

## ANÁLISE DO PERFIL DE BORO PARA PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASE P COM REDUÇÃO DE ETAPAS TÉRMICAS

**T. Crestani, I. Zanesco, A. Moehlecke, M. Ly.**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS),

Escola de Ciências, Escola Politécnica,

Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar)

Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 96A – Tecnopuc- Porto Alegre-RS, CEP 90619-900

Tel. 55-51-33203682, e-mail: izete@pucrs.br

*Recibido 17/08/18, aceptado 28/09/18*

**RESUMO:** Células solares processadas com boro estão sendo produzidas pela indústria devido a possibilidade de aumento de eficiência e a difusão de boro é uma etapa importante. Uma alternativa à difusão com  $BBr_3$  é o método de *spin-on*. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o perfil de boro produzido por *spin-on* e com redução de etapas térmicas, na formação do campo retrodifusor bem como os parâmetros elétricos de células solares. Para reduzir os passos, a difusão de boro e oxidação foram realizadas na mesma etapa térmica. Concluiu-se que o óxido de silício foi eficaz em evitar a difusão de fósforo na face com boro e que ocorreu a segregação do boro para a camada de  $SiO_2$ , independente da temperatura de difusão de boro ( $T_B$ ). Células solares processadas com  $T_B = 970$  °C alcançaram a eficiência de 17,3 %, que corresponde ao maior valor de dispositivos desenvolvidos no Brasil.

**Palavras chave:** célula solar de silício, campo retrodifusor, perfil de dopagem de boro.

### INTRODUÇÃO

As células solares de silício são formadas pela difusão de dopantes nas superfícies das lâminas. Dentre as diversas estruturas que podem ser processadas em lâminas de silício cristalino tipo p, há a estrutura  $n^+pp^+$  com difusão frontal de fósforo e uma região posterior, dopada geralmente com alumínio, denominada de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*). Nas células solares produzidas na indústria o BSF é formado por pasta de Al e este processo produz abaulamento, principalmente em lâminas finas de silício cristalino (Hilali et al. 2007). Além disso, para fabricar células solares de alta eficiência, uma dopagem seletiva para formar o emissor ou o campo retrodifusor é necessária, pois é possível minimizar a recombinação dos portadores de carga minoritários e a resistência em série. A estrutura  $n^+pp^+$  também pode formada com difusão de boro na face posterior (Battaglia et al. 2016). Neste caso, é possível passivar a face posterior além da face frontal e, conseqüentemente, a recombinação dos portadores de carga minoritários pode ser reduzida nas superfícies. Também cabe destacar que a difusão de boro possibilita produzir células solares bifaciais (Barth et al. 2013), enquanto que com a difusão de alumínio somente é possível formar a região posterior em células solares monofaciais.

A fonte mais comumente utilizada para formar a região altamente dopada  $p^+$  é o líquido tribrometo de boro ( $BBr_3$ ). O uso de  $BBr_3$  necessita de requisitos de segurança e, conseqüentemente, aumenta o custo de produção (Nursman et al. 2010). Porém, diferentes técnicas podem ser utilizadas para implementar a difusão de boro em lâminas de silício visando a redução do custo do processo. O método denominado de *spin-on* consiste na deposição de líquido dopante com boro na superfície da lâmina e difusão pode ser em forno convencional (Zanesco et al. 2012<sup>a</sup>; Crestani et al. 2017; Singha e Solanki, 2017). Este método produz dopagem uniforme (Taon, 1999) e consiste em depositar o líquido com o dopante na lâmina de silício e imediatamente colocá-la em rotação para formar uma fina camada uniforme na superfície. Para realizar a difusão de boro, primeiramente seca-se a amostra em

estufa a fim de evaporar os solventes. Singha e Solanki (2017) apresentaram a análise da camada altamente dopada com boro formada usando a técnica de *spin-on*. Considerando que o perfil de dopagem de boro varia para diferentes condições de difusão, tais como tempo e temperatura, Singha e Solanki (2017) avaliaram os perfis de concentração de boro em função da profundidade ( $C_S - x_j$ ) por espectrometria de massa de íons secundários. Concluíram que a camada rica em boro (*boron rich layer*) depende da concentração de boro no líquido e da espessura do filme. Também verificaram que o pico da concentração de boro próximo à superfície foi da ordem de  $10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

No trabalho desenvolvido por Barth et al. (2013) foram avaliadas as implicações em utilizar a técnica de *spin-on* para difusão de boro na fabricação de células solares bifaciais em lâminas de silício crescido pelo método Czochralski (Si-Cz), tipo-n. O método de *spin-on* foi comparado com a difusão convencional de boro a partir de BBr<sub>3</sub> por meio da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e a corrente de saturação do emissor ( $J_{0e}$ ). Os valores de  $J_{0e}$  e do tempo de vida demonstraram que não ocorreram diferenças significativas. Nos dispositivos com difusão de boro por *spin-on*, a eficiência foi de 19,38 % enquanto que as células solares processadas com BBr<sub>3</sub> alcançaram a eficiência de 19,60 %, somente um pouco maior (Barth et al. 2013).

