestra la cartografía de  $\tau_{\text{eff}}$  en obleas sometidas a una difusión de  $\text{BCl}_3$ . La medida se realizó mediante la técnica  $\mu$ -PCD en idénticas condiciones a las descritas en el apartado 2.2.1 del capítulo 4. En este caso se observa en todas las obleas una región perimetral con  $\tau$  sensiblemente inferior a la región central. La primera oblea del lingote ( $\text{sfr}=2.0\%$ ) presenta un patrón de círculos concéntricos de menor  $\tau$  en el centro de la oblea. A su vez, la Fig. 59 revela la aparición en la última oblea caracterizada ( $\text{sfr}=94.6\%$ ) de las discontinuidades lineales en  $\tau$  propias de dislocaciones ya detectadas tras la difusión de  $\text{POCl}_3$ .

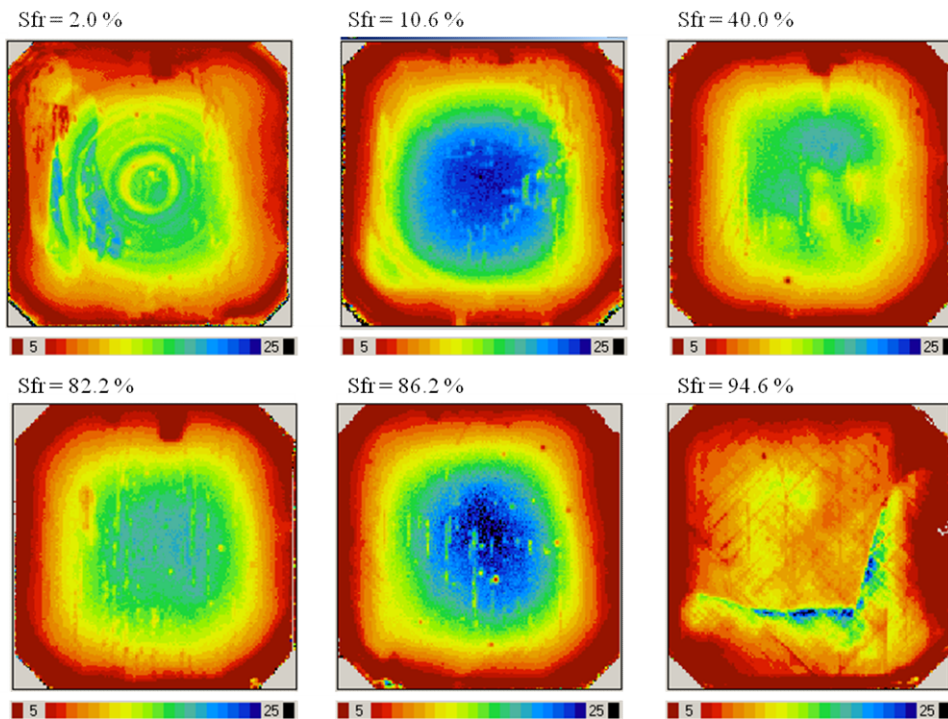


Figura 59. Cartografía de  $\tau_{\text{eff}}$  de obleas extraídas a lo largo del lingote sometidas a un proceso de difusión de boro.

La caracterización de la dependencia del tiempo de vida con MCD se realizó en el centro de cada oblea considerando tanto la resistividad como el espesor medido previamente para cada una de las muestras. Los reducidos valores de  $\tau_{\text{eff}}$  desaconsejaron el cálculo del tiempo de vida en régimen transitorio por

lo que se optó por realizar el análisis en régimen semipermanente para lo cual se consideró una constante óptica de 0.7.

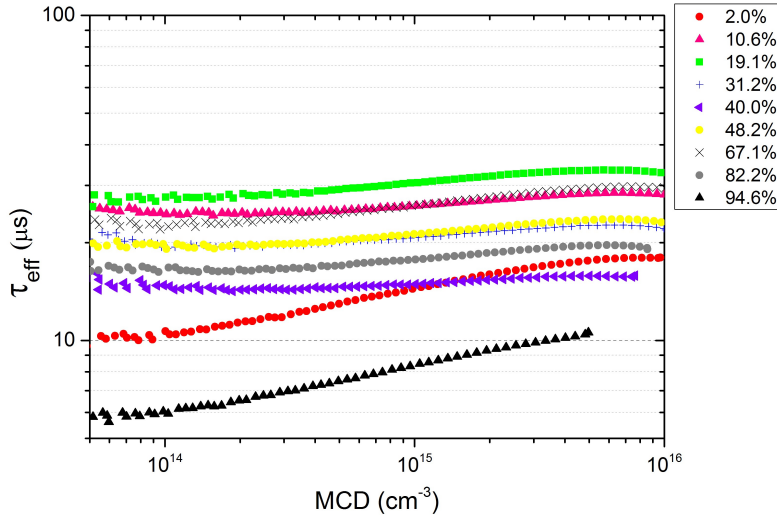


Figura 60. Evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para obleas extraídas a lo largo del lingote y sometidas a una difusión de Boro ( $\text{BCl}_3$ ) posteriormente eliminada con un ataque químico.

La Fig. 60 confirma el efecto perjudicial del proceso de difusión de boro en  $\tau_{\text{bulk}}$  con valores de  $\tau_{\text{eff}}$  en el centro del lingote inferiores a  $30 \mu\text{s}$ . A su vez se confirma la degradación de la oblea con mayor sfr con respecto al resto de las posiciones del lingote. Las obleas presentan valores de  $\tau_{\text{eff}}$  con una dependencia reducida de MCD a excepción de las que han sido extraídas del inicio y fin del lingote. En el caso de las obleas con sfr de 2% y 94.6%, se observa una tendencia creciente con el nivel con el incremento de MCD.

La Fig. 61 muestra  $\tau_{\text{eff}}$  en función de sfr para obleas medidas tras ser almacenadas en la oscuridad. El valor de  $\tau_{\text{eff}}$  incluye los valores obtenidos para la caracterización en régimen semipermanente y  $\mu\text{-PCD}$ . Ambas medidas indican un valor de  $\tau$  degradado, entre los 10 y  $30 \mu\text{s}$  para  $\Delta n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , no influenciado significativamente por sfr a excepción de la muestra correspondiente a la cola del lingote donde  $\tau$  se degradada hasta los  $9.9 \mu\text{s}$ .



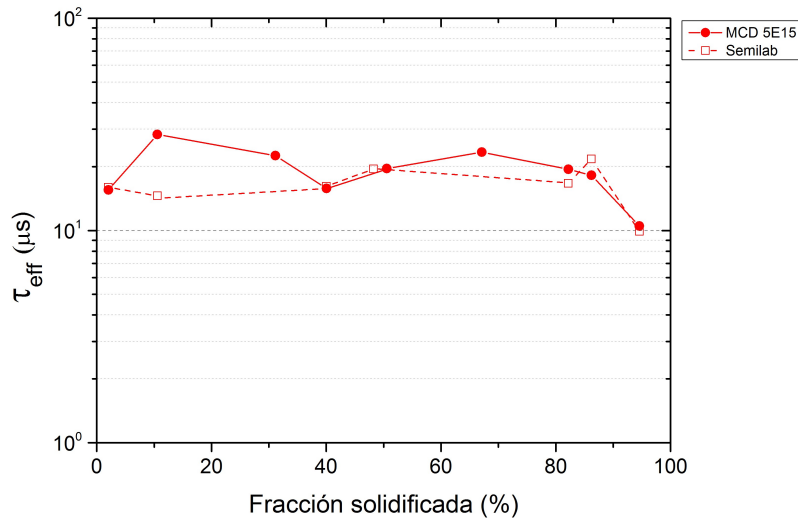


Figura 61. Evolución de  $\tau$  a lo largo del lingote tras una difusión de  $\text{BCl}_3$  incluyendo tanto el valor de  $\tau_{\text{eff}}$  a  $\Delta n$  constante de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  como el valor obtenido mediante  $\mu$ -PCD.

### 2.2.2.2 $\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )

A partir del contenido en  $\text{Fe}_i$  y  $\text{Fe-B}$  en el sustrato se calculó  $\tau_{\text{Fe}_i}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$  así como de  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ . La comparación de la variación de estos parámetros con la evolución de la variación de  $\tau_{\text{eff\_Dark}}$  permitió nuevamente analizar el efecto de los defectos asociados al hierro en  $\tau_{\text{Bulk}}$ .

La Fig. 62 muestra una tendencia decreciente de los valores de  $\tau$  con el aumento de la distancia al centro con un valor máximo en el centro de la oblea y un valor mínimo en la periferia de la misma. El valor  $\tau_{\text{FeB}}$  es del mismo orden de magnitud al del tiempo de vida limitado por defectos no asociados al hierro. En el caso de que la iluminación promueva la disociación de los pares  $\text{Fe-B}$  es previsible un aumento de  $\tau_{\text{eff}}$  en altos niveles de inyección dado que  $\tau_{\text{Fe}_i}$  es significativamente mayor que  $\tau_{\text{FeB}}$ .

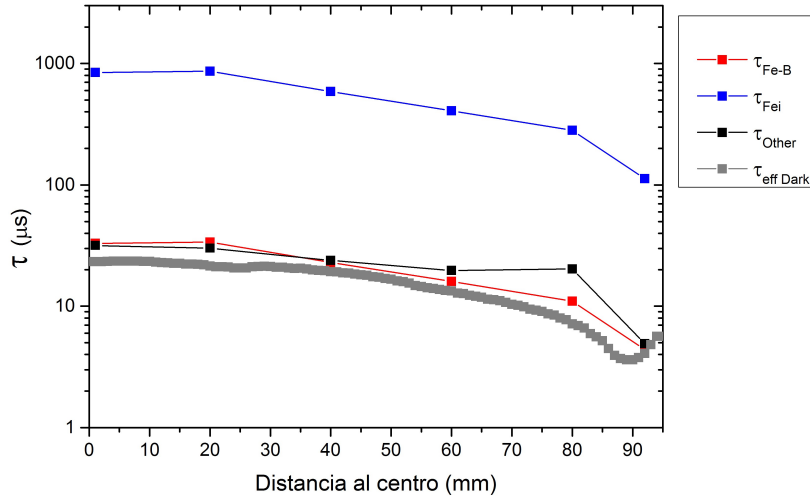


Figura 62. Distribución, a lo largo de la diagonal de una oblea con  $sfr=10.6\%$ , de  $\tau_{Fe_i}$ ,  $\tau_{FeB}$ ,  $\tau_{Other\_than\_Fe}$  (en la figura  $\tau_{Other}$ ) así como del valor medido de  $\tau_{eff}$  tras ser almacenado en la oscuridad.

## 2.3 Procesos de difusión consecutiva de boro ( $BCl_3$ ) y fósforo ( $POCl_3$ )

### 2.3.1 Contenido en Fe

La caracterización de  $[Fe_i]$  tras las difusiones sucesivas de  $BCl_3$  y  $POCl_3$  se realizó según el procedimiento y condiciones descritas en secciones anteriores. Tras la primera etapa de iluminación y almacenamiento en la oscuridad, se realizó una medida mediante  $\mu$ -PCD durante la iluminación de la región caracterizada lo que permitió la estimación de  $[Fe_i]$ .

El valor de  $[Fe_i]$  a lo largo de la diagonal de una oblea con  $sfr=10.6\%$  tras las difusiones de boro y fósforo (Fig. 63) osciló entre  $7.92 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  a una distancia del centro de 75 mm y  $1.82 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a una distancia de 95 mm. En la región central el contenido en hierro intersticial superó a los anteriormente medidos en el caso de una oblea sin difundir o con una única difusión de boro y fósforo. Contrariamente, en la región perimetral,  $[Fe_i]$  presentó valores inferiores al mantener el nivel de hierro intersticial en los valores medidos en el centro de la oblea.

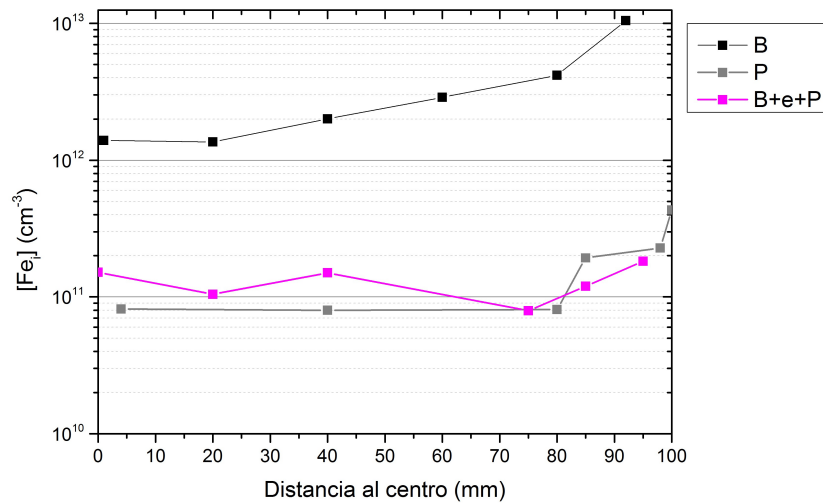


Figura 63. Distribución del contenido en hierro intersticial en oblas con  $sfr=10.6\%$ . Al contenido en  $Fe_i$  de la obla sometida a difusiones sucesivas de boro y fósforo se añaden, a título comparativo, las medidas de  $[Fe_i]$  obtenidas en secciones anteriores.

La Fig. 64 muestra la comparación del valor de  $[Fe_i]$  medido en el centro del lingote para oblas provenientes de una fracción solidificada equivalente y sometidas a las difusiones estudiadas en el presente capítulo. La medida reveló un valor de  $[Fe_i]$  de  $4.94 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $\pm 2.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) para una obla no sometida a difusión. Este valor se incrementó ligeramente tras la difusión de fósforo hasta los  $8.16 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $\pm 5.04 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ). La difusión de boro supuso un aumento sustancial de  $[Fe_i]$  hasta alcanzar  $1.40 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ( $\pm 1.03 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), que se vio compensado al incluir una difusión adicional de fósforo donde  $[Fe_i]$  descendió hasta  $1.51 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  ( $\pm 1.89 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).

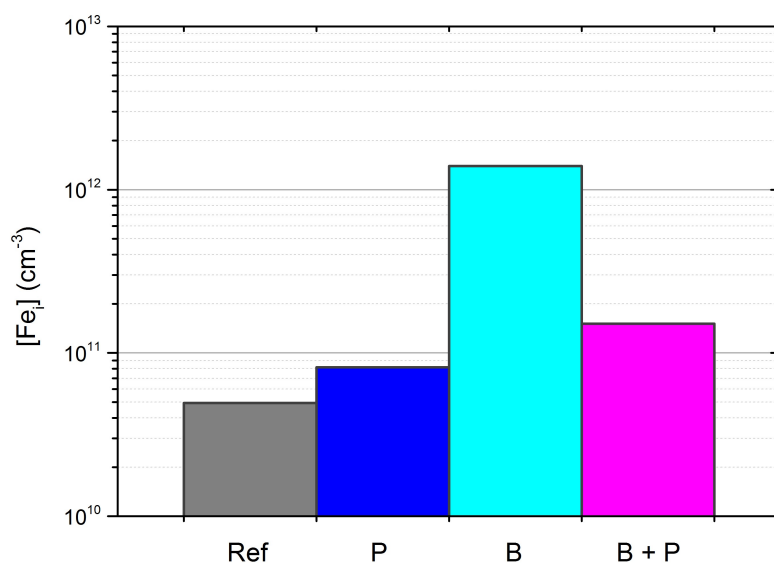


Figura 64. Concentración en hierro intersticial en el centro de obleas con sfr=10.6% y sometidas a difusiones de fósforo (P), boro (B) y una sucesión de ambas (B+P). Se incluye la medida en una oblea no sometida a difusión alguna (Ref).

## 2.3.2 Tiempo de vida de portadores de carga

### 2.2.3.1 $\tau$ efectivo ( $\tau_{\text{eff}}$ )

La Fig. 65 recopila las cartografías de  $\tau_{\text{eff}}$  realizadas en obleas sometidas a difusiones sucesivas de  $\text{BCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ . La medida se realizó mediante la técnica  $\mu$ -PCD en idénticas condiciones a las descritas en apartado 2.2.1 del capítulo 4.

La distribución del tiempo de vida en las obleas centrales es sensiblemente homogénea. En contraposición, las obleas correspondientes a las primeras fracciones solidificadas (sfr=2.0% y 10.6%) presentan una región central caracterizada por la presencia de una región con menor  $\tau$  en forma de círculos concéntricos con centro en el eje de rotación del lingote. A su vez, la Fig. 65 revela la presencia, en la última oblea caracterizada (sfr=94.6%), de dislocaciones al igual que se detectó tras la difusión de  $\text{POCl}_3$ .