Nos últimos anos, o processo padrão com difusão de Al a partir de pasta, serigrafia e forno de esteira foi responsável por mais de 90 % da produção de células solares e módulos fotovoltaicos (Green, 2015). Porém, a tecnologia PERC (*passivated emitter and rear contacts*), que são células com face frontal e posterior passivadas, permite aos fabricantes produzirem dispositivos que ultrapassam os 20 % de eficiência de conversão de energia. Os primeiros registros da PERC ocorreram em 1989, apesar de ter sido concebida vários anos antes na *University of New South Wales*. Porém, somente a partir do segundo semestre de 2014, células solares PERC vêm sendo produzidas industrialmente, tornando-se a tecnologia de silício cristalino com a segunda maior capacidade de produção. Para 2020, a previsão é que esta tecnologia seja a mais utilizada na produção de células solares comerciais. As características técnicas atrativas são a redução da recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície posterior por uma combinação de passivação com materiais dielétricos e redução da área de contato de metal/semicondutor, que também aumenta a reflexão na superfície posterior (Green, 2015).

O crescimento comercial da produção da PERC iniciou com a empresa Suntech Power, que foi uma das primeiras a relatar progresso na implementação da produção em 2009. A célula solar base n incorporou um processo de emissor seletivo formado por laser atingindo volumes de produção de 0,5 GW/ano. Em 2011, foi alcançada a eficiência de 20,3 %. Em 2012, a empresa Schott Solar relatou a eficiência de 21 % em silício monocristalino. Neste mesmo ano, a fabricante Q-Cells obteve células solares PERC com eficiência de 19,5 % e módulos fotovoltaicos com 18,5 % de eficiência. Na sequência, a empresa Trina Solar alcançou a eficiência de 20,8 % e de 19,2 % para células solares e módulos fotovoltaicos, respectivamente. A empresa Global Sunrise com um processo de produção PERC compatível com pastas de serigrafia, em 2012, produziu dispositivos com eficiência média maior que de 20 % (Green, 2015).

Atualmente, os processos industriais da produção de células solares PERC em lâminas de Cz-Si, tipo p, de 6 polegadas atingiram a eficiência média de 20,9 % (Werner et al., 2017). Neste caso, para melhorar a face frontal da célula solar, foram testados métodos de dopagem de fósforo utilizando laser para formar o emissor. Feldmann et al. (2014) desenvolveram células solares em substrato tipo n com dióxido de silício de tunelamento ultrafino e campo retrodifusor de fósforo, que reduz significativamente a recombinação de superfície na interface metal-semicondutor. Obtiveram uma baixa resistência em série, e consequentemente um alto fator de forma de 82 % e eficiência de 23,0 %, com emissor de boro e os contatos posteriores passivados. Esta tecnologia aumenta ainda mais a eficiência desta célula solar (Feldmann et al. 2014).

A célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio está sendo estudada (Crestani et al. 2016<sup>a</sup>; Crestani et al. 2016<sup>b</sup>; Zanesco et al. 2018), pois evita o abaulamento e permite a passivação de ambas as faces, possibilitando o aumento da eficiência. Neste tipo de célula solar, a dopagem com boro é uma etapa importante para alcançar altas eficiências. Além disso, é possível reduzir etapas do

processo, que contribui para diminuir o custo de produção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar o perfil de dopagem de boro produzido a partir da técnica de *spin-on* com difusão e oxidação em forno convencional na mesma etapa térmica para a formação do campo retrodifusor em lâminas de Si-Cz, tipo p, grau solar. Especificamente, será avaliado o perfil de dopagem de boro em função da temperatura considerando que a oxidação foi realizada na mesma etapa térmica que a difusão de boro e serve para proteger a superfície dopada com boro da difusão de fósforo. Desta forma, reduz-se uma etapa térmica e uma limpeza química. Considerando que as lâminas de Si-Cz são grau solar, a redução de etapas térmicas evita a degradação do substrato. O campo retrodifusor seletivo foi formado com a deposição por serigrafia de pasta de alumínio sobre a região dopada com boro. Portanto, entre as trilhas metálicas de alumínio tem-se uma região dopada com boro com maior resistência de folha, para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários, e a região sob as trilhas metálicas dopada com alumínio para reduzir a resistência de contato.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 1 comparam-se as etapas para a difusão de boro e fósforo em lâminas de Si para a fabricação de células solares com o método proposto e o método convencional. Da Figura 1-a, nota-se que com o processo convencional com  $BBr_3$  são necessárias nove etapas e quatro processos a alta temperatura: duas oxidações e duas difusões. No entanto, com a técnica de *spin-on* e o método proposto, etapas do processo são reduzidas e a difusão de boro em uma face e de fósforo na outra face são obtidas com somente dois processos térmicos: 1) a difusão de boro e oxidação e 2) a difusão de fósforo. Além disso, com este método um ataque de óxido e uma limpeza química são evitadas. O processo de difusão dos dopantes proposto está esquematizado na Figura 1-b, destacando-se as difusões de boro e de fósforo.