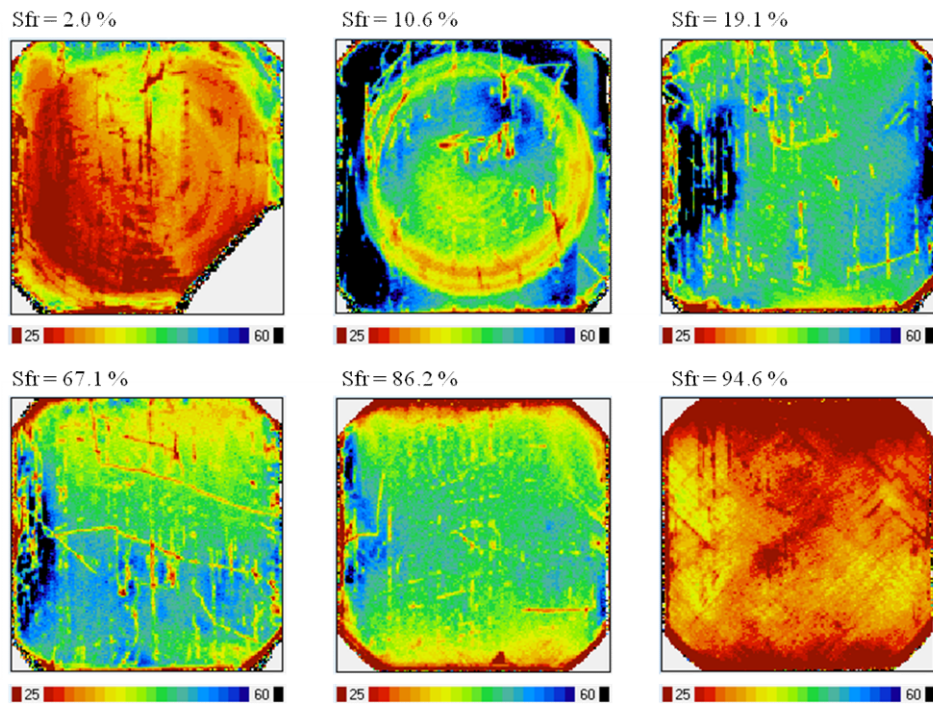


Figura 65. Cartografía de  $\tau_{\text{eff}}$  de obleas extraídas a lo largo del lingote sometidas a una secuencia de procesos de difusión consecutivos de boro y fósforo.

La caracterización de la dependencia del tiempo de vida con MCD se realizó en el centro de cada oblea considerando tanto la resistividad como el espesor de cada muestra. El cálculo de  $\tau$  se realizó a partir del análisis del decaimiento de la fotoconductividad en régimen transitorio.

La Fig. 66 muestra de nuevo una clara influencia de MCD en  $\tau_{\text{eff}}$  con un valor máximo de  $\tau_{\text{eff}}$  en el rango de  $3 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La disminución del tiempo de vida para altos niveles de inyección ( $> 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) puede explicarse de nuevo por el aumento de la recombinación Auger. El valor de  $\tau_{\text{eff}}$  decrece para bajos niveles de inyección.

La influencia de los procesos de difusión de boro y fósforo en la dependencia de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD observada anteriormente se confirmó para el caso de una difusión sucesiva de boro y fósforo.

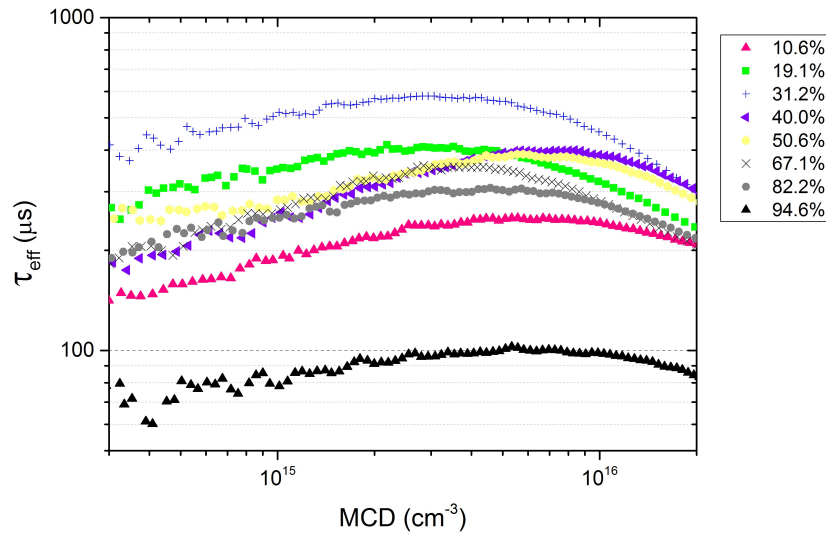


Figura 66. Evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para obleas extraídas a lo largo del lingote y sometidas a una secuencia de difusiones que incluye una difusión de boro ( $\text{BCl}_3$ ) y una de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ).

Si se compara la evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para substratos con equivalente sfr (Fig. 67), se observa que la dependencia de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD en el caso de difusiones sucesivas de boro y fósforo (B+P) se reduce respecto a la dependencia mostrada en un sustrato no sometido a difusión alguna. Así mismo la dependencia de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD en B+P es equiparable a la mostrada por el sustrato sometido únicamente a una difusión de fósforo.

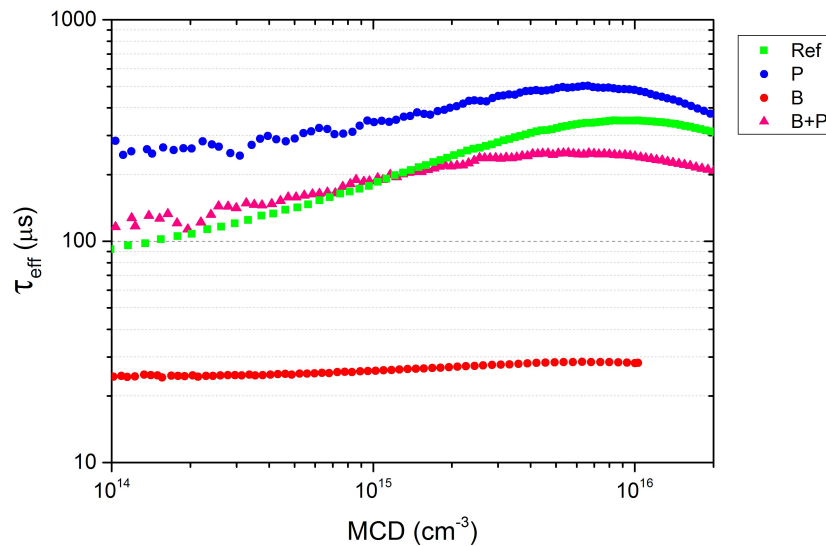


Figura 67. Comparativa de la evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con MCD para obleas procedentes de equivalente sfr (10.6 %) y sometidas a diferentes procesos de difusión de boro y fósforo.

La Fig. 68 muestra  $\tau_{\text{eff}}$  en función de sfr para obleas almacenadas en la oscuridad para un nivel de inyección moderado ( $\Delta n=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) y elevado ( $\mu$ -PCD). Para ambos niveles de inyección  $\tau$  presenta un valor estable en el centro del lingote con un descenso en la cabeza y cola del mismo. En el caso de  $\Delta n=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , en la región central del lingote (sfr=16.6-84.6%)  $\tau_{\text{eff}}$  supera ampliamente los  $300.0 \mu\text{s}$  alcanzando los  $555.7 \mu\text{s}$  para sfr=31.2%. Por el contrario en la cabeza y cola el tiempo de vida efectivo se ve reducido a valores de  $176.4 \mu\text{s}$  y  $99.7 \mu\text{s}$  respectivamente.

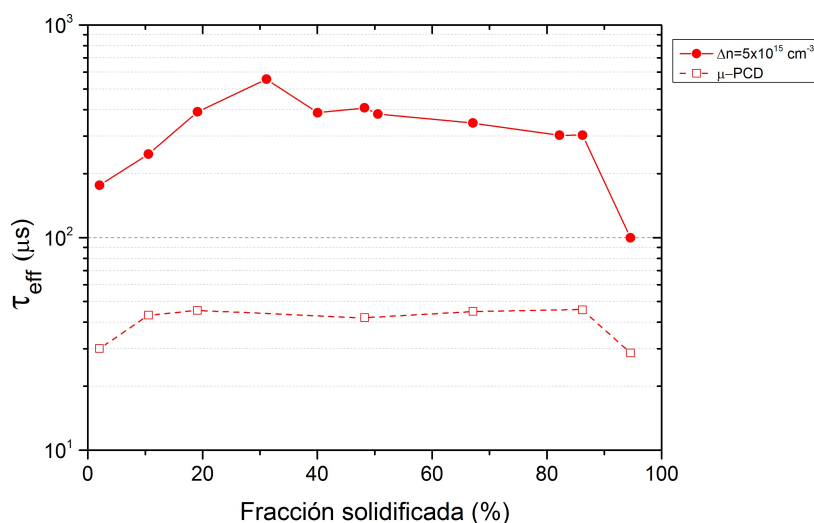


Figura 68. Evolución de  $\tau$  a lo largo del lingote tras difusiones sucesivas de  $\text{BCl}_3$  y  $\text{POCl}_3$ , incluyendo tanto el valor de  $\tau$  a  $\Delta n$  constante como el valor obtenido en alta nivel de inyección mediante  $\mu$ -PCD.

La Fig. 69 permite realizar la comparación de la influencia de sfr en  $\tau_{\text{eff}}$  en el centro del lingote para difusiones sucesivas de boro y fósforo con los resultados para obleas no sometidas a difusión, así como las sometidas a difusiones independientes de boro y fosforo. La comparación permite evidenciar la regeneración de  $\tau_{\text{eff}}$  que aporta la difusión de fósforo tras una difusión de boro, la cual se ha revelado previamente como altamente perjudicial para las propiedades eléctricas del substrato. Esta regeneración se observa a lo largo de todo el lingote a excepción de la primera región solidificada. En ésta, la reducción de  $\tau_{\text{eff}}$  puede relacionarse con la aparición de anillos concéntricos de menor  $\tau$  en torno al centro de las obleas (Fig. 65), los cuales son atribuibles a la aparición de precipitados de oxígeno.

Cabe resaltar que en la región central del lingote, el valor de  $\tau_{\text{eff}}$  para B+P supera el observado en substratos sin difusión o tras la difusión de fósforo. Igualmente cabe destacar que el efecto regenerador de las difusiones

sucesivas de boro y fósforo, lleva a valores de  $\tau_{\text{eff}}$  en la cola del lingote superiores a los inicialmente observados tras una única difusión de fósforo. Se observa por tanto un efecto benéfico de la sucesión de difusiones de fósforo, que si bien puede ser esperable por el efecto *getter* que las difusiones de boro y fósforo pueden aportar de manera independiente (Talvitie, 2011), es inesperado especialmente tras la degradación observada tras la difusión de boro. Así mismo, este efecto benéfico se ve incrementado en el caso de sustratos monocristalinos con altos niveles de defectos en la estructura cristalina, tales como los observados en la cola del lingote objeto de estudio.

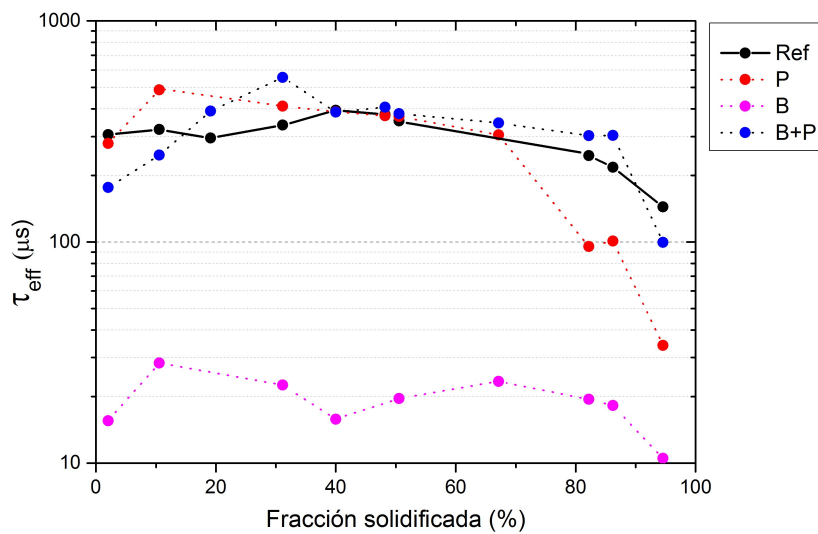


Figure 69. Evolución de  $\tau_{\text{eff}}$  con la fracción solidificada para  $\Delta n=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en sustratos sometidos a procesos de difusión de fósforo (P), boro (B) y una sucesión de ambas (B+P). Se incluye la medida en una oblea no sometida a difusión alguna (Ref).

### 2.2.3.2 $\tau$ limitado por defectos asociados a Fe ( $\tau_{\text{Fe}}$ )

Conocido el contenido en Fe<sub>i</sub> y Fe-B se estimó  $\tau_{\text{Fei}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$  así como  $\tau_{\text{Other\_than\_Fe}}$ . Se procedió nuevamente a la comparación de la variación de estos parámetros respecto a la evolución de la variación de  $\tau_{\text{eff Dark}}$ .

La Fig. 70 constata una distribución homogénea del tiempo de vida limitado por el hierro así como del tiempo de vida efectivo caracterizado en el apartado previo. Así mismo, se puede observar un valor significativamente superior del tiempo de vida limitado por los defectos asociados al hierro respecto al resto de factores que influyen el  $\tau_{\text{eff}}$ . Cabe destacar que el valor significativamente inferior del tiempo de vida limitado por factores ajenos al



hierro respecto a  $\tau_{\text{eff Dark}}$  puede explicarse por el hecho del diferente nivel de inyección con el que han sido obtenidos.

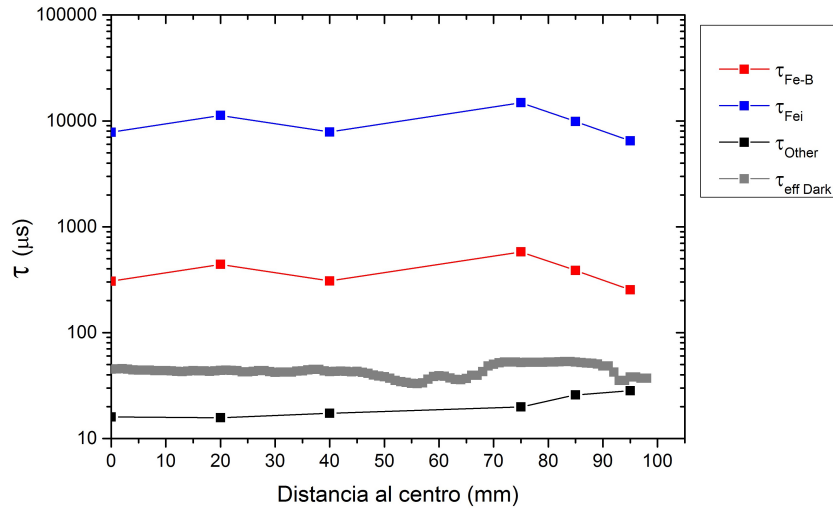


Figura 70. Distribución, a lo largo de la diagonal de una oblea con  $\text{sfr}=10.6\%$ , de  $\tau_{\text{FeI}}$ ,  $\tau_{\text{FeB}}$ , el tiempo de vida limitado por los elementos no asociados al hierro (en la figura  $\tau_{\text{Other}}$ ) así como del valor medido de  $\tau_{\text{eff Dark}}$ .



# **6. INFLUENCIA DEL SUBSTRATO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTRICO DE CELULAS FOTOVOLTAICAS**



# 1 Procedimientos y métodos

Con el objetivo de fabricar dispositivos fotovoltaicos se extrajeron obleas procedentes de 10 posiciones distribuidas a lo largo del lingote. Para cada una de las posiciones se seleccionaron dos obleas por tecnología de células a fabricar. A su vez se incluyeron 5 obleas adicionales dedicadas a la caracterización de las etapas intermedias del procesado con el objetivo de optimizar y verificar el correcto procesado en las etapas claves del proceso. Se procesó por tanto un grupo de 25 obleas por posición acorde al proceso descrito a continuación.

## 1.1 Proceso de fabricación de células

### 1.1.1 Fabricación de células Al-BSF

En la fabricación de las células de arquitectura Al-BSF, la primera etapa consistió en una limpieza de las obleas con un detergente con base alcalina, que permitió eliminar los principales residuos procedentes del proceso de corte del lingote. A continuación se realizó el texturado de la superficie de los substratos en un baño de agua desionizada, hidróxido de potasio (KOH) y surfactantes a 70 °C. Con posterioridad se procedió al pulido químico de una de las caras del substrato al exponerla a una solución ácida, compuesta por una combinación de HF y HNO<sub>3</sub> disueltos en agua desionizada.

Un baño de limpieza (HF y HCl) realizado a continuación, aseguró una correcta eliminación de las impurezas metálicas y óxido de silicio provenientes de los baños de estructuración de la superficie.

Seguidamente, con el objetivo de proteger la cara posterior de la difusión del emisor, se procedió a la deposición mediante PECVD de una capa de óxido de silicio amorfo de 100 nm de espesor. Una vez protegida la cara posterior, se realizó el proceso de difusión en un horno de tubo de cuarzo a presión controlada donde se utilizó POCl<sub>3</sub> en estado líquido como fuente de dopantes. El proceso incluyó una T de carga y descarga de las obleas de 700 °C, una etapa de calentamiento con una rampa de T de 10 °C/min y una etapa de difusión con T máxima de 840 °C. La duración total del proceso incluyendo la carga y descarga de las obleas alcanzó los 120 min.

Tras la difusión se verificó, mediante la medida de 4PP, que la uniformidad de la difusión era adecuada, así como la correspondencia del valor de la conductividad de la difusión respecto al valor deseado ( $60 \pm 10 \text{ } \Omega/\square$ ).

Igualmente, la medida de la conductividad de la cara posterior del sustrato, permitió asegurar la efectividad de la barrera de difusión manteniendo la superficie libre de dopantes de fósforo.



Figura 71. Diagrama mostrando las principales etapas de proceso utilizadas en la fabricación de las células con estructura Al-BSF.

A continuación, las obleas fueron introducidas en un baño con una concentración del 10% de HF, que permitió la eliminación de la capa de óxido saturado de fósforo creada durante el proceso de difusión, así como de la barrera de difusión. El ataque eliminó a su vez una porción adicional de la oblea original, asegurando la obtención de una superficie libre de contaminantes que pudiera posibilitar una correcta pasivación superficial con posterioridad.

La pasivación de la superficie frontal del sustrato, se realizó mediante la deposición por medio de PECVD de una capa de nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) de 80 nm de espesor. Esta capa actuará igualmente en la célula fotovoltaica como capa antirreflectante.

La primera etapa de la secuencia dedicada a la formación de los contactos metálicos, comprendió la deposición mediante serigrafía de las pastas metálicas sobre la superficie frontal y posterior de la oblea. La pasta utilizada en la superficie frontal, estuvo compuesta mayoritariamente por plata y aluminio mientras, que la pasta aplicada en la superficie posterior estuvo compuesta principalmente de aluminio. Finalmente se incluyó una etapa de calentamiento en un horno infrarrojo en línea, lo que permitió una unión apropiada entre el metal y el semiconductor. Esta etapa, también sirvió para la formación de una aleación entre el silicio y el aluminio depositado en la superficie posterior de la célula, que permitió la formación del BSF.

Por último se realizó una etapa adicional para asegurar un correcto aislamiento eléctrico en el perímetro de la célula, mediante la aplicación localizada de un láser que permitió aislar el emisor de la parte posterior de la célula.

### **1.1.2 Fabricación de células PERT**

La fabricación de las células PERT compartió una buena parte de las etapas del procesamiento de células Al-BSF anteriormente descrito. La principal diferencia, en lo que se refiere a etapas que pueden afectar de manera considerable las propiedades del sustrato, residió en la inclusión de una etapa de difusión de boro adicional para la formación del BSF y otra final de oxidación húmeda, que permitió crear un apilamiento de capas delgadas que permitan una pasivación trasera optimizada.

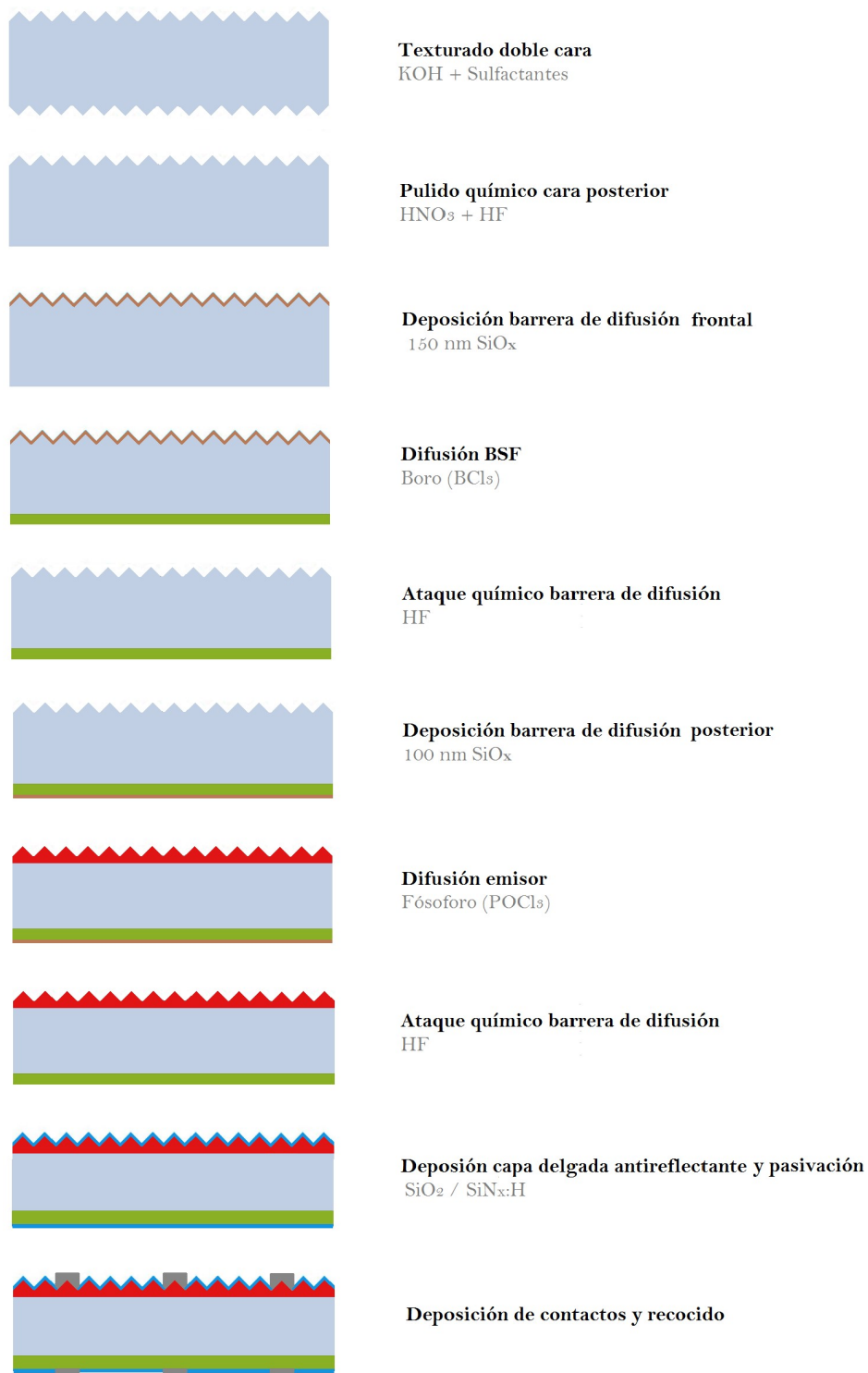


Figura 72. Diagrama mostrando las principales etapas de proceso utilizadas en la fabricación de las células con estructura PERT.



En la fabricación de las células de arquitectura PERT, al igual que en las células Al-BSF, se procedió a una primera etapa de limpieza de las obleas con un detergente con base alcalina para eliminar los principales residuos procedentes del proceso de corte. Igualmente, se realizó el texturado de la superficie de los substratos en un baño de agua desionizada, hidróxido de potasio (KOH) y surfactantes a 70 °C. Con posterioridad se procedió al pulido químico de una de las caras del substrato al exponerla a una solución ácida compuesta por una combinación de HF y HNO<sub>3</sub> disueltos en agua desionizada. Un posterior baño de limpieza conteniendo HF y HCl aseguró una correcta eliminación de las impurezas metálicas y óxido de silicio.

Seguidamente se procedió a la deposición mediante PECVD de una capa de óxido de silicio amorfo de 150 nm de espesor a modo de barrera de difusión frontal. Una vez protegida la cara frontal, el proceso de difusión para la formación del BSF se realizó en un horno de tubo de cuarzo a presión controlada, utilizando BCl<sub>3</sub> en estado líquido como fuente de dopantes.

El proceso de difusión incluyó una T de carga y descarga de obleas de 750 °C y 800°C respectivamente, así como una T de 940 °C y rampa de calentamiento de 10 °C/min. La duración total del proceso incluyendo la carga y descarga de las obleas alcanzó los 105 min. Tras la difusión se verificó igualmente el valor de la conductividad de las caras frontal y posterior mediante la técnica de 4PP.

Posteriormente, las obleas fueron introducidas en un baño con una concentración del 10% de HF para la eliminación de los residuos de la difusión de boro, así como de la barrera de difusión frontal. Una deposición adicional mediante PECVD de una capa de óxido de silicio amorfo de 100 nm de espesor permitió la protección de la cara posterior y del BSF de la difusión posterior de POCl<sub>3</sub>. Esta difusión permitió la creación del emisor en la cara frontal y presentó características equivalentes a la realizada en la fabricación de la célula de tecnología Al-BSF descrita en el apartado anterior.

Al igual que tras la difusión del BSF, las obleas fueron introducidas en un baño de HF para la eliminación de los residuos de la difusión y de la barrera de difusión. Con el objetivo de acondicionar debidamente la superficie para una óptima pasivación, se sometió a las obleas a una secuencia de baños de desoxidación y enjuague, que incluía un último baño con HF con un alto grado de pureza diluido al 1% en agua desionizada.

Una primera capa delgada de óxido térmico fue crecida a T de 800 °C en un horno de tubo de cuarzo en un proceso de oxidación húmeda. El proceso

posibilitó la creación de una capa uniforme y de alta densidad de óxido, cuyo espesor fue optimizado con el objetivo de posibilitar una adecuada pasivación superficial, permitiendo a su vez una correcta integración óptica con la capa antireflectante en la cara frontal.

La deposición de una capa de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de 80 nm de espesor mediante PECVD en la cara frontal aseguró la pasivación superficial. Dicha capa maximizará la luz aprovechada por la célula una vez se encuentre en operación, especialmente en las longitudes de onda cercanas a los 600 nm. Otra capa de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de mayor espesor fue depositada en la superficie posterior de la estructura con el objetivo de optimizar la pasivación de la misma.

La secuencia dedicada a la formación de los contactos metálicos comprendió la deposición mediante serigrafía de las pastas metálicas así como una etapa de calentamiento en un horno infrarrojo en línea. Esta etapa posibilitó una unión apropiada entre el metal y el semiconductor, atravesando las capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiN}_x\text{:H}$  que se interponen entre los mismos. Por último se realizó una etapa para asegurar el aislamiento eléctrico en el perímetro de la célula mediante la aplicación localizada de un láser para aislar el emisor de la parte posterior de la célula.

## **1.3 Particularidades del procesado y caracterización**

### **1.3.1 Rugosidad y planitud de las obleas**

Tal y como se describió en el apartado 1.1.3 del capítulo 4, el proceso de corte en obleas del primer bloque prismático de silicio obtenido del lingote, resultó en un proceso de corte inestable. Esta inestabilidad desembocó en un corte inhomogéneo de las obleas del primer bloque, provocando la obtención de obleas con variaciones de espesor importantes.

Con el objetivo de minimizar la influencia del espesor variable de las obleas en su posterior procesado en obleas, se procedió a la selección de un grupo de obleas con variaciones de espesor compatibles con un procesado adecuado. En todo caso, parte de las obleas seleccionadas presentaron unas características de planitud y rugosidad fuera de las especificaciones estándar. Este hecho fue tenido en cuenta durante el procesado y análisis del comportamiento eléctrico de las células fabricadas a partir de las citadas obleas.

### **1.3.2 Corte por laser**

Las particularidades del corte del lingote dieron como resultado la existencia de obleas de tamaño más reducido en la región final del lingote. La metalización de las células provenientes de dicha región se vio afectada al ser las máscaras de serigrafía utilizadas de tamaño estándar. Este hecho provocó una metalización inadecuada en la periferia de ciertas células, donde la pasta metálica de la máscara superior entró en contacto con la máscara inferior favoreciendo la aparición de cortocircuitos.

Mediante la utilización de un láser de corte se pudo aislar las regiones cortocircuitadas pudiéndose obtener células libres de su efecto. Con el objetivo de poder comparar los parámetros de las diferentes posiciones del lingote, se utilizó el laser para equiparar el tamaño de las células sometidas a caracterización. Asimismo se aseguró que las células comparadas fueran originarias de una región con equivalente distancia radial al eje de rotación del lingote.

### **1.3.3 Condiciones de almacenaje y manipulación**

Considerando el efecto perjudicial de la iluminación en los substratos dopados con boro una vez las células son fabricadas, se prestó especial atención a su manipulación, almacenaje y caracterización. En este sentido, se minimizó la exposición a la luz en la medida de lo posible, siendo almacenadas en condiciones de oscuridad a temperatura estable de 21.5 °C.

## 2 Resultados

Tras la realización del proceso descrito en el apartado anterior, se procedió a la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos. La caracterización incluyó la medida de la curva característica IV y la determinación de los parámetros eléctricos fundamentales que se extraen de la misma. Dicha medida se realizó en Condiciones Estándar de Medida (CEM) que incluyen una iluminación perpendicular y uniforme, con potencia de  $1000 \text{ W/m}^2$ , temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y espectro solar AM=1.5. A su vez, se procedió a la caracterización de la homogeneidad espacial del funcionamiento de las células, para lo que se utilizaron imágenes de fotoluminiscencia, cartografías de la respuesta espectral así como de  $L_d$ .

### 2.1 Células Al-BSF

#### 2.1.1 Característica IV

Se obtuvieron 16 células funcionales de dimensiones de  $156 \cdot 156 \text{ mm}^2$  distribuidas a lo largo de 10 posiciones del lingote. Con ayuda de la técnica de electroluminiscencia, se caracterizó la homogeneidad del funcionamiento en las diferentes regiones de cada célula, identificando regiones con funcionamiento degradado no atribuibles al sustrato. Posteriormente se procedió al corte y selección de un grupo de células con funcionamiento homogéneo de dimensiones de  $78 \cdot 52 \text{ mm}^2$  y equidistantes respecto al eje de rotación del lingote.

Una vez seleccionadas se procedió a la caracterización de la característica IV de un grupo de células de dimensión de  $78 \cdot 52 \text{ mm}^2$  provenientes de 8 posiciones a lo largo del lingote con 2 células por posición. Las incertidumbres de medida estimadas fueron de  $\pm 0.3\%$  para  $V_{oc}$  de,  $\pm 0.4\%$  para  $J_{sc}$ ,  $\pm 0.2\%$  para FF y de  $\pm 0.8\%$  en el caso de  $\eta$ . La tabla 7 muestra el resultado de dicha caracterización, con eficiencias en el rango de 17.8-18.2 % en concordancia con las eficiencias alcanzadas por las células de tecnología equivalente presentes en el mercado. Igualmente se pueden observar valores de la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) en el rango de 34.9-36.1 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  entre 626.5 mV y 629.6 mV así como valores del Factor de Forma (FF) superiores al 79%. Estos valores son indicadores de la fabricación de dispositivos funcionales, los cuales son compatibles con el estudio de la influencia de las características del material en el funcionamiento de los mismos.

Sfr [%]		$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
<b>2.0</b>	<b>#01</b>	36.0	628.4	79.0	17.9
	<b>#02</b>	35.5	626.7	79.4	17.7
<b>10.6</b>	<b>#01</b>	35.6	629.3	80.8	18.1
	<b>#02</b>	35.9	627.2	79.0	17.8
<b>19.1</b>	<b>#01</b>	36.1	626.7	80.5	18.2
	<b>#02</b>	35.7	626.6	80.4	18.0
<b>31.2</b>	<b>#01</b>	35.5	632.8	80.4	18.1
	<b>#02</b>	35.8	628.3	81.0	18.2
<b>40.0</b>	<b>#01</b>	35.6	629.6	81.0	18.2
	<b>#02</b>	35.6	628.2	80.4	18.0
<b>82.2</b>	<b>#01</b>	35.1	626.5	80.7	17.8
	<b>#02</b>	35.4	627.8	81.1	18.0
<b>86.2</b>	<b>#01</b>	35.0	628.9	80.7	17.8
	<b>#02</b>	35.7	628.9	80.3	18.0
<b>94.6</b>	<b>#01</b>	35.4	628.1	80.8	18.0
	<b>#02</b>	34.9	627.7	81.3	17.8

Tabla 7. Parámetros eléctricos fundamentales en condiciones estándar de medida del grupo de células Al-BSF seleccionadas.

La evolución de los parámetros eléctricos fundamentales con la fracción solidificada (Fig. 73) no muestra una influencia clara en el valor de  $V_{oc}$ . Sin embargo, evidencia una tendencia decreciente de  $J_{sc}$  con el aumento de sfr con una reducción del orden de 0.6 mA/cm<sup>2</sup> desde la región superior a la inferior del lingote.

El FF medido presenta una reducción gradual con la disminución de sfr que se acrecienta para valores de sfr inferiores al 20%. Una reducción general del FF con sfr, es coherente con el aumento de la resistencia asociado a la reducción del nivel de dopaje del sustrato (Fig. 73 c), al influir parámetros como su conductividad o la resistencia de contacto.

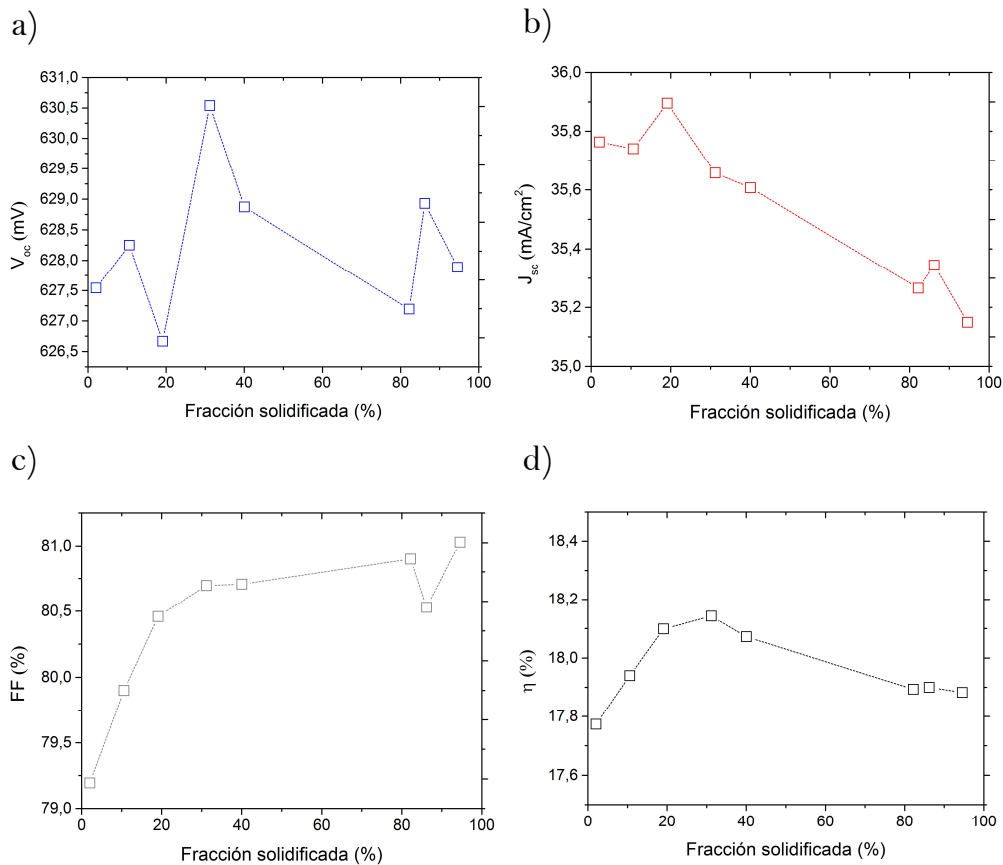


Figura 73. Evolución del valor de  $V_{oc}$  (a),  $J_{sc}$  (b), FF (c) y eficiencia (d) en las células Al-BSF fabricadas a lo largo del lingote.