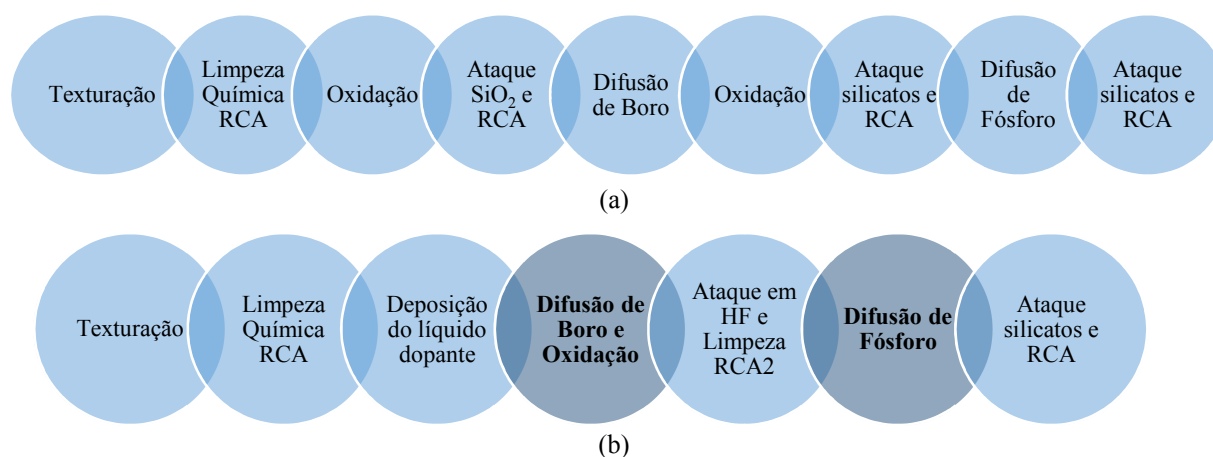


Figura 1: Processo de difusão dos dopantes boro e fósforo em lâmina de Si-Cz para a fabricação de células solares (a) com o método convencional a partir de  $BBr_3$  e (b) com o método proposto usando a técnica de *spin-on*.

Foram utilizadas lâminas de Si-Cz, tipo p, grau solar, com 100 mm de diâmetro, espessura de  $(200 \pm 30) \mu\text{m}$ , orientação dos planos cristalinos  $\{100\}$  e resistividade de base entre  $1 \Omega.\text{cm}$  e  $20 \Omega.\text{cm}$ . Inicialmente, as lâminas de silício foram texturadas em uma solução de KOH, álcool isopropílico e água deionizada. Na sequência, foram submetidas à limpeza química RCA2 (Kern, 1993). Então, o líquido contendo boro PBF20, da Filmtronics, foi depositado por *spin-on* e, após a evaporação dos solventes, as lâminas foram introduzidas no forno com tubo de quartzo para a difusão de boro para formar o campo retrodifusor  $p^+$ . Nesta etapa, variou-se a temperatura de difusão de boro de  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e na mesma etapa térmica, foi realizada a oxidação para proteger a face dopada com boro da difusão de fósforo. O tempo de difusão de boro foi de 20 minutos (Crestani et al. 2016<sup>a</sup>; Crestani et al. 2016<sup>b</sup>). Em seguida, o óxido na face em que é realizada a difusão de fósforo foi atacado em solução com ácido fluorídrico e uma nova limpeza química RCA2 foi realizada. A difusão de fósforo para formar o emissor frontal  $n^+$  foi implementada no forno de quartzo a partir de  $POCl_3$  (oxicloreto de fósforo) na temperatura de  $845 \text{ }^\circ\text{C}$  (Zanesco e Moehlecke, 2012<sup>a</sup>). Algumas etapas deste

processo de difusão de dopantes estão sendo patenteadas no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) (Zanesco e Moehlecke, 2012<sup>b</sup>).

Para caracterizar a dopagem de boro e de fósforo foi medida a concentração do dopante em função da profundidade. A técnica utilizada para determinar o perfil de dopagem é a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage*) (Peiner et al. 1995). É um método destrutivo da amostra, que consiste em atacar a superfície por meio de uma solução de bifluoreto de amônia e a partir da medição da capacitância em função da tensão elétrica aplicada determina-se a concentração de dopante em função da profundidade na amostra (CVP21, 2011). Na Figura 2 apresenta-se um esquema do sistema de medição utilizado.

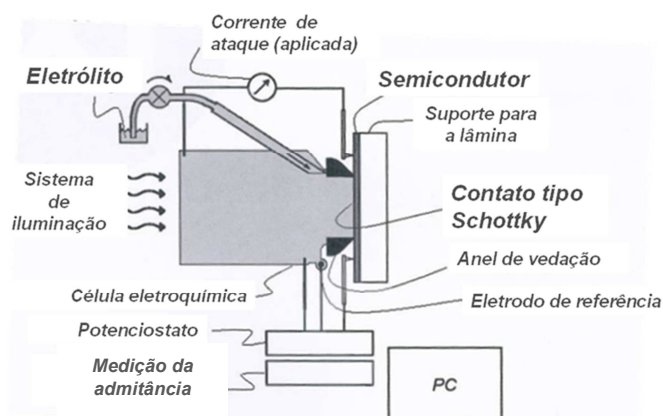


Figura 2. Esquema do sistema de medição utilizado para obter a concentração de dopante em função da profundidade. A capacitância é obtida a partir da admitância.

Na Figura 2 observa-se que a lâmina de Si é apoiada em um suporte e fixada com dois contatos metálicos e uma estrutura é colocada na lâmina onde um anel de vedação cria uma área na qual o eletrólito forma uma interface com a lâmina.

Mediu-se também a resistência de folha após a difusão de boro e de fósforo, no emissor e na região  $p^+$  altamente dopada com boro. A resistência de folha foi medida em 13 regiões na lâmina de Si e calculou-se a média e o desvio padrão, que caracteriza a uniformidade da difusão. Utilizou-se o método denominado de “quatro pontas”, onde as pontas condutoras entram em contato com o material que se quer analisar. Em duas pontas é aplicada a corrente elétrica e a tensão elétrica é medida pelas outras duas pontas.