En lo que se refiere a la reducción acusada de FF en la cabeza del lingote, cabe recordar la existencia de obleas con espesor variable, en las obleas extraídas del primer *brick* silicio correspondiente a la cabeza del lingote. En este sentido, existe una posible correlación entre la utilización de obleas con espesor no homogéneo y la degradación del FF asociado a la inhomogeneidad en la formación de contactos metálicos, producida por cambios bruscos en la planitud de los substratos.

En lo relativo a la variación de la eficiencia con sfr (Fig. 73 d), se observa una variación cercana al 0.4% absoluto entre los valores mínimos, situados en los extremos del lingote, y los valores máximos presentes en la región del lingote con sfr entre 20 % y 40 %. Los valores reducidos en la primera fracción solidificada están fuertemente influenciados por la reducción acusada del FF (Fig. 73 c). Por el contrario, la reducción de la eficiencia desde la región central hacia la cola del lingote está dominada por la progresiva reducción de la corriente (Fig. 73 b).

### 2.1.2 Eficiencia cuántica interna (IQE)

La caracterización de la distribución espacial de la eficiencia cuántica interna o *Internal Quantum Efficiency* (IQE) en tres longitudes de onda del espectro infrarrojo (852 nm, 946 nm y 976 nm), permitió estudiar el comportamiento de la células en longitudes de onda altamente influenciadas por el comportamiento eléctrico del sustrato.

La Fig. 74 muestra la cartografía de IQE realizada en un superficie de  $78.156 \text{ mm}^2$  de una célula fabricada sobre un sustrato de  $\text{sfr} = 2.0\%$  con una resolución de  $500 \mu\text{m}$ . La medida resultó en un valor medio de IQE entre contactos metálicos de  $91.16\%$  para  $\lambda = 852 \text{ nm}$ . Este valor es indicativo de una respuesta adecuada para la luz infrarroja de onda más corta que es absorbida de las primeras decenas de micras del sustrato (Green, 2008). En el caso longitudes de onda superiores, donde los portadores de carga son generados en buena medida en regiones más profundas del sustrato, el valor de IQE se ve reducido hasta los  $85.92\%$  para  $\lambda = 946 \text{ nm}$  y hasta los  $80.45\%$  en el caso de  $\lambda = 976 \text{ nm}$ .

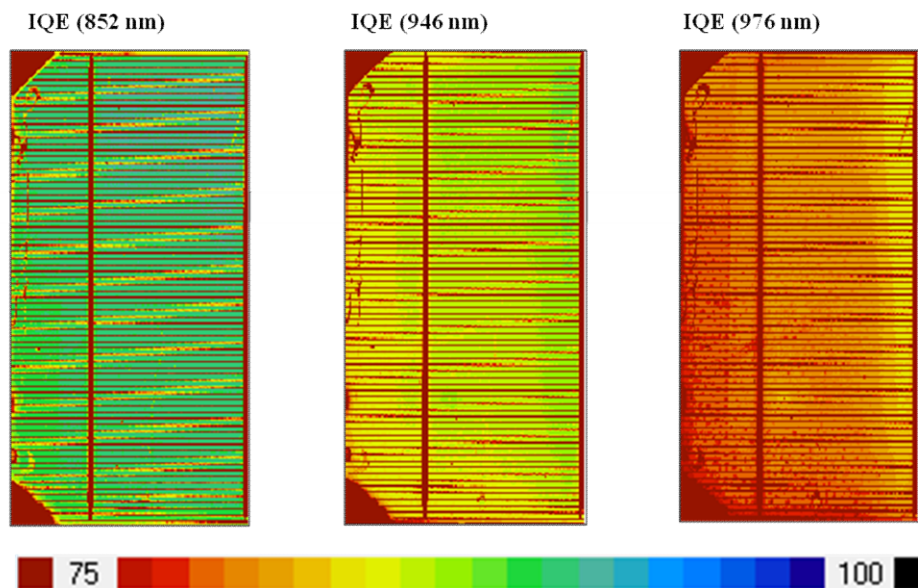


Figura 74. Cartografía de IQE en tres longitudes de onda del espectro infrarrojo de una célula fabricada a partir de una oblea con  $\text{sfr} = 2.0\%$ .

Las cartografías de IQE realizadas tanto en longitudes de onda propias de la luz azul (406 nm), como en las longitudes de onda infrarroja revelan una distribución espacial homogénea. Esta homogeneidad, especialmente en el caso de las longitudes de onda más largas, es indicativa de una respuesta eléctrica del sustrato homogénea. En este sentido, se observa la

desaparición de la región perimetral degradada revelada en la caracterización eléctrica inicial del lingote (apartado 2.2 del capítulo 4), una vez el sustrato es sometido a la secuencia de proceso propia de la fabricación de la célula Al-BSF. La mejora de las propiedades eléctricas en la región perimetral, confirma los efectos benéficos sobre la misma de la difusión de fósforo ya observados en el apartado 2.1.2 del capítulo 5. Esta mejora se asocia al efecto *getter* externo de la difusión de la difusión de fósforo (Weber, 2002), (Macdonald, 2002), (Bentzen, 2006) que se ha mostrado como promotor de la disminución del contenido en  $Fe_i$ .

### 2.1.3 Longitud de difusión

La caracterización de la respuesta cuántica en tres longitudes de onda en un punto dado de la célula, permite el cálculo de la distribución espacial de la longitud de difusión. La Fig. 75 muestra la cartografía de la longitud de difusión, en una superficie de  $78.52 \text{ mm}^2$  de una célula fabricada sobre un sustrato de  $sfr=2.0\%$  con una resolución de  $500 \mu\text{m}$ .

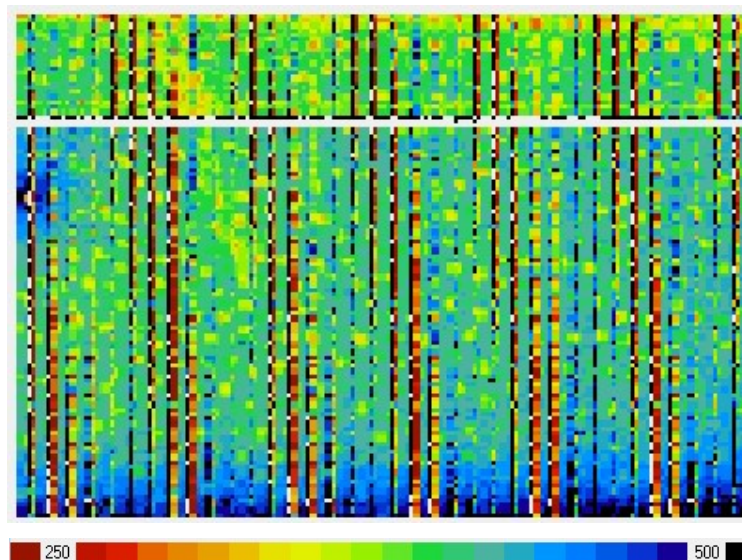


Figura 75. Longitud de difusión (en  $\mu\text{m}$ ) de una célula de tecnología Al-BSF fabricada a partir de una oblea con  $sfr=2.0\%$ .

La cartografía confirma la homogeneidad del comportamiento eléctrico del sustrato indicada anteriormente por la caracterización de IQE en el infrarrojo. El valor medio de la longitud de difusión en la región caracterizada resultó en  $412.5 \mu\text{m}$  con zonas donde superó los  $500 \mu\text{m}$ .



A continuación se realizó una cartografía en alta resolución ( $250\ \mu\text{m}$ ) de  $L_d$ , en una superficie de  $78.52\ \text{mm}^2$  de una célula fabricada sobre un substrato con  $\text{sfr} = 94.6\%$ .

La cartografía, mostrada en la Fig. 76, revela la aparición de una región degradada donde el valor de la longitud de difusión desciende hasta valores cercanos a los  $100\ \mu\text{m}$ . A su vez, la cartografía permite distinguir la aparición de dislocaciones en dos direcciones oblicuas. Estas discontinuidades permiten confirmar lo observado en la última fracción solidificada durante la caracterización a la escala del lingote (apartado 2.2.1 del capítulo 4).

En lo referente al valor absoluto de la longitud de difusión, la medida mostró un valor medio en la región caracterizada de  $385.5\ \mu\text{m}$ , con valores máximo en torno a los  $420\ \mu\text{m}$ . Estos valores confirman el descenso entre la longitud de difusión observada al principio y final del lingote. Esta disminución es coherente con la disminución de  $J_{sc}$  previamente observada, dado que una menor longitud de difusión aumenta la probabilidad de que los portadores de carga generados se recombinen antes de ser recolectados en los contactos.

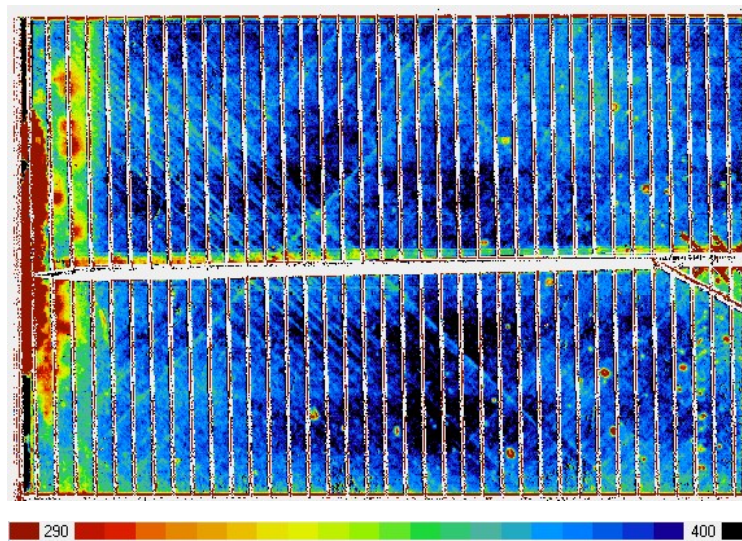


Figura 76. Longitud de difusión (en  $\mu\text{m}$ ) de una célula de tecnología Al-BSF fabricada a partir de una oblea con  $\text{sfr} = 94.6\%$ .

## 2.2 Células PERT

### 2.2.1 Característica IV

Se obtuvieron 18 células funcionales de dimensiones de  $156 \cdot 156 \text{ mm}^2$  distribuidas a lo largo de 10 posiciones del lingote. Al igual que con las células de tecnología Al-BSF, se caracterizó mediante electroluminiscencia la homogeneidad del funcionamiento en las diferentes regiones de cada célula identificando regiones con funcionamiento degradado no atribuibles al sustrato (Fig. 77). El corte mediante laser permitió la obtención de un grupo de células con funcionamiento homogéneo de dimensiones de  $78 \cdot 52 \text{ mm}^2$  y equidistantes al eje de rotación del lingote.

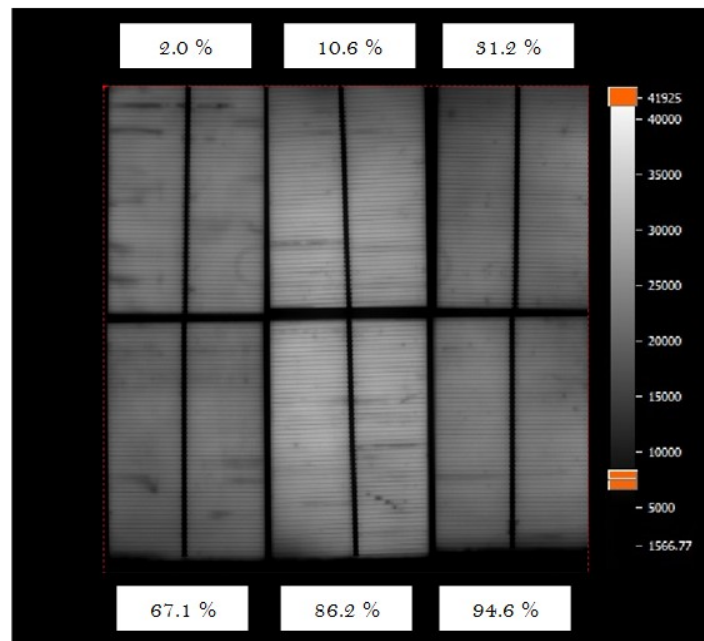


Figura 77. Imagen de la emisión de electroluminiscencia de muestras tras el corte de células provenientes de diferentes fracciones solidificadas del lingote. El valor de sfr de cada muestra se en los márgenes superiores e inferiores de la imagen.

La tabla 8 resume los resultados de la medida de la característica IV de las células de dimensión de  $78 \cdot 52 \text{ mm}^2$  provenientes de 9 posiciones del lingote. Las incertidumbres de medidas fueron equivalentes a las calculadas en el apartado 2.1.1 del presente capítulo. Las eficiencias de las células se encuentran en un rango de 18.8-19.6%. Este dato confirma el potencial de los sustratos Cz dopados con boro para la fabricación de estructuras PERT como alternativa a la utilización habitual de sustratos tipo n (Zhao, 2002).

El estudio del efecto de la degradación asociada a la formación de complejos B-O tras la iluminación se detalla en el capítulo 7 del presente trabajo.

Igualmente se obtuvieron valores de  $J_{sc}$  en el rango de 37.2-39.1 mA/cm<sup>2</sup> y valores de  $V_{oc}$  con variaciones significativas desde los 634.4 mV hasta los 643.2 mV. A pesar de que los valores del FF distan de un valor óptimo al encontrarse entre 77.4% y 79.1%, permiten la funcionalidad de las células y el análisis de la influencia de la fracción solidificada en los parámetros fundamentales.

Sfr [%]		$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
<b>2.0</b>	<b>#01</b>	38.4	634.4	78.7	19.2
	<b>#02</b>	38.2	635.8	77.5	18.8
	<b>#03</b>	38.4	634.0	78.2	19.0
<b>10.6</b>	<b>#01</b>	38.5	637.8	78.7	19.3
	<b>#02</b>	38.0	638.1	77.7	18.9
	<b>#03</b>	38.6	636.9	77.4	19.0
<b>19.1</b>	<b>#01</b>	38.3	642.0	78.3	19.3
<b>31.2</b>	<b>#01</b>	38.1	642.5	78.3	19.2
<b>40.0</b>	<b>#01</b>	38.4	639.3	77.6	19.0
	<b>#02</b>	38.2	640.0	78.6	19.2
<b>67.1</b>	<b>#01</b>	37.5	640.2	79.1	19.0
	<b>#02</b>	39.1	643.2	78.1	19.6
<b>82.2</b>	<b>#01</b>	38.0	642.1	78.5	19.2
<b>86.2</b>	<b>#01</b>	38.0	640.8	78.2	19.0
<b>94.6</b>	<b>#01</b>	37.2	640.5	78.9	18.8
	<b>#02</b>	37.9	638.7	77.7	18.8

Tabla 8. Parámetros eléctricos fundamentales en condiciones estándar de medida del grupo de células Al-BSF seleccionadas.

En análisis de la evolución de los parámetros eléctricos fundamentales con la fracción solidificada (Fig. 78), evidencian una degradación considerable de  $V_{oc}$  en las posiciones correspondientes a las dos primeras fracciones solidificadas estudiadas (2.0% y 10.6%). En lo que se refiere a la corriente, la

$J_{sc}$  presenta valores inferiores con reducción del orden de  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  en la región última fracción solidificada, más fuertemente dopada, respecto a la cabeza del lingote donde la resistividad del sustrato es mayor.

Contrariamente a lo ocurrido en las células con estructura Al-BSF, el FF no presenta una variación significativa a lo largo del lingote, si bien es cierto que se puede observar una tendencia alcista con el aumento del nivel de dopaje de los sustratos.

La evolución de la eficiencia ( $\eta$ ), muestra una distribución en campana con valores máximos en la región del lingote con sfr en el rango 20-80% y una reducción apreciable en los extremos del lingote. La reducción en la cabeza del lingote puede ser atribuida a valores degradados de la  $V_{oc}$  mientras que la reducción en la región de la cola está dominada por la reducción en los valores de  $J_{sc}$  (Fig. 78 d).

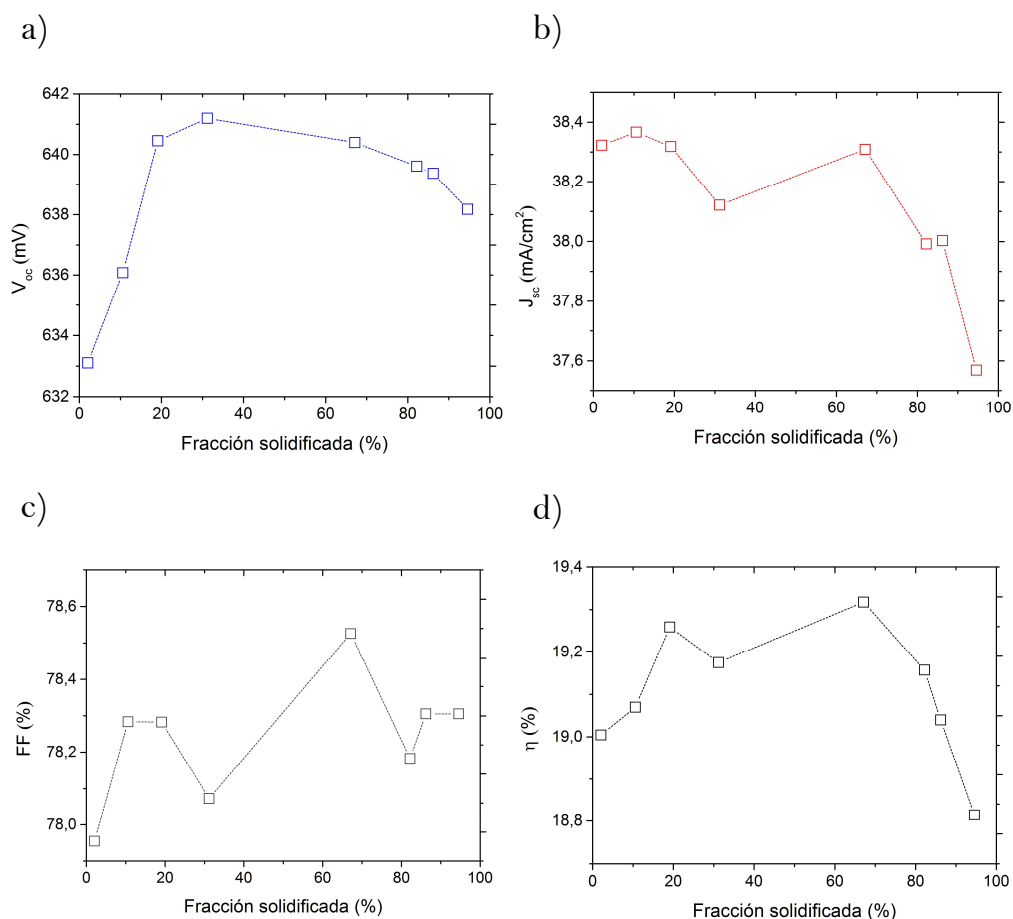


Figura 78. Evolución del valor de  $V_{oc}$  (a),  $J_{sc}$  (b), FF (c) y eficiencia (d) medios de las células PERT fabricadas a lo largo del lingote.

### 2.2.2 Eficiencia cuántica interna (IQE)

De igual modo que en las células Al-BSF, se procedió a la caracterización de la distribución espacial de la eficiencia cuántica interna en el espectro infrarrojo en las longitudes de onda de 852 nm, 946 nm y 976 nm.

La Fig. 79 muestra la cartografía de IQE realizada en la totalidad de una célula fabricada sobre un sustrato de  $sfr= 10.6\%$  con una resolución de  $500 \mu\text{m}$ . El valor medio de IQE entre contactos metálicos en la región correspondiente al eje de rotación del lingote alcanza el  $92.5 \%$  para  $\lambda=852$  nm,  $87.4 \%$  para  $\lambda=946$  nm y  $86.5 \%$  para  $\lambda=976$  nm. Estos valores son superiores a los obtenidos en las células Al-BSF fabricadas a partir de obleas de la cabeza del lingote especialmente para  $\lambda=946$  nm y  $976$  nm. Esta diferencia puede ser indicativa de un sustrato con mayor  $\tau_{\text{bulk}}$  o a una mejor pasivación superficial trasera que explique los valores de  $V_{\text{oc}}$  más elevados respecto a los obtenidos para las células Al-BSF.

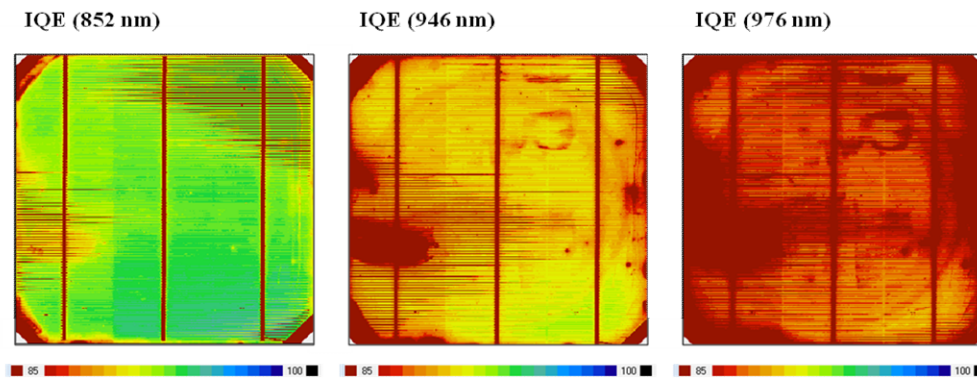


Figura 79. IQE en (%) para tres longitudes de onda del espectro infrarrojo para una célula fabricada a partir de una oblea con  $sfr=10.6\%$ .

Las cartografías de IQE para una longitud de onda de 852 nm mostraron una distribución homogénea mientras que las realizadas para las dos longitudes de onda superiores revelan la reducción de la homogeneidad debida a la aparición de regiones con menor IQE. Estas regiones presentan la forma de círculos concéntricos con centro en el eje de rotación del lingote.

Dado que la luz monocromática de 946 nm y 976 nm es absorbida a lo largo de la profundidad del sustrato alcanzando parcialmente la superficie posterior, las diferencias con la cartografía a 852 nm pueden ser atribuidas en gran medida a la influencia del sustrato y de la cara posterior. El análisis de la distribución de la longitud de difusión de los portadores de carga ayudará a aislar la degradación causada por el sustrato.

### 2.2.3 Longitud de difusión

La caracterización de la respuesta cuántica en tres longitudes de onda en un punto dado de la célula permitió nuevamente el cálculo de la distribución espacial de la longitud de difusión. La Fig. 80 muestra la cartografía de la longitud de difusión calculada a partir del valor de IQE, obtenido mediante LBIC con una resolución de  $500\ \mu\text{m}$  en una superficie de  $120\cdot 144\ \text{mm}^2$ , para tres células pertenecientes a la región cercana a la cabeza del lingote.

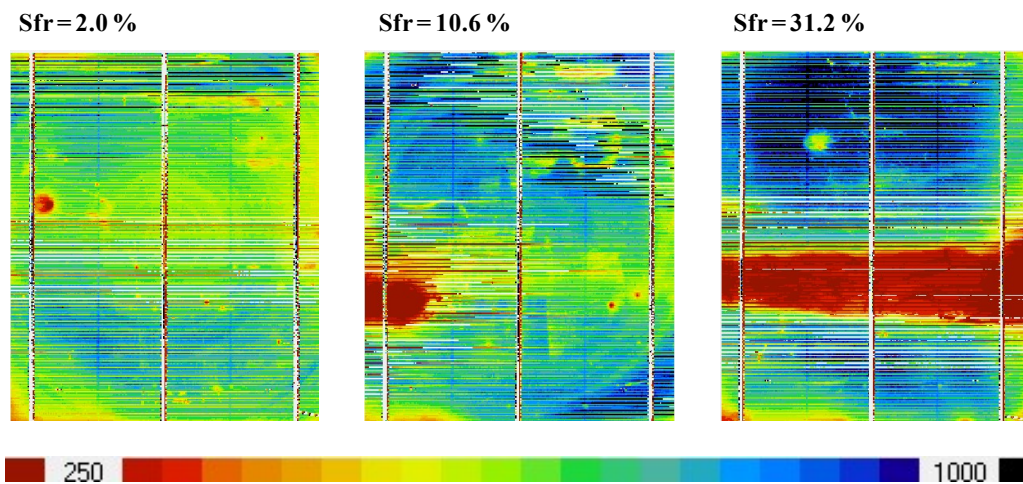


Figura 80. Longitud de difusión (en  $\mu\text{m}$ ) de una célula de tecnología PERT fabricada a partir de una oblea con  $\text{sfr}=94.6\%$ .

La célula más cercana a la cabeza del lingote ( $\text{sfr}=2.0\%$ ) muestra de nuevo un patrón de la longitud de difusión en forma de círculos concéntricos con centro en el eje de rotación del lingote. En el caso de la célula con  $\text{sfr}$  de  $10.6\%$  la cartografía muestra igualmente un patrón que revela la aparición de círculos concéntricos. En este caso los círculos con menor longitud de difusión presentan mayoritariamente un diámetro entre  $60$  y  $70\ \text{mm}$ . Esta región se corresponde con la región con  $\tau$  degradado, observada en una oblea de  $\text{sfr}$  equivalente en el estudio sobre la influencia de difusiones sucesivas de boro y fósforo en las propiedades del sustrato (apartado 2.2.3.1 del capítulo 5).

La aparición de los patrones de círculos concéntricos puede ser atribuida a la precipitación de  $\text{O}_i$  cuyo efecto perjudicial en el comportamiento de las células fotovoltaicas ha sido evidenciado con anterioridad por otros autores (Chen, 2011). En nuestro caso, la precipitación en la cabeza del lingote se explica por la combinación de un alto contenido en  $\text{O}_i$ , de las condiciones particularidades de cristalización que determinan el equilibrio entre lagunas

y auto-intersticiales (Søndenå, 2013), así como del historial de etapas de alta temperatura a la que ha sido sometido el sustrato durante la fabricación del dispositivo.

La cartografía de la célula con sfr de 31.2% revela la existencia de una región horizontal con longitud de difusión inferior a los 250  $\mu\text{m}$  que puede ser atribuido a causas ajenas a la calidad del sustrato. En esta célula no se observa la aparición de patrones circulares.

El valor medio de la longitud de difusión aumenta con la fracción solidificada desde los valores entre los 650 y 850  $\mu\text{m}$  de la cabeza del lingote (sfr=2.0 %) hasta valores superiores a los 1000  $\mu\text{m}$  en regiones de la célula con sfr de 31.2 %. Este incremento de la longitud de difusión puede explicar el aumento de  $V_{oc}$  observado en las células desde la cabeza hacia el centro del lingote al promover el incremento de  $\Delta n$  en el sustrato. Igualmente los valores degradados de la longitud de difusión observados en las obleas con sfr=2.0% y 10.6% confirman la degradación de  $\tau_{eff}$  observada tras la difusión sucesiva de boro y fósforo en el capítulo 5.





# **7. LIGHT INDUCED DEGRADATION AND REGENERATION OF PV CELLS**



# 1 Experimental details

A batch of consecutive commercial p-type B-doped Cz silicon wafer (180  $\mu\text{m}$  thick with a resistivity equal to 2  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) was extracted from the same ingot, targeting minimal compositional and crystal structure variations. As shown in Fig. 81, the region of the selected ingot presented high  $O_i$  content (determined by the *Oxymap* technology based on resistivity measurements before and after the oxygen-related thermal donor formation (Veirman, 2011) and hence are particularly sensible to LID mechanisms.

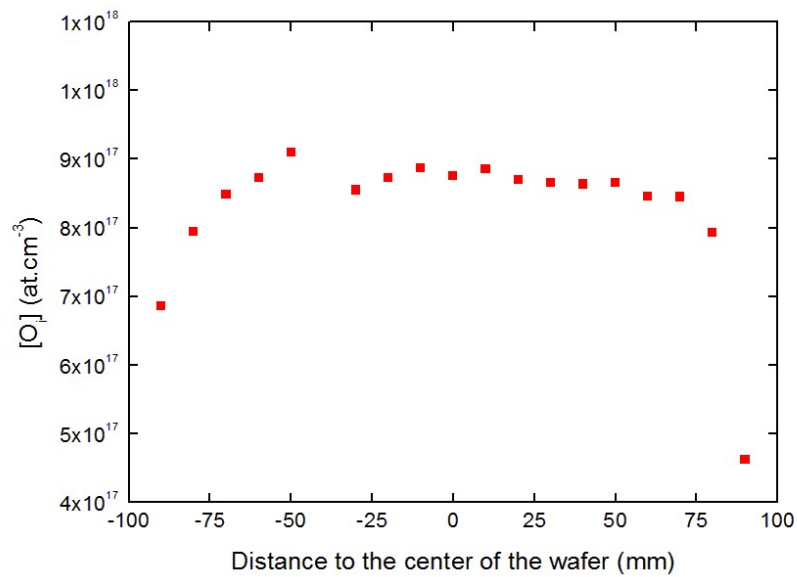


Figure 81. Interstitial Oxygen concentration measured at wafer level.

The selected wafers were processed in three independent runs following a process sequence associated to Al-BSF, PERC-like and PERT-like solar cells architectures (Fig. 82). The sequences included common standard process steps such as cleaning and texturing, however they presented major differences related to the surface passivation and high T treatments.

The Al-BSF structure included a front  $\text{SiN}_x\text{:H}$  antireflection coating layer, the PERT structure presented front and rear  $\text{SiO}_x + \text{SiN}_x\text{:H}$  stacks while the PERC had an extra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on the rear passivation stack (Fig. 82).

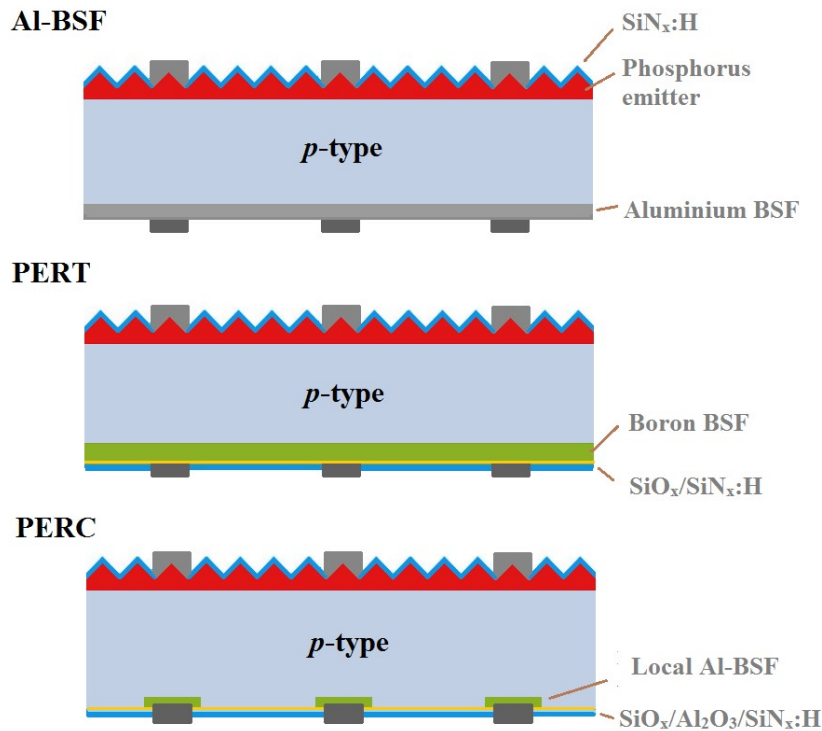


Figure 82. Diagram of the main regions of the fabricated structures.

Each manufactured solar cell was laser-cut and two identical samples of  $78.52 \text{ mm}^2$  size were selected. Further characterizations were performed including Suns- $V_{oc}$ , Electroluminescence (EL) and Photoluminescence (PL) in order to assure that the laser processing did not affect the electrical performances of the resulting cells. It should be noted that the corners of the large area cells were intentionally excluded from the LID and LIR studies due to a lower  $[O_i]$  content (Fig. 81).

The  $78.52 \text{ mm}^2$  solar cells were homogeneously illuminated by halogen lamps under steady state condition and maintained in the desired T range thanks to a heating chunk. Real time monitoring of the  $V_{oc}$ , T and illumination level was implemented allowing a proper characterization of the LID/LIR processes. Illumination intensity of  $0.05 \text{ W/cm}^2$  and stable T of  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  were set to monitor the LID, while an illumination intensity of  $0.15 \text{ W/cm}^2$  and a controlled T between  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  were applied in order to highlight the LIR mechanism.

It should be noted that no additional heating step was applied before LID while a pre-annealing step of 25 min at  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  was introduced prior to LIR targeting B-O complexes annihilation.

## 2 Results

### 2.1 Solar cell characterization

More than 20 functional 156·156 mm<sup>2</sup> cells were fabricated at CEA-INES laboratories. The manufactured cells included at least 7 functional cells for every structure with efficiencies in the range of 17.6 - 19.0% and  $V_{oc}$  between 624 mV and 647 mV. Despite that the PERT technology developed by CEA-INES has already demonstrated high efficiencies (>20%), unexpected non-optimal Boron diffusion decreased the final performance of the PERT cells.

Table 9 shows the batch of cells selected for further degradations and regenerations where the Al-BSF and PERT cells present comparable performances, while the PERC cells show considerably higher  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  and  $\eta$ . PL measurements (conducted at constant illumination) confirmed a higher injection level for PERC cells with comparable photoluminescence intensities for Al-BSF and PERT cells.

		$J_{sc}$ [mA/m <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
<b>Al-BSF</b>	<b>#01</b>	36.8	634.5	77.6	18.1
	<b>#02</b>	37.2	636.9	78.2	18.5
	<b>#03</b>	37.0	635.6	78.2	18.4
	<b>#04</b>	37.0	636.1	78.1	18.4
<b>PERT</b>	<b>#01</b>	36.8	635.2	77.5	18.1
	<b>#02</b>	36.9	635.7	77.7	18.2
	<b>#03</b>	36.8	636.2	78.1	18.3
	<b>#04</b>	36.4	629.8	77.9	17.9
<b>PERC</b>	<b>#01</b>	38.0	641.1	77.0	18.8
	<b>#02</b>	38.0	645.0	77.0	18.9
	<b>#03</b>	38.1	641.0	77.0	18.8
	<b>#04</b>	38.1	645.6	77.3	19.0

Table 9. Main electrical parameters of the group of selected cells.

## 2.2 Light-Induced Degradation

Samples of the three architectures were illuminated ( $0.05 \text{ W/cm}^2$ ) and heated ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) under open circuit conditions until the Light-Induced Degradation was completed.