Após a avaliação da dopagem de boro e a partir de um processo otimizado previamente foram fabricadas células solares e obteve-se o dispositivo com maior eficiência produzido no Brasil (Zanesco et al. 2018). Na Figura 3 mostram-se as etapas do processo de fabricação após a difusão de fósforo. As etapas anteriores estão representadas na Figura 1-b. Portanto, para dar sequência ao processo foi realizado o ataque do silicato de fósforo e do silicato de boro e a limpeza química RCA2. A passivação de ambas as faces foi implementada com o crescimento de dióxido de silício por oxidação seca. A camada de  $SiO_2$  no emissor frontal de fósforo foi de aproximadamente 53 nm e no campo retrodifusor de boro foi da ordem de 10 nm (Zanesco et al. 2017). Um filme antirreflexo de dióxido de titânio de 25 nm foi depositado na face frontal usando a técnica de feixe de elétrons. Na metalização por serigrafia foi formada a malha metálica na face frontal com pasta de prata e no BSF posterior a malha metálica foi formada com a pasta de Al e Ag. Com a etapa de queima das pastas metálicas difundiu-se o alumínio que formou o campo retrodifusor seletivo. Por fim, foi realizado o corte a laser para formar células solares com área de 4 cm<sup>2</sup>.

A estrutura da célula solar com campo retrodifusor seletivo  $n^+pp^+$  está ilustrada na Figura 4. A região  $p^+$  entre as trilhas metálicas foi dopada com boro e a região sob as trilhas metálicas foi dopada com Al, formando um campo retrodifusor seletivo.

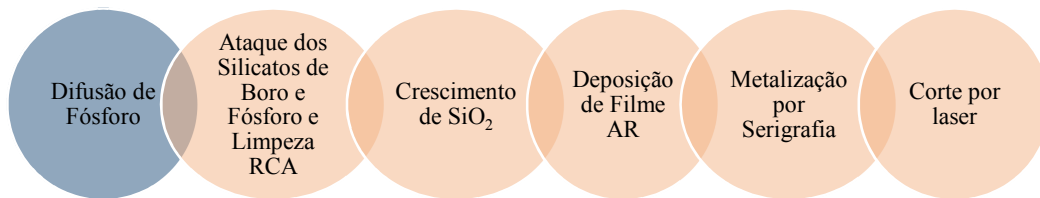


Figura 3: Etapas do processo de produção de células solares a partir da difusão de fósforo, que resultou no dispositivo com maior eficiência desenvolvido no Brasil.

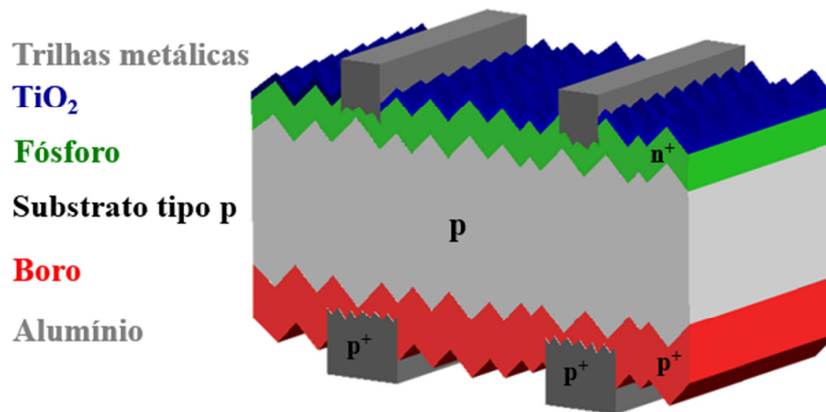


Figura 4: Estrutura  $n^+pp^+$  da célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio.

Após o processamento, as células solares foram caracterizadas por meio da medição da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V) com auxílio do simulador solar, modelo CT150AAA, fabricado pela empresa PET (*Photo Emission Tech., Inc.*). A classificação deste equipamento é AAA (Photo Emission Tech, 2015), de acordo com a norma E927 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), que se refere às especificações para simuladores solares para medição de células solares de uso terrestre. Um simulador solar é basicamente composto por um sistema de iluminação, uma base com controle de temperatura, uma fonte de corrente e tensão elétrica variável e um multímetro digital. O método de medição da curva I-V consiste na iluminação contínua da célula solar com uma lâmpada de xenônio e, com auxílio de um programa computacional, varia-se a tensão elétrica aplicada. A curva I-V das células solares foi medida sob condições padrão de medição: temperatura da célula solar de 25 °C e irradiância de 1000 W/m<sup>2</sup>. Utilizou-se, como padrão, uma célula solar calibrada no CalLab - FhG-ISE (*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*), Alemanha. Desta forma, obteve-se a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), o fator de forma (FF) e a eficiência ( $\eta$ ) do dispositivo. A  $J_{SC}$  é a razão entre a corrente de curto-circuito e a área das células solares.

Para avaliar a passivação na superfície mediu-se a resposta espectral e a refletância da célula solar com maior eficiência para obter a eficiência quântica interna (EQI). Utilizou-se o equipamento modelo PVE300, fabricado pela empresa *Bentham*, que atende as normas IEC60904-8, ASTM1021-95 e JIS C 8915. Este equipamento opera com duas fontes de radiação, sendo uma lâmpada de xenônio e uma lâmpada halógena. O monocromador separa a radiação em comprimentos de onda e o intervalo de medição é de 300 nm a 1100 nm. A EQI representa a eficiência com que os fótons não transmitidos ou refletidos podem gerar pares elétron-lacuna coletáveis. A resposta espectral é definida como a razão entre a corrente elétrica gerada pela célula solar em relação à potência da radiação incidente, num determinado comprimento de onda. Com a utilização de uma esfera integradora mediu-se a refletância e, deste modo, calculou-se a EQI das células solares.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### *Análise do perfil de boro*

Na Tabela 1 apresenta-se a temperatura de difusão de boro ( $T_B$ ) utilizada em cada processo bem como a resistência de folha ( $R_{\square B}$ ) média obtida, a concentração de boro na superfície ( $C_s$ ) e a profundidade

do campo retrodifusor ( $x_j$ ). Estas medidas foram realizadas em amostras de silício Cz tipo p com difusão de boro em uma face e de fósforo na outra face produzidas com redução de etapas térmicas e limpezas químicas e difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica.