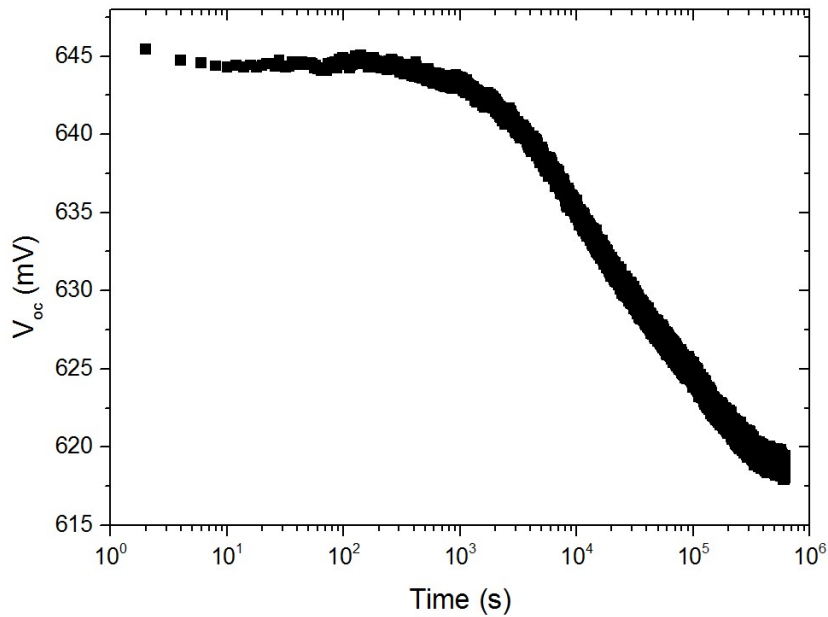


Figure 83.  $V_{oc}$  evolution for the PERC#02 cell under  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $0.05 \text{ W/cm}^2$  illumination.

As it could be expected, the  $V_{oc}$  monitoring evidenced a strong degradation with stabilized performances after 1 week of illumination (Fig. 83). It should be emphasized that the PERC cells were not fully degraded after the pre-conditioning test of  $5.5 \text{ kWh}$  included in the IEC 61215 standard. As it can be observed in Fig. 83, the real-time monitoring of the  $V_{oc}$  showed degradation in the range of  $20 \text{ mV}$  after 11 hours at  $0.05 \text{ W/cm}^2$  while this value was increased up to  $27 \text{ mV}$  after 72 hours of illumination.

The comparison between the illuminated IV measurements before and after LID showed that the degradation amplitude is dependent on the cell architecture. As it can be observed in table 10, the PERC cell presents efficiency degradation as large as  $6.1\%$  relative while the PERT and Al-BSF architectures show  $3.5\%$  and  $2.6\%$  relative efficiency losses, respectively.

	$\Delta J_{sc}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta FF$	$\Delta \eta$
	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>Al-BSF</b>	-0.3	-0.9	-1.4	-2.6
<b>PERT</b>	-0.8	-1.5	-1.2	-3.5
<b>PERC</b>	-2.0	-2.7	-1.2	-6.1

Table 10. Relative losses of the main electrical parameters after illumination.

As the Fig. 82 shows, the main structural differences between the studied architectures are related to their rear side. The manufactured PERC architecture contains a high performance rear passivation stack compatible with low surface recombination velocities while the PERT and Al-BSF present higher effective rear surface recombination velocity despite the passivating effect developed by the dopant-rich layers.

PC1D simulations were performed in order to evaluate the influence of rear surface recombination velocity ( $S$ ) on the device response to bulk carrier lifetime variations. The studied model included a  $180 \mu\text{m}$ ,  $2 \Omega\cdot\text{cm}$ , p-type substrate, standard phosphorus front side diffusion and a front surface recombination velocity of  $104 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Both improved ( $S=10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) and highly recombinant ( $S=106 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) rear passivation were considered.

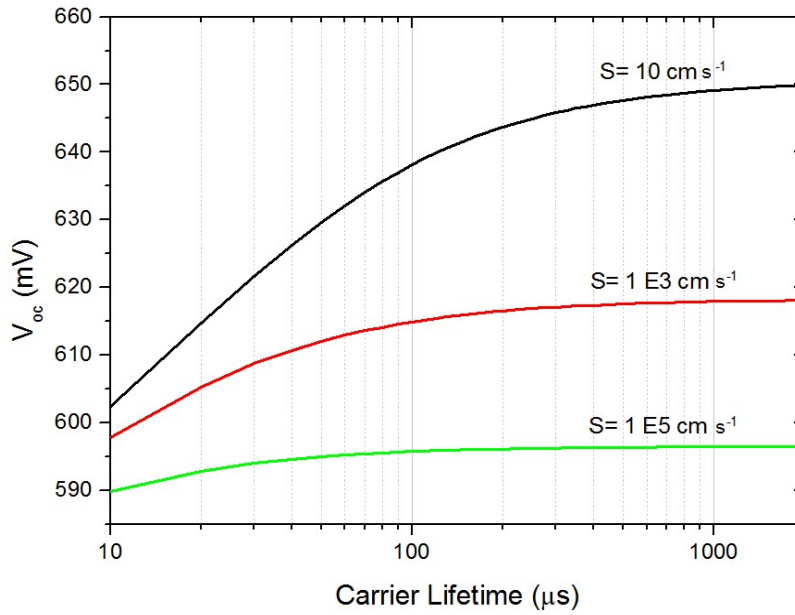


Figure 84. Computed  $V_{oc}$  (PC1D simulations) as a function of the carrier lifetime of the substrate and the rear recombination velocity.

Figure 84 clearly shows a high influence of the substrate quality upon the  $V_{oc}$  if a surface with a low carrier recombination velocity is considered. This influence is considerably reduced when the rear surface recombination velocity is increased. These results could explain the stronger LID of the PERC cells, compared with the amplitude of the LID of the PERT and Al-BSF cells presenting higher rear surface carrier recombination velocities.

## 2.3 Light-Induced Regeneration

A new batch of 12 cells of 78.52 mm<sup>2</sup> size, including 4 cells for a given architecture, was dedicated to evaluate the effectiveness of LIR treatments. The influence of the cell architecture on LIR kinetics and amplitude was also addressed.

In a first step the cells were annealed in the dark at 230 °C during 25 min in order to deactivate the possible B-O defects. Cells were subsequently illuminated at 148 °C until the stabilization of the  $V_{oc}$ .



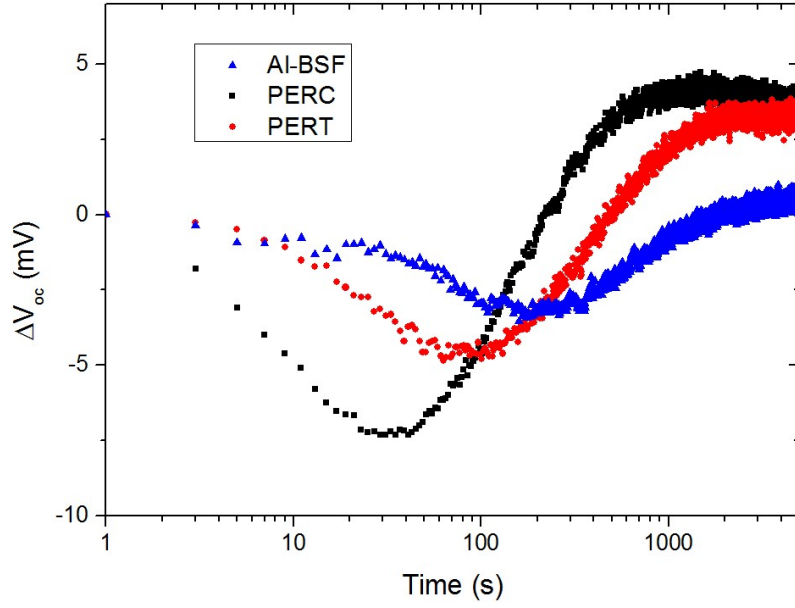


Figure 85.  $\Delta V_{oc}$  evolutions under constant illumination intensity of  $0.15 \text{ W/cm}^2$  and  $T$  of  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fig. 85 gives an example of the behavior of three samples of each technology under identical illumination conditions. As expected, both LID and LIR phenomenon take place successively, the B-O formation / activation drives the  $V_{oc}$  during a first stage and then LIR (B-O deactivation) predominates. Significant differences between the times needed to complete the  $V_{oc}$  regeneration are observed. The initial value of the  $V_{oc}$  of the PERC cell is recovered after 200 seconds; for the PERT cell after 600 seconds while the Al-BSF cell needs more than 1000 seconds. The  $V_{oc}$  correlation with the excess minority carrier concentration ( $\Delta n$ ) at the base-side edge of the depletion region is described by the Eq. 13, where  $kT/q$  is the thermal voltage ( $36.29 \text{ mV}$  at  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $n_i$  ( $1.45 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  at  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ ) the intrinsic carrier concentration and  $n_0$  and  $p_0$  the electron and hole equilibrium concentrations.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{(\Delta n + n_0)(p_0 + \Delta n)}{n_i^2} \right] \quad (13)$$

Illumination conditions were then adjusted to obtain identical initial  $V_{oc}$  at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  allowing the comparison of LIR kinetics for similar injection levels.

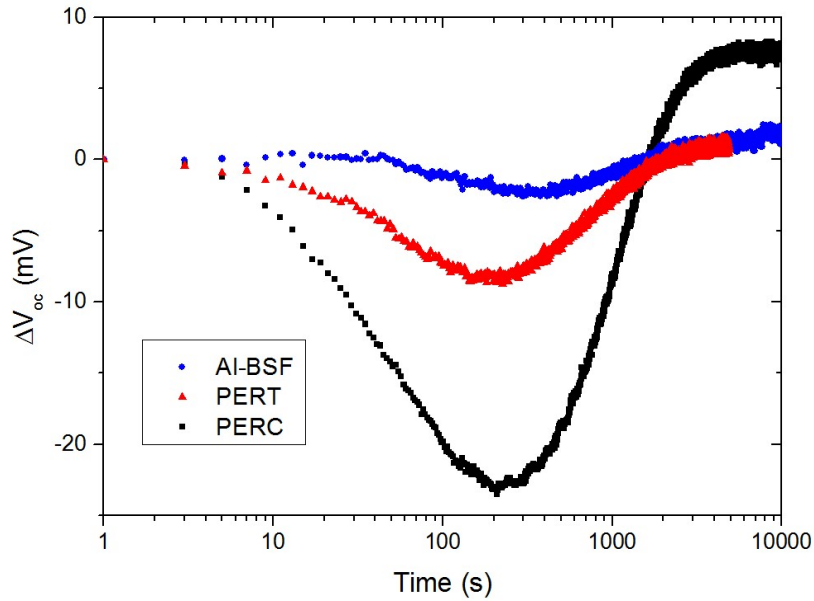


Figure 86.  $\Delta V_{oc}$  evolutions under illumination for similar injection levels of  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (before prolonged illuminations) at  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Under similar injection levels, all three cell technologies exhibit comparable regeneration kinetics (Fig. 86). The regenerations were completed after 3000 s (injection level of  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  before the prolonged illumination). Thus the obtained results show that the different regeneration kinetics between the PERC, PERT and Al-BSF architectures, monitored under identical illuminations, are mainly due to different injection levels. Therefore cell technologies with higher overall carrier concentrations will present faster regeneration kinetics for a given illumination level.

## 2.4 Light-Induced Regeneration Stability

In a later stage the stability of the regenerated state of a batch of 2·3 cells that had been previously regenerated at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  under  $0.15 \text{ W/cm}^2$  was verified.

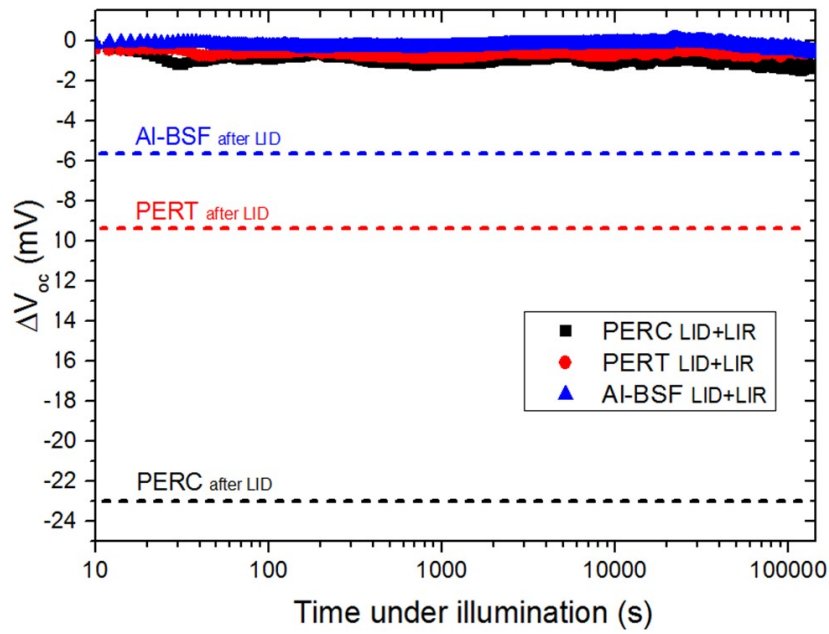


Figure 87.  $\Delta V_{oc}$  evolutions of the regenerated solar cells illuminated at  $0.05 \text{ W/cm}^2$  and  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . The values are compared with the  $\Delta V_{oc}$  of the cells without LIR, after 20 hours of illumination.

The  $V_{oc}$  evolutions during the first 20 hours of permanent illumination ( $0.05 \text{ W/cm}^2$  at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) show stable behaviors, whatever the cell architecture (Fig. 87). At the end of the stability test, the PV parameters were again determined and the relative losses evaluated.

	$\Delta J_{sc}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta FF$	$\Delta \eta$
	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>AI-BSF</b>	-0.31	0.13	0.95	0.77
<b>PERT</b>	-0.48	-0.09	-0.28	-0.84
<b>PERC</b>	-0.90	0.40	-0.26	-0.75

Table 11. Variations of the main PV parameters of the regenerated cells after 72 hours of illumination.

Table 11 confirms the stability of the regenerated state, whatever the cell architecture, with non-significant variations of the PV parameters after 72 hours of illumination ( $0.05 \text{ W/cm}^2$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Long-term stability studies are planned to confirm the permanent deactivation of the B-O complexes.



## **8. CONCLUSIONES**



## 8. CONCLUSIONES

La fabricación y corte de un lingote de tamaño industrial crecido mediante la técnica Cz ha posibilitado la obtención de más de 2000 obleas dopadas con boro, con resistividades en el rango de 0.7  $\Omega$ .cm to 2.1  $\Omega$ .cm, tamaño de 156·156 mm<sup>2</sup> y 200  $\mu$ m de espesor nominal. La extracción de grupos de obleas consecutivas de posiciones distribuidas uniformemente a lo largo del lingote ha permitido la determinación de la evolución de la resistividad así como la reconstrucción longitudinal y radial de  $[C]$ ,  $[O_i]$  y  $[Fe_i]$ .

El contenido en carbono inferior a  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> contrasta con un elevado contenido en  $O_i$  y  $Fe_i$ . La medida de  $O_i$  muestra una evolución longitudinal decreciente desde la cabeza hasta la cola y una distribución radial en campana. Contrariamente, el contenido radial de  $Fe_i$  aumenta con la proximidad a la superficie del lingote y la distribución longitudinal presenta una evolución creciente con el aumento de la fracción solidificada. Este aumento de  $[Fe_i]$  hacia la cola del lingote es atribuible a la mayor afinidad del hierro, durante el proceso de cristalización, a la fase líquida del silicio.

La caracterización de  $\tau_{eff}$  en obleas pasivadas por ambas caras evidencia su dependencia con MCD, con una reducción de  $\tau_{eff}$  en bajos niveles de inyección propia de recombinación tipo SRH. El análisis de la influencia de las impurezas en  $\tau_{eff}$  muestra un impacto considerable de la recombinación asociada al hierro, especialmente en las regiones de la periferia y cola del lingote. Las cartografías de  $\tau_{eff}$  constatan la aparición de dislocaciones en la dirección de los planos cristalinos de mayor densidad en la cola del lingote.

Los experimentos realizados en la presente tesis han permitido el estudio de la influencia de las difusiones de boro y fósforo en las propiedades eléctricas y contenido en  $Fe_i$  en los substratos. La medida del contenido en  $Fe_i$  en el centro de obleas provenientes de la misma región del lingote ( $sfr=10.6\%$ ) revelan un contenido en  $Fe_i$  de  $8.16 \times 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> tras la difusión de fósforo siendo del mismo orden de magnitud que en obleas sin difundir. Sin embargo la medida tras la difusión de boro ha evidenciado un aumento superior a un orden de magnitud (hasta  $1.40 \times 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>) que se vio compensado en el caso de añadir a la difusión de boro una difusión sucesiva de fósforo.

La medida tras la difusión de fósforo del contenido en  $Fe_i$  en la diagonal, ha evidenciado una disminución de  $[Fe_i]$  superior a un orden de magnitud en la periferia del lingote. Esta disminución fue atribuida al efecto *getter* externo de la difusión de fósforo, el cual explica el aumento en  $\tau_{eff}$  en la periferia

respecto a las obleas no sometidas a difusión alguna. Contrariamente, la difusión de boro ha mostrado un aumento generalizado de  $[Fe_i]$  hasta niveles en los que es previsible que limite apreciablemente  $\tau_{eff}$ . Este aumento de  $Fe_i$  ha sido compensado por la difusión de fósforo tras la que la concentración ha mostrado una distribución uniforme en la diagonal de la oblea.