Com relação à resistência de folha, os resultados obtidos foram os esperados e quanto maior a temperatura de difusão de boro menor é a resistência de folha, conforme mostra a Figura 5. Com exceção do resultado para  $T_B = 960\text{ °C}$ , o desvio padrão da resistência de folha foi menor que  $2\ \Omega/\square$ , indicando boa uniformidade da difusão de boro. Este resultado também demonstra que o óxido de silício crescido na mesma etapa térmica que a difusão de boro é eficaz em evitar a difusão de fósforo na face previamente dopada com boro. Da mesma forma, na Figura 6-a nota-se que a concentração em superfície de boro ( $C_s$ ) aumentou com o aumento da temperatura de difusão, variando de aproximadamente  $3,0 \times 10^{19}$  a  $5,0 \times 10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Da Figura 6-b e Tabela 1 verifica-se que a profundidade do campo retrodifusor variou de  $0,6\ \mu\text{m}$  a  $1,3\ \mu\text{m}$ , com o aumento da  $T_B$  de  $930\text{ °C}$  a  $1000\text{ °C}$ .

$T_B$ (°C)	$R_{\square B}$ ( $\Omega/\square$ )	$C_s$ ( $\times 10^{19}$ átomos/cm <sup>3</sup> )	$x_j$ ( $\mu\text{m}$ )
1000	$21,8 \pm 0,5$	4,9	1,3
990	$23,0 \pm 1,8$	4,6	1,1
980	$36,7 \pm 1,1$	3,4	0,9
970	$43,2 \pm 1,7$	3,8	0,9
960	$54 \pm 7$	3,7	0,7
950	$55,8 \pm 2,0$	3,8	0,7
940	$62,8 \pm 1,9$	3,5	0,6
930	$73,8 \pm 1,6$	3,0	0,6

Tabela 1: Resistência de folha, concentração de boro em superfície e profundidade do campo retrodifusor em função da temperatura de difusão de boro para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica, medidos após a difusão de fósforo.

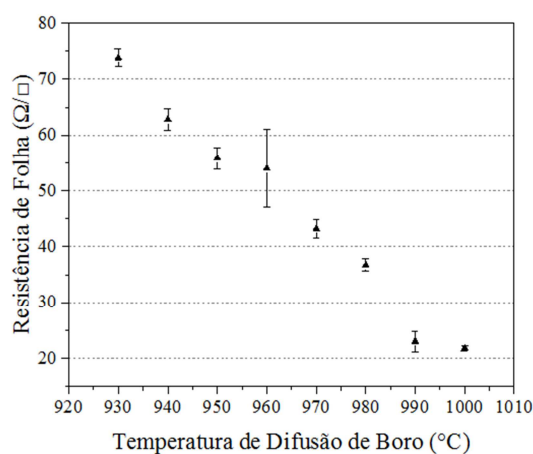


Figura 5: Resistência de folha em função da temperatura de difusão de boro para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica, medida após a difusão de fósforo.

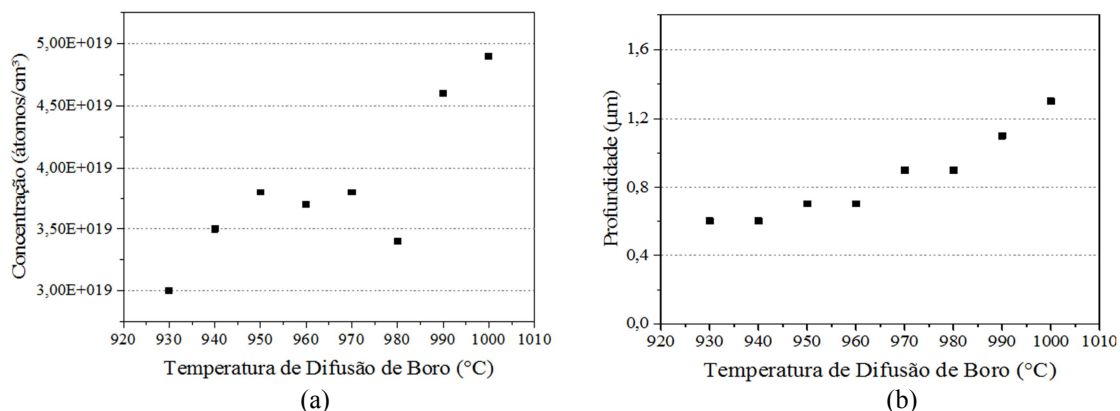


Figura 6: (a) Concentração de boro em superfície e (b) profundidade do campo retrodifusor em função da temperatura de difusão de boro para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica, medidas após a difusão de fósforo.

Na Figura 7 apresenta-se o comportamento da concentração de dopante em função da profundidade. Observa-se que ocorreu uma redução da concentração de boro na superfície. Este resultado está relacionado com o crescimento do óxido de silício, após a difusão de boro, devido a segregação do boro para a camada de SiO<sub>2</sub>. O parâmetro  $m$  é definido como a razão entre a solubilidade de átomos da impureza no silício pela solubilidade dos átomos na camada de SiO<sub>2</sub>. O boro segrega do silício para a camada de SiO<sub>2</sub>, sendo o  $m < 1$ , da ordem de 0,1 a 0,3 (Machala et al. 1997). A camada rica em boro depositada pela técnica de *spin-on* não foi suficiente para evitar a redução do dopante na região próxima à superfície. De qualquer forma, uma redução da concentração próxima à superfície é típica em difusões de boro. Por exemplo, Zanesco et al. (2012) apresentaram a concentração em superfície de  $4,5 \times 10^{-19}$  átomos/cm<sup>3</sup> para o campo retrodifusor de boro formado por *spin-on* com o líquido dopante PBF20 e difusão em forno convencional a 1000 °C. Este valor é similar ao valor, de  $4,9 \times 10^{-19}$  átomos/cm<sup>3</sup>, apresentado na Tabela 1 para  $T_B = 1000$  °C.

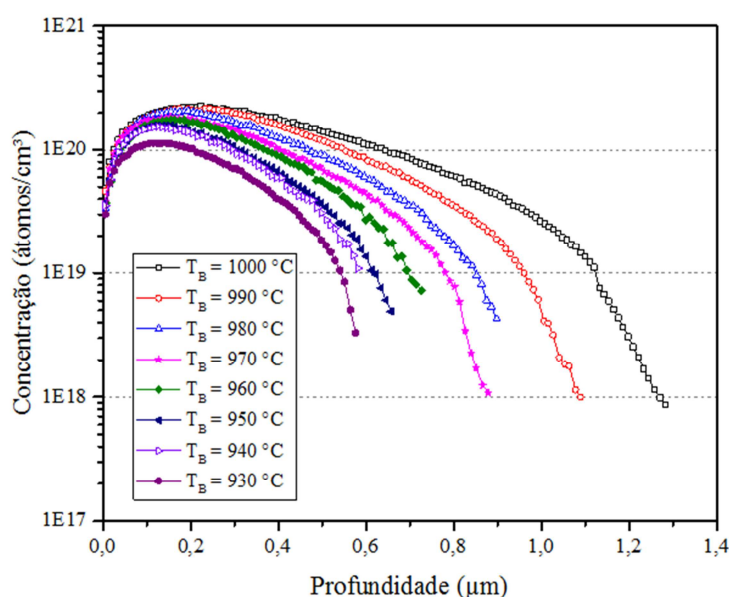


Figura 7: Perfil de dopagem de boro para diferentes temperaturas de difusão para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica, medido após a difusão de fósforo.

#### Análise do perfil de fósforo

Os resultados da resistência de folha do emissor de fósforo, da concentração em superfície de fósforo e da profundidade de junção em função da temperatura de difusão de boro são mostrados na Tabela 2.

$T_B$ (°C)	$R_{\square P}$ ( $\Omega/\square$ )	$C_s$ ( $\times 10^{21}$ átomos/cm <sup>3</sup> )	$x_j$ ( $\mu\text{m}$ )
1000	$60 \pm 4$	1,1	0,36
990	$41 \pm 9$	1,0	0,34
980	$61 \pm 4$	1,2	0,36
970	$57 \pm 7$	1,5	0,34
960	$63 \pm 6$	0,9	0,36
950	$60 \pm 4$	1,1	0,37
940	$58 \pm 4$	1,7	0,36
930	$59 \pm 3$	1,1	0,36

Tabela 2: Resistência de folha do emissor de fósforo, concentração do dopante em superfície e profundidade da junção para diferentes temperaturas de difusão de boro.

A difusão de fósforo com POCl<sub>3</sub> foi realizada em forno convencional com a temperatura de 845 °C, seguida de um recozimento. A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que a

resistência de folha variou de  $58 \Omega/$  a  $63 \Omega/$  e não apresenta uma relação com o aumento da temperatura de boro, indicando que não ocorreu a difusão de boro na face em que ocorria a difusão de fósforo e que o óxido crescido na face com boro foi eficaz em evitar que átomos de boro fossem arrancados pelos gases no ambiente do forno durante a difusão de fósforo. Também se verifica que o desvio padrão é maior que o valor apresentado na Tabela 1, para a difusão de boro. Portanto, neste caso, a difusão de fósforo é menos uniforme. Para o emissor, verifica-se que para a maioria dos processos a concentração de fósforo na superfície apresentou valores de  $0,9 \times 10^{21}$  a  $1,2 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>, que são valores característicos quando a fonte de fósforo é o POCl<sub>3</sub>. Somente os valores de C<sub>S</sub> para a T<sub>B</sub> de 940 °C e 970 °C foram um pouco maiores, como se pode ver na Figura 8. Da mesma forma que a C<sub>S</sub>, a profundidade da junção não foi influenciada pela temperatura de difusão de boro, visto que os valores variaram de 0,34 μm a 0,36 μm, como mostra a Figura 8.

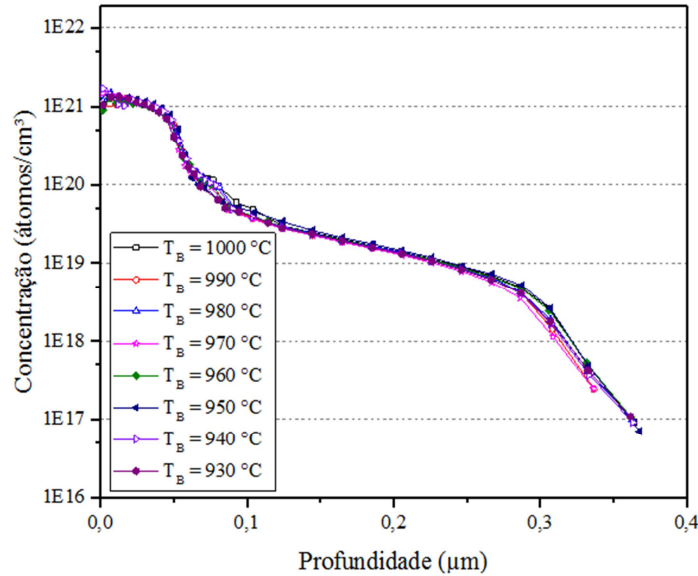


Figura 8: Perfil de dopagem de fósforo para a mesma temperatura de difusão de fósforo mas diferentes temperaturas de difusão de boro.