El efecto de las difusiones en  $\tau_{eff}$  muestra un comportamiento diferenciado de las diferentes regiones del lingote. Este comportamiento diferenciado se observa tanto en las obleas sometidas a difusión simple de fosforo como en las sometidas a la difusión consecutiva de boro y fósforo. Destaca el comportamiento de la región próxima a la cabeza ( $sfr < 20\%$ ) al no verse afectada por la difusión de fósforo y presentar una degradación apreciable tras la difusión consecutiva de boro y fosforo. Esta degradación de  $\tau_{eff}$  tras la difusión de fósforo, es producida por la aparición de un patrón circular con centro en el eje de simetría vertical del lingote, cuyo origen se relaciona con la precipitación de  $O_i$ . A su vez cabe resaltar la degradación de  $\tau_{eff}$  en la región próxima a la cola del lingote ( $sfr > 60\%$ ) tras la difusión de fósforo promovido por una posible interacción del alto contenido en impurezas metálicas y los defectos en la red cristalina. En el caso de las obleas sometidas a difusión de boro, la degradación es acusada a lo largo de la totalidad del lingote ( $\tau_{eff} < 30 \mu s$ ). Esta degradación puede en buena medida ser explicada por el alto contenido en  $Fe_i$ .

La fabricación de células Al-BSF, a partir de obleas extraídas regularmente desde la cabeza hasta la cola del lingote, ha permitido la obtención de células de eficiencia comprendida entre 17.8 y 18.2%. Los valores de  $J_{sc}$  en el rango de 34.9-36.1 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  entre 626.5 mV y 629.6 mV muestran valores acorde al potencial de la estructura Al-BSF y a la tecnología de procesado. En el mismo sentido, los valores de FF son propios de una formación de contactos adecuada para el conjunto de células fabricado a excepción de en la cabeza del lingote donde se observa una degradación atribuida a variaciones de espesor del substrato.

El análisis de los parámetros eléctricos fundamentales con  $sfr$  ha mostrado una influencia reducida de la variación de propiedades de los substratos a lo largo del lingote. En este sentido, se observa un descenso gradual de  $J_{sc}$  desde la cabeza del lingote hasta la cola. Este descenso se explica en parte por la disminución de  $L_d$  al reducir la recolección de corriente en el dispositivo. Tanto la cartografía de IQE y como  $L_d$  muestran una distribución homogénea. Se confirma la reducción considerable, tras el proceso de fabricación de las células Al-BSF, de la región perimetral



degradada presente inicialmente tras el crecimiento y corte del lingote. La cartografía en alta resolución (con resolución espacial de  $250\ \mu\text{m}$ ) confirma la influencia de los defectos en la estructura cristalina en la última región solidificada estudiada en la longitud de difusión.

La fabricación de células de tecnología PERT se ha realizado igualmente a partir de obleas provenientes del lingote con sfr en el rango 2.0-94.6%. La fabricación ha permitido la obtención de células con comportamiento significativamente más eficiente que las Al-BSF al alcanzar eficiencias entre 18.8% y 19.6%. La distribución de la eficiencia con sfr muestra una distribución en campana con eficiencia máximas en el cuerpo del lingote y una degradación apreciable en las regiones de la cabeza y cola.

La mejora en la eficiencia respecto a las estructuras Al-BSF, fue producto tanto de una mejor recolección de corriente como de una  $V_{oc}$  superior, la cual se ha atribuido en gran medida a una pasivación trasera mejorada. Los niveles de eficiencia obtenidos confirman el potencial de los substratos Cz dopados con boro para la fabricación de células PERT. En este sentido es importante tener en cuenta la degradación asociada al proceso de LID estudiada con posterioridad.

La eficiencia presenta valores máximos en la región del lingote con sfr en el rango 20-80% y una reducción apreciable en los extremos del lingote. La reducción en la cabeza del lingote está dominada por un descenso brusco de  $V_{oc}$  mientras que la reducción en la cola se asocia al descenso de  $J_{sc}$  con la fracción solidificada.

En lo referente a la evolución de las propiedades del sustrato, la cartografía de IQE y  $L_d$  evidencian la aparición de patrones circulares de círculos concéntricos con centro en el eje de rotación del lingote en los substratos con sfr de 2% y 10.6%. Los citados patrones coinciden con los observados en el estudio de la influencia de las difusiones, confirmando el efecto perjudicial de la difusión consecutiva de boro y fósforo en las propiedades del sustrato en la cabeza del lingote

Con el objetivo de estudiar los procesos de degradación y regeneración asociados a la formación de pares B-O, se han fabricado tres arquitecturas de células fotovoltaicas (Al-BSF, PERT and PERC). Las células han sido fabricadas a partir de obleas Cz dopadas con boro provenientes de la misma región de un lingote. Esto ha posibilitado añadir al estudio de la cinética y amplitud de la LID y LIR, el estudio de la influencia de la arquitectura en la degradación y regeneración.

El proceso de degradación a temperatura controlada inducido en un banco de degradación ha permitido evidenciar la correlación entre el tipo de arquitectura de las células y el proceso de LID. En este sentido cabe resaltar un significativo aumento de la amplitud de la LID en las estructuras PERC atribuible a su mayor sensibilidad a la degradación de las propiedades eléctricas del sustrato.

La iluminación de una lámpara halógena simultáneamente con el aumento de temperatura, ha posibilitado la regeneración del comportamiento de las tres arquitecturas de células estudiadas. La monitorización en continuo del proceso de regeneración ha permitido evidenciar una cinética de regeneración dependiente de la arquitectura en idénticas condiciones de iluminación y temperatura. La regeneración particularmente rápida de las células PERC se atribuye a un mayor nivel de inyección en los sustratos propio de arquitecturas con recombinación superficial reducida.

Una iluminación posterior de las células regeneradas ha demostrado la estabilidad del estado regenerado de las tres arquitecturas tras 72 h de iluminación continuada. Estos resultados confirman el potencial de los procesos LIR para suprimir de manera permanente los efectos de la LID en las tres arquitecturas de células estudiadas.

Los resultados de las investigaciones llevadas a cabo en la presente tesis sugieren el interés de seguir el trabajo en determinadas vías de investigación asociadas a la problemática abordada. Entre las vías de interés destaca la extensión del estudio de la influencia de la composición y estructura de los sustratos Cz tipo n en el comportamiento de las células de nueva generación. Dado su diferente comportamiento ante la contaminación metálica y ausencia conocida del efecto LID, resulta de especial interés conocer los factores asociados al crecimiento del lingote y posterior procesado que pueden limitar su comportamiento. A su vez, queda abierta la vía del estudio pormenorizado de la influencia de las características del lingote en la amplitud y cinética de LID y LIR. En este sentido, se sugiere la utilización del presente lingote para el estudio de la influencia de las dislocaciones en el proceso de LID para muestras con reducido contenido en carbono.

## 8. CONCLUSIONS

The growth of an industrial-like Cz ingot provided us with more than 2,000 boron-doped wafers (size of 156·156 mm<sup>2</sup> and nominal thickness of 200 μm) with resistivities ranging from 0.7 to 2.1 Ω.cm. The extraction of 25 groups of consecutive wafers distributed along the ingot's height enabled the extended characterization of resistivity as well as the reconstruction of the radial and longitudinal distribution of [C], [O<sub>i</sub>] and [Fe<sub>i</sub>].

A carbon content lower than 1x10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> contrasts with a high [O<sub>i</sub>]. O<sub>i</sub> decreased from the top to the tail and showed a bell-type radial distribution. An unexpected and unexplained increase of the Fe<sub>i</sub> content was highlighted at the ingot's surface. Furthermore, the Fe<sub>i</sub> content increased with the solidified fraction. This feature was attributed to the segregation of iron atoms (higher affinity of iron with the silicon liquid phase) during the crystallization process.

The characterizations of τ<sub>eff</sub> for double-side passivated wafers showed a clear dependence of τ<sub>eff</sub> on MCD, with a reduction of τ<sub>eff</sub> for low injection levels attributed to SRH recombination. We showed that the observed τ<sub>eff</sub> decrease near the ingot surface and tail were due to the presence of dissolved iron atoms. In addition, τ<sub>eff</sub> mapping confirmed inhomogeneous τ<sub>bulk</sub> distribution indicative of high density of dislocations in the ingot tail.

The characterization of the Fe<sub>i</sub> content, in the center of a wafer extracted from the top of the ingot (sfr=10.6%), showed a low influence of the POCl<sub>3</sub> diffusion on [Fe<sub>i</sub>]. However, after the boron diffusion, a clear increase of [Fe<sub>i</sub>] with respect to non-diffused wafers was observed (from 8.16×10<sup>10</sup> up to 1.40×10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>). The results showed that this increase could be further compensated if a successive phosphorus diffusion is added after the boron diffusion.

The [Fe<sub>i</sub>] profile along the wafer diagonal features, after the phosphorus diffusion, a remarkable decrease of the iron content near the ingot surface. This decrease was attributed to the external gettering effect developed by the phosphorus diffusion and could also explain the τ<sub>eff</sub> increase observed near the ingot surface. However, the generalized increase of [Fe<sub>i</sub>] after boron diffusion led to low and homogeneous τ<sub>eff</sub> across the wafer surface. This Fe<sub>i</sub> increase was compensated once again after the phosphorus diffusion showing uniform low [Fe<sub>i</sub>] and recovered τ<sub>eff</sub> across the wafer surface.

The effect of diffusions on  $\tau_{\text{eff}}$  showed dependence on the ingot region. While the region near the top of the ingot ( $\text{sfr} < 20\%$ ) was not affected by the phosphorus diffusion, it was considerably degraded after the consecutive boron and phosphorus diffusion sequence. This degradation in  $\tau_{\text{eff}}$  after the boron diffusion, was related to the appearance of concentric rings that were likely to be related to  $\text{O}_i$  precipitation. In addition,  $\tau_{\text{eff}}$  was degraded in the ingot tail ( $\text{sfr} > 60\%$ ) after the phosphorus diffusion. This degradation was explained by interactions between metallic impurities,  $\text{O}_i$  and dislocations. Wafers after boron diffusion were considerably degraded along the whole ingot ( $\tau_{\text{eff}} < 30 \mu\text{s}$ ). The degradation was largely explained by the high  $\text{Fe}_i$  content observed after the boron diffusion.

Al-BSF cell manufacturing from wafers extracted regularly along the ingot ( $\text{sfr}$  between 2.0 % and 94.6%) resulted in functional cells allowing the study of the influence of substrate properties on solar cell performance. The fabricated cells featured PV conversion efficiencies ranging between 17.8% and 18.2%,  $J_{\text{sc}}$  from 34.9 to 36.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  and  $V_{\text{oc}}$  between 626.5 mV and 629.6 mV. The conducted analyses showed a reduced influence of the variation of substrate properties along the ingot on the fundamental electrical parameters. However, a gradual decrease of  $J_{\text{sc}}$  from the ingot top to the tail was observed. This decrease was explained by the decrease of  $L_d$  with increasing  $\text{sfr}$ , that explains a reduction in carrier collection.

The homogenous distribution of the IQE and  $L_d$  mapping confirmed the recovery of the degraded perimeter of the substrate after Al-BSF processing. High resolution  $L_d$  mapping (with spatial resolution of 250  $\mu\text{m}$ ) also confirms the degradation of the substrate related to high density of dislocations in the last solidified fraction of the ingot.

PERT cells manufacturing from wafers along the ingot resulted in significantly more efficient cells than Al-BSF cells, with efficiencies between 18.8% and 19.6%. This improvement was due to both higher  $J_{\text{sc}}$  and  $V_{\text{oc}}$  values, which were partially attributed to an enhanced rear surface passivation. Efficiency showed a bell-type distribution with a considerable decrease near the top and tail of the ingot. The obtained values of the PV conversion efficiency confirm the potential of boron-doped Cz substrates to produce efficient PERT cells. In this sense, it is important to take into account the degradation associated with the LID process that were further studied.

PERT cells showed optimum efficiencies for  $\text{sfr}$  in the range of 20-80%. We highlighted considerable reduction of the PV conversion efficiency for the

PERT cells fabricated with wafers from the ingot top and tail parts. While the reduction for the cells fabricated with wafers taken near the ingot top was dominated by a sharp drop in  $V_{oc}$ , the drop in  $J_{sc}$  explained the efficiency degradation for the cells prepared with wafers from the last solidified fraction of the ingot. IQE and  $L_d$  mapping clearly showed the appearance of concentric rings in the substrates with sfr of 2% and 10.6%. The aforementioned patterns confirmed the harmful effect of the consecutive boron and phosphorus diffusions for the substrate properties for wafers from the ingot top.

The fabrication of solar cells using three different architectures (Al-BSF, PERT and PERC) from a batch of wafers from the same region of a Cz B-doped p-type ingot was successfully achieved enabling the study of the influence of the cell architecture on the LID and LIR kinetics and amplitudes

The degradation process, induced within an illumination set-up under controlled temperatures, demonstrated a strong correlation between cell architecture and the LID driven by the B-O complexes formation. In this sense, a significant increase of LID amplitude in PERC cells, attributable to a higher sensitivity to  $\tau_{bulk}$  degradation, was observed. Halogen illumination at increased temperatures led to complete regeneration of the three solar cell architectures associated to B-O complexes annihilation. Continuous monitoring of the regeneration process confirmed a clear dependence of regeneration kinetics on the cell architecture. The particularly faster regeneration process of PERC cells was attributed to a higher injection level.

Additional illumination of the regenerated cells demonstrated the stability of the regenerated state of three architectures after 72h of continuous illumination. These results confirm the potential of the LIR processes to permanently suppress the LID effects in the three solar cells architectures studied.



## **9. BIBLIOGRAFIA**





- Ali, S., et al. (2005). "Properties and characterization of low-temperature amorphous PECVD silicon nitride films for solar cell passivation." *Journal of materials science* 40.6 (2005), 1469-1473.
- Angelskår, H., Søndena, R., Wiig, M. S., & Marstein, E. S. (2012). "Characterization of oxidation-induced stacking fault rings in Cz silicon: Photoluminescence imaging and visual inspection after Wright etch." *Energy Procedia*, 27, 160-166.
- Bätzner, D. L., Hanton, K., Li, A., & Cuevas, A. (2006). "Investigation of the co-firing process for contact formation in screen printed silicon solar cells." *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, 4-8.
- Bentzen, A., Holt, A., Kopecek, R., Stokkan, G., Christensen, J. S., & Svensson, B. G. (2006). "Gettering of transition metal impurities during phosphorus emitter diffusion in multicrystalline silicon solar cell processing." *Journal of Applied Physics*, 99(9), 093509.
- Bentzen, A., & Holt, A. (2009). "Overview of phosphorus diffusion and gettering in multicrystalline silicon." *Materials Science and Engineering: B*, 159, 228-234.
- Bidiville, A., et al. (2007). "Towards the correlation of mechanical properties and sawing parameters of silicon wafers." *PV-LAB-CONF-2007-001*.
- Bidiville, A., et al. (2010) "Diamond wire wafering: wafer morphology in comparison to slurry sawn wafers." *25th European photovoltaic solar energy conference and exhibition/5th world conference on photovoltaic energy conversion*, Valencia.
- Borghesi, A., Pivac, B., Sassella, A., & Stella, A. (1995). "Oxygen precipitation in silicon." *Journal of Applied Physics*, 77(9), 4169-4244.
- Bothe, K., & Schmidt, J. (2006). "Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon." *Journal of Applied Physics*, 99(1), 013701.

- Cascant, M., *et al.* (2012) "Front surface field formation and diffusion profiles for industrial interdigitated back contact solar cells." *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Frankfurt.
- Chen, L., Yu, X., Chen, P., Wang, P., Gu, X., Lu, J., & Yang, D. (2011). "Effect of oxygen precipitation on the performance of Czochralski silicon solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11), 3148-3151.
- Coletti, G., Bronsveld, P. C., Hahn, *et al.* (2011). "Impact of metal contamination in silicon solar cells." *Advanced Functional Materials*, 21(5), 879-890.
- Coletti, G., Macdonald, D., & Yang, D. (2012). "Role of impurities in solar silicon." *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, 79-125.
- Cousins, P. J. *et al.* (2010). "Gen III: Improved Performance at Lower Cost." *35th IEEE PVSC*, 2010, Hawaii (USA), 275-277.
- Cuevas, A., Kerr, M. J., & Schmidt, J. (2003). "Passivation of crystalline silicon using silicon nitride." *Proceedings of 3rd World Conference* (Vol. 1., 913-918). IEEE.
- Czochralski, J. (1918). "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle." *Z. Physik. Chem.*, 92: 219-221.
- Dash, W. C. (1959). "Growth of silicon crystals free from dislocations." *Journal of Applied Physics*, 30(4), 459-474.
- Davis Jr, J. R., Rohatgi, A., Hopkins, R. H., Blais, P. D., Rai-Choudhury, P., McCormick, J. R., & Mollenkopf, H. C. (1980). "Impurities in silicon solar cells." *Electron Devices*, IEEE Transactions on, 27(4), 677-687.
- DeLeo, G. G., Watkins, G. D., & Fowler, W. B. (1981). "Theory of interstitial transition-metal impurities in silicon." *Physical Review: B*, 23(4), 1851.
- Dreckschmidt, F., Osinniy V., Herms M. and Neusel J. (2013). "Minority Carrier Lifetime and Thermal Donors in n-Type Czochralski Silicon." *Proceedings of 29th European PV Conference*, Paris.