#### Caracterização da célula solar

A partir da otimização da difusão de boro e um processo previamente desenvolvido foram processadas células solares (Zanesco et al. 2018). Constatou-se que a temperatura de difusão de boro de 970 °C resultou na maior eficiência das células solares (Crestani et al. 2016<sup>a</sup>). Neste caso, a resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi de  $(43,2 \pm 1,7) \Omega/$ , com concentração em superfície do dopante e profundidade do BSF de  $3,8 \times 10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup> e de 0,9 μm, respectivamente.

Na Tabela 3 mostra-se a tensão de circuito aberto, a densidade de corrente de curto-circuito, o fator de forma e a eficiência das células solares com passivação com SiO<sub>2</sub> em ambas as faces e filme antirreflexo de dióxido de titânio otimizado em função da espessura da camada de SiO<sub>2</sub> na face frontal. Como resultado das otimizações obteve-se um valor elevado da densidade de corrente de curto-circuito, que foi de  $(36,4 \pm 0,2) \text{ mA/cm}^2$ . A eficiência média das células solares foi de  $(16,9 \pm 0,3) \%$  e o fator de forma alcançou o valor de  $(0,78 \pm 0,02)$ . Devido a boa passivação, que reduz a recombinação dos portadores de carga minoritários nas superfícies, a tensão de circuito aberto média foi de  $(596,6 \pm 2,6) \text{ mV}$ .

Célula	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
6 – 1	598,2	36,5	0,790	17,2
6 – 2	599,8	36,5	0,744	16,3
6 – 3	594,4	36,1	0,792	17,0
6 – 4	599,2	36,5	0,792	17,3
6 – 6	594,5	36,2	0,790	17,0
6 – 7	596,7	36,5	0,769	16,7



6 – 9	593,2	36,3	0,785	16,9
Média	596,6 ± 2,6	36,4 ± 0,2	0,78 ± 0,02	16,9 ± 0,3

Tabela 3: Tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, fator de forma e eficiência das células solares processadas em lâminas de Si-Cz, tipo p, grau solar, com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio otimizado e com passivação com SiO<sub>2</sub>.

A Figura 9 apresenta a curva de densidade de corrente em função da tensão elétrica da célula solar com maior eficiência desenvolvida no Brasil. Este dispositivo alcançou a eficiência de 17,3 % e é um pouco menor que a eficiência média dos dispositivos produzidos pela indústria, que é da ordem de 17,8 % (Battaglia et al. 2016). Pode-se observar que ocorre um acréscimo na corrente elétrica com o aumento da tensão aplicada a partir da tensão de aproximadamente 0,15 V. Provavelmente, produziu-se um dispositivo similar à um diodo associado à célula solar, devido ao método de difusão dos dopantes. Este fenômeno limitou a corrente de curto-circuito, que poderia ser maior, e será estudado em trabalhos futuros.

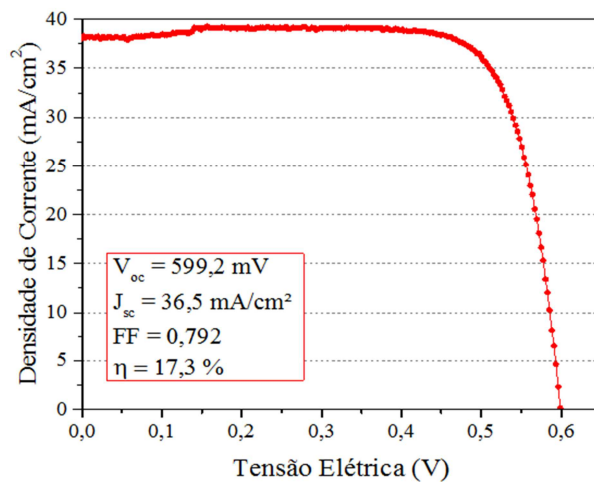


Figura 9: Curva J-V da célula solar de maior eficiência desenvolvida no Brasil com campo retrodifusor seletivo e emissor passivados com SiO<sub>2</sub>.

A eficiência quântica interna (EQI) é uma medida para avaliar o efeito da passivação da célula solar. Por exemplo, se a passivação é mais eficaz no emissor frontal, reduzindo a recombinação dos portadores de carga, a EQI será maior para comprimentos de onda menores, entre 0,3 μm e 0,5 μm. Na Figura 10 apresenta-se a eficiência quântica interna e a refletância da célula solar com a maior eficiência.