- Dubois, S. (2007). *Influence des interactions impureté– défaut et impureté–impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin*. Doctoral dissertation. Thèse. Université Aix Marseille III.
- European Photovoltaic Industry Association. (2013). Global market outlook for photovoltaics 2013–2017. EPIA Report.
- Fahey, P. M., Griffin, P. B., & Plummer, J. D. (1989). "Point defects and dopant diffusion in silicon." *Reviews of modern physics*, 61(2), 289.
- Feichtinger, H., Walzl, J., & Gschwandtner, A. (1978). "Localization of the Fe-level in silicon." *Solid State Communications*, 27(9), 867-871.
- Fischer, H., & Pschunder, W. (1974). "Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells." *Photovoltaic Specialists Conference*, 10 th, Palo Alto, Calif, 404-411.
- Föll, H., Gösele, U., & Kolbesen, B. O. (1977). "The formation of swirl defects in silicon by agglomeration of self-interstitials." *Journal of Crystal Growth*, 40(1), 90-108.
- Forster, M. (2012). *Compensation engineering for silicon solar cells*. Doctoral dissertation, INSA de Lyon.
- Geerligs, L. J., & Macdonald, D. (2004). "Base doping and recombination activity of impurities in crystalline silicon solar cells." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(4), 309-316.
- Gilmore, D., Arahori, T., Ito, M., Murakami, H., & Miki, S. I. (1998). "The Impact of Graphite Furnace Parts on Radial Impurity Distribution in Czochralski-Grown Single-Crystal Silicon." *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2), 621-628.
- Glunz, S. W., Rein, S., Warta, W., Knobloch, J., & Wettling, W. (2001). "Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells." *Solar energy materials and solar cells*, 65(1), 219-229.
- Green, M. A., & Keevers, M. J. (1995). "Optical properties of intrinsic silicon at 300 K." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 3(3). 189-192.

- Green, M. A. (2008). "Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1305-1310
- Greulich-Weber, S., Niklas, J. R., Weber, E. R., & Spaeth, J. M. (1984). "Electron nuclear double resonance of interstitial iron in silicon." *Physical Review B*, 30(11), 6292.
- Hall, R. N. (1952). "Electron-hole recombination in germanium." *Physical Review*. 87(2). 387.
- Harada, K., Tanaka, H., Matsubara, J., Shimanuki, Y., & Furuya, H. (1995). "Origins of metal impurities in single-crystal Czochralski silicon." *Journal of crystal growth*, 154(1), 47-53.
- Haunschild, J., Reis, I. E., Geilker, J., & Rein, S. (2011). "Detecting efficiency limiting defects in Czochralski-grown silicon wafers in solar cell production using photoluminescence imaging." *Physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 5(5-6), 199-201.
- Herguth, A. *et al.* (2006). "Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon." *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, 530-537.
- Herguth, A. *et al.* (2008). "Investigations on the long time behavior of the metastable boron-oxygen complex in crystalline silicon." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(2), 135-140.
- Herguth, A., & Hahn, G. (2010). "Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment." *Journal of Applied Physics*, 108(11), 114509.
- Hofstetter, J., Lelièvre, J. F., Del Cañizo, C., & Luque, A. D. (2009). "Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell." *Materials Science and Engineering: B*, 159, 299-304.
- Hu, Y., Schön, H., Øvrelid, E. J., Nielsen, Ø., & Arnberg, L. (2012). "Investigating thermal donors in n-type Cz silicon with carrier density imaging." *AIP Advances*, 2(3), 032169.

- Iino, E., Fusegawa, I., & Yamagishi, H. (1993). "Characterization of interstitial oxygen striations in silicon single crystals by the micro-FT-IR method." *Applied spectroscopy*, 47(9), 1488-1491.
- Istratov, A. A., Hieslmair, H., & Weber, E. R. (1999). "Iron and its complexes in silicon." *Applied Physics A*, 69(1), 13-44.
- Istratov, A. A., Buonassisi, T., McDonald, R. J., Smith, A. R., Schindler, R., Rand, J. A., & Weber, E. R. (2003). "Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length." *Journal of applied physics*, 94(10), 6552-6559.
- Istratov, A. A., Buonassisi, T., Pickett, M. D., Heuer, M., & Weber, E. R. (2006). "Control of metal impurities in dirty multicrystalline silicon for solar cells." *Materials Science and Engineering: B*, 134(2), 282-286.
- Itsumi, M. (2002). "Octahedral void defects in Czochralski silicon." *Journal of crystal growth*, 237, 1773-1778.
- Jackson, K. A. (2006). *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transformations in Materials*. John Wiley & Sons.
- Jourdan, J., Dubois, S., Cabal, R., & Veschetti, Y. (2009). "Electrical properties of n-type multicrystalline silicon for photovoltaic application: Impact of high temperature boron diffusion." *Materials Science and Engineering B*, 159, 305-308.
- Kerr, M. J., Cuevas, A., & Sinton, R. A. (2002). "Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements." *Journal of applied physics*. 91(1). 399-404.
- Kim, K. M., & Langlois, W. E. (1991). "Computer simulation of oxygen segregation in Cz/MCz silicon crystals and comparison with experimental results." *Journal of The Electrochemical Society*, 138(6), 1850-1855.
- Klaassen, D, B. M. (1992). "A unified mobility model for device simulation-I. Model equations and concentration dependence." *Solid-State Electronics*. 35(7). 953-959.

- Klein, D., Wuensch, F., & Kunst, M. (2008). "The determination of charge carrier lifetime in silicon." *Physica status solidi (b)*, 245(9), 1865-1876.
- Kunst, M., & Beck, G. (1986). "The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements." *Journal of Applied Physics*, 60(10), 3558-3566.
- Kunst, M., & Beck, G. (1988). "The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements." *II. Journal of applied physics*, 63(4), 1093-1098.
- Londos, C. A., Binns, M. J., Brown, A. R., McQuaid, S. A., & Newman, R. C. (1993). "Effect of oxygen concentration on the kinetics of thermal donor formation in silicon at temperatures between 350 and 500 C." *Applied physics letters*, 62(13), 1525-1526.
- Macdonald, D. H., Geerligs, L. J., & Azzizi, A. (2004). "Iron detection in crystalline silicon by carrier lifetime measurements for arbitrary injection and doping." *Journal of Applied Physics*, 95(3), 1021-1028.
- Macdonald, D., Cuevas, A., & Wong-Leung, J. (2001). "Capture cross sections of the acceptor level of iron–boron pairs in p-type silicon by injection-level dependent lifetime measurements." *Journal of Applied Physics*, 89(12), 7932-7939.
- Macdonald, D., Cuevas, A., Kinomura, A., & Nakano, Y. (2002). "Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis. *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, vol., no., 285-288, 19-24.
- Macdonald, D., & Geerligs, L. J. (2004). "Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p-and n-type crystalline silicon." *Applied Physics Letters*, 85(18), 4061-4063.
- Macdonald, D., Cuevas, A., Kinomura, A., Nakano, Y., & Geerligs, L. J. (2005). "Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot." *Journal of Applied Physics*, 97(3), 033523.

- Macdonald, D., Roth, T., Deenapanray, P. N. K., Trupke, T., & Bardos, R. A. (2006). "Doping dependence of the carrier lifetime crossover point upon dissociation of iron-boron pairs in crystalline silicon." *Applied Physics Letters*.89(14). 142107.
- Marstein, E. S., et al. (2005) "Acidic texturing of multicrystalline silicon wafers." *Photovoltaic Specialists Conference, 2005*. Conference Record of the Thirty-first IEEE.
- Möller, Hans Joachim, *et al.* (2005). "Multicrystalline silicon for solar cells." *Thin Solid Films* 487.1: 179-187.
- Morita, M., *et al.* (1990). "Growth of native oxide on a silicon surface." *Journal of Applied Physics* 68.3 (1990), 1272-1281.
- Morris, J.W. (2012). *Chapter 4: Defects in Crystals*. Berkeley Materials Science. 9 November 2014
- Murphy, J. D., McGuire, R. E., Bothe, K., Voronkov, V. V., & Falster, R. J. (2014). "Minority carrier lifetime in silicon photovoltaics: The effect of oxygen precipitation." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 402-411.
- Myers, S. M., Seibt, M., & Schröter, W. (2000). "Mechanisms of transition-metal gettering in silicon." *Journal of Applied Physics*, 88(7), 3795-3819.
- Narasimha, S., Rohatgi, A., & Weeber, A. W. (1999). "An optimized rapid aluminum back surface field technique for silicon solar cells." *Electron Devices*, IEEE Transactions, 46(7), 1363-1370.
- Prasad, V., Zhang, H., & Anselmo, A. P. (1997). "Transport phenomena in Czochralski crystal growth processes." *Advances in heat transfer*, 30, 313-435.
- Radeker IV, W. S., & Cunningham, S. W. (2010). "A hierarchy of slurry reprocessing options." *TMS Annual meeting and Exhibition*, Seattle.
- Richter, A., Glunz, S. W., Werner, F., Schmidt, J., & Cuevas, A. (2012). "Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon." *Physical Review B*, 86(16), 165202.

- Riordan, M. (2004). "The Lost History of the Transistor." *IEEE Spectrum*. Archived from the original on Apr 9, 2008. Retrieved 4 February 2011.
- Scheel, H. J., and Tsuguo Fukuda (2003). *Crystal growth technology*. Chichester (W. Sx.): Wiley.
- Scheil, E. (1942). "Bemerkungen zur schichtkristallbildung". *Zeitschrift für Metallkunde*, 34(3), 70-72.
- Schmidt, J., Aberle, A. G., & Hezel, R. (1997). "Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon." *Photovoltaic Specialists Conference, 1997*, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE, 13-18.
- Schmidt, J. & Bothe, K. (2004). "Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon." *Physical Review B*.
- Schmidt, J., Lim, B., Walter, D., Bothe, K., Gatz, S., Dullweber, T., & Altermatt, P. P. (2012). "Impurity-related limitations of next-generation industrial silicon solar cells." *27th Photovoltaic Specialists Conference*, Volume 2, 2012, IEEE 38th, 1-5.
- Schultz, O., Glunz, S. W., & Willeke, G. P. (2004), "Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(7). 553-558.
- Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A., & Baumgärtel, H. (1990). "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions II. Influence of dopants." *Journal of the Electrochemical Society*, 137(11), 3626-3632.
- Seidel, H., *et al.* (1990). "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers." *Journal of the electrochemical society* 137.11 (1990): 3612-3626.
- SEMI, AUX017. (2010). 0310E; Contactless carrier-lifetime measurement in silicon wafers, ingots, and blocks.



- SEMI, PV17-1012 . Specification for Virgin Silicon Feedstock Materials for Photovoltaic Applications.
- Shimura, F., Tsuya, H., & Kawamura, T. (1980). "Precipitation and redistribution of oxygen in Czochralski-grown silicon." *Applied Physics Letters*, 37(5), 483-486.
- Shimura, F. (2007). *Single-Crystal Silicon: Growth and Properties*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 255-269. Springer US.
- Shockley, W., & Read Jr, W. T. (1952). "Statistics of the recombinations of holes and electrons." *Physical review*, 87(5), 835.
- Sinton, R. A., Cuevas, A., & Stuckings, M. (1996). "Quasi-steady-state photoconductance. a new method for solar cell material and device characterization." *Photovoltaic Specialists Conference*. Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 457-460.
- Sinton, R. A., & Mankad, T. (2009). "Contactless carrier-lifetime measurement in silicon wafers, ingots, and blocks." *Measurement*. 1-14.
- Skoplaki, E., Boudouvis, A. G., & Palyvos, J. A. (2008). "A simple correlation for the operating temperature of photovoltaic modules of arbitrary mounting." *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92(11). 1393-1402.
- Søndenå, R., Hu, Y., Juel, M., Wiig, M. S., & Angelskår, H. (2013). "Characterization of the OSF-band structure in n-type Cz-Si using photoluminescence-imaging and visual inspection." *Journal of Crystal Growth*, 367, 68-72.
- Sopori, B. L. (1988). "Influence of oxygen on the performance of silicon solar cells." *Photovoltaic Specialists Conference, 1988*, Conference Record of the Twentieth IEEE, 591-596.
- Sopori, B. L., Jastrzebski, L., & Tan, T. (1996). "A comparison of gettering in single-and multicrystalline silicon for solar cells." *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, 625-628.

- Sopori, B. (2003). "Silicon nitride processing for control of optical and electronic properties of silicon solar cells." *Journal of electronic materials* 32.10: 1034-1042.
- Sproul, A. B. (1994). "Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors." *Journal of Applied Physics*. 76(5). 2851-2854.
- Szlufcik, J., Sivoththaman, S., Nlis, J. F., Mertens, R. P., & Van Overstraeten, R. (1997). "Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells." *Proceedings of the IEEE*, 85(5), 711-730.
- Talvitie, H., Vähänissi, V., Haarahiltunen, A., Yli-Koski, M., & Savin, H. (2011). "Phosphorus and boron diffusion gettering of iron in monocrystalline silicon." *Journal of Applied Physics*, 109(9), 093505.
- Tan, J., Macdonald, D., Rougieux, F., & Cuevas, A. (2011). "Accurate measurement of the formation rate of iron–boron pairs in silicon." *Semiconductor Science and Technology*. 26(5). 055019.
- Tanay, F. *et al.* (2011). "Quantification of the Light-Induced-Degradation Effects in Iron-Rich Silicon Wafers via Carrier Lifetime Measurements." *26 th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*.
- Togawa, S., Huang, X., Izunome, K., Terashima, K., & Kimura, S. (1995). "Oxygen transport analysis in Czochralski silicon melt by considering the oxygen evaporation from the melt surface." *Journal of crystal growth*, 148(1), 70-78.
- Togawa, S., Izunome, K., Kawanishi, S., Chung, S. I., Terashima, K., & Kimura, S. (1996). "Oxygen transport from a silica crucible in Czochralski silicon growth." *Journal of crystal growth*, 165(4), 362-371.
- Trumbore, F.A. (1960). "Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon" *Bell System Technical Journal*, vol.39, no.1, 205-233.

- Trupke, T., Bardos, R. A., Schubert, M. C., & Warta, W. (2006). "Photoluminescence imaging of silicon wafers." *Applied Physics Letters*. 89(4). 044107.
- Válek, L., & Šik, J. (2012). "Defect Engineering During Czochralski Crystal Growth and Silicon Wafer Manufacturing." *INTECH Open Access Publisher*.
- Veirman, J., Dubois, S., Enjalbert, N., & Lemiti, M. (2011). "A Fast and Easily Implemented Method for Interstitial Oxygen Concentration Mapping Through the Activation of Thermal Donors in Silicon." *Energy Procedia*, 8, 41-46.
- Voronkov, V. V. (1982). "The mechanism of swirl defects formation in silicon." *Journal of Crystal Growth*, 59, 625-643.
- Voronkov, V. & Falster, R. (2010). "Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells." *Journal of Applied Physics*.
- Voronkov, V. & Falster, R. (2012). "Intrinsic point defects and grown-in microdefects in silicon crystals-comment on "Intrinsic point defect behavior in silicon crystals during growth from the melt: a model derived from experimental results." *Journal of Crystal Growth*, 351(1), 115-117.
- WCT-120 Photoconductance lifetime tester and optional Suns-Voc stage user manual. Sinton Consulting. (2006). IEEE 000654
- Weber, E. R. (1983). "Transition metals in silicon." *Applied Physics: A*, 30(1), 1-22.
- Weber, E. R. (2002). *Impurity precipitation, dissolution, gettering, and passivation in PV silicon: Final Technical Report*, National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US).
- Wilking, S., Beckh, C., Ebert, S., Herguth, A., & Hahn, G. (2014). "Influence of bound hydrogen states on BO-regeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes." *Solar Energy Materials and Solar Cells*.131. 2-8.

- Xi, Z., Tang, J., Deng, H., Yang, D., & Que, D. (2007). "A model for distribution of oxygen in multicrystalline silicon ingot grown by directional solidification." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(18), 1688-1691.
- Yoon, Y. (2012). "The Impact of Metallic Impurities on Minority Carrier Lifetime in High Purity N-type Silicon."
- Zhao, J., Wang, A., Altermatt, P. P., Green, M., Rakotoniaina, J. P., & Breitenstein, O. (2002). "High efficiency PERT cells on n-type silicon substrates." *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 218-221. IEEE.
- Zoth, G., & Bergholz, W. (1990). "A fast preparation-free method to detect iron in silicon." *Journal of Applied Physics*, 67(11), 6764-6771.

**PUBLICACIONES Y  
PATENTES DERIVADAS  
DE LA TESIS**



## PATENTES

Cascant, M., Dubois, S. (2014). *Procédé de restauration de cellules solaires photovoltaïques à base de silicium*. France (recently extended to Europe, USA and China). Patent Application 14 61000, filed November 2014. Patent Pending.

Veirman, J., Cascant, M., Tomassini, M., Peyronnet-Dremière, R. (2014). *Procédé de caractérisation de la concentration en oxygène interstitiel dans un lingot semi-conducteur*. France (recently extended to PTC and Taiwan). Patent Application 14 60147, filed October 2014. Patent Pending.

Cascant, M., Tomassini, M., Veirman, J. (2014). *Procédé de caractérisation de la concentration en oxygène interstitiel dans un lingot semi-conducteur*. France (recently extended to PTC and Taiwan). Application 14 60152, filed October 2014. Patent Pending.

Cascant, M., Pilat, E., Vervaart, M., (2015). *Dispositif et procédé de régénération des performances d'un module photovoltaïque*. France. Application 15 52801, filed April 2015. Patent Pending.

## PUBLICACIONES

Cascant, M., Enjalbert, N., Monna, R., Dubois, S. (2014). "Influence of various P-Type Czochralski silicon solar cell architectures on Light-Induced Degradation and Regeneration mechanisms." *Proceedings of the 29th EU-PVSEC*, Amsterdam, The Netherlands, 2014.

Cascant, M., Veirman, J., Tomassini, M., Peyronnet, R., Enjalbert, N., Stadler, J., Fayard, E., Dubois, S., Helleboid, J-C. (2014). "Investigating the spatial distribution of Oxygen-related defects in Czochralski Silicon wafers and ingots." *Proceedings of the 8th International PV Conference SNEC*, Shanghai, China, 2014.