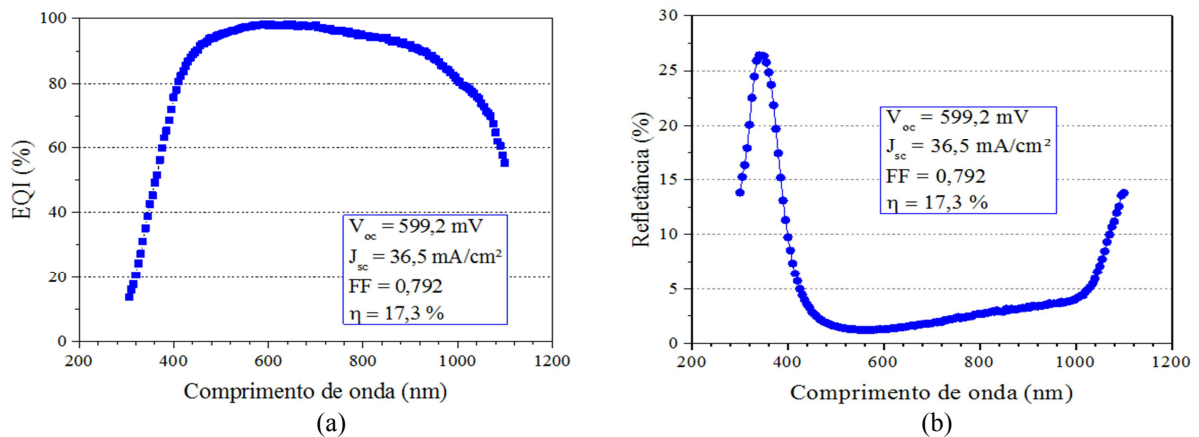


Figura 10: (a) Eficiência quântica interna e (b) refletância da célula solar com maior eficiência desenvolvida a partir da otimização do BSF de boro e filme antirreflexo de TiO<sub>2</sub> depositado sobre a camada passivadora de SiO<sub>2</sub>.

Da Figura 10-a nota-se que para comprimentos de onda próximos a 600 nm, a EQI apresenta o maior valor, próximo de 100 %, que é o valor máximo. Também se verifica que a camada de SiO<sub>2</sub> de 10 nm crescida no campo retrodifusor de boro não foi eficaz para passivar a superfície, pois para comprimentos de onda maiores que 0,8 μm observa-se uma redução da EQI. Com relação a refletância mostrada na Figura 10-b, pode-se ver que o mínimo da refletância ocorre para comprimentos de onda próximos a 550 nm, onde ocorre a maior EQI. A refletância média ponderada (Zhao e Green, 1991) foi de 2,9 % para esses dispositivos e foi medida em amostras sem metalização.

## CONCLUSÃO

Com a avaliação da concentração de boro em função da profundidade e o método proposto com a técnica de *spin-on* e redução de etapas de processamento concluiu-se que o óxido de silício crescido na mesma etapa térmica que a difusão de boro foi eficaz em evitar a difusão de fósforo na face previamente dopada com boro. Verificou-se que a concentração em superfície de boro aumentou com o aumento da temperatura de difusão, variando de aproximadamente 3,0x10<sup>19</sup> a 5,0x10<sup>19</sup> átomos/cm<sup>3</sup>. Da mesma forma, a profundidade do campo retrodifusor variou de 0,6 μm a 1,3 μm, com o aumento da T<sub>B</sub> de 930 °C a 1000 °C. Também se observou-se que ocorreu uma redução da concentração de boro na superfície, devido a segregação do boro para a camada de SiO<sub>2</sub>.

Constatou-se que a resistência de folha do emissor de fósforo variou de 58 Ω/ a 63 Ω/ e não apresentou uma relação com o aumento da temperatura de boro, indicando que não ocorreu a difusão de boro na face em que ocorreu a difusão de fósforo. Também se verificou que o desvio padrão da resistência de folha do emissor foi maior que o valor obtido com a difusão de boro. A concentração de fósforo na superfície e a profundidade da junção não foram influenciadas pela temperatura de difusão de boro, confirmando que não ocorreu difusão de boro na face com difusão de fósforo.

Foram processadas células solares com a temperatura de difusão de boro de 970 °C e alcançou-se a eficiência de 17,3 %, que é a maior eficiência de células solares produzidas no Brasil. Também se verificou que a camada de SiO<sub>2</sub> de 10 nm crescida no campo retrodifusor de boro não foi eficaz para passivar a superfície.

## REFERENCIAS

- Battaglia, C., Cuevas, A., and Wolf, S. D. (2016). High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy Environ. Sci.*, 9, 1552-1576. DOI: 10.1039/c5ee03380b.
- Barth, S., Dolla, O., Koehler, I., Neckermann, K., Blech, M., Lawrenz, A., Edler, A., Kopeček, R., Schneider, J. J. (2013). 19.4 Efficient bifacial solar cell with spin-on boron diffusion. *Energy Procedia*, 38, 410-415. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.07.297.
- Crestani, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R.A.Z., Aquino, J., Model, J.C.M., Ly, M. (2016<sup>a</sup>). Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício. In: VI Congresso Brasileiro de Energia Solar, Belo Horizonte, Brasil, p. 1-8.
- Crestani, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R.A.Z., Aquino, J., Model, J.C.M., Ly, M. (2016<sup>b</sup>). Influência do tempo de difusão de boro no campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício. In: XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente, La Plata, Argentina, 4, 04.23-04.34
- Crestani, T., Zanesco, I., Moehlecke, A. (2017). Influência da passivação em células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 14, 3, 1-10, Julho/Setembro 2017. DOI:10.4322/2176-1523.1229.
- CVP21, Manual of Wafer Profiler, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling.(2011). <http://www.wepcontrol.com/cv-profiler/>.
- Feldmann, F., Bivour, M., Reichel, C., Hermle, M., Glunz, S. W. (2014). Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120, 270-274.
- Green, M. A. (2015). The passivated emitter and rear cell (PERC): From conception to mass production. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 143, 190-197. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.055.

- Hilali, M. M., Gee, J. M., Hacke, P. (2007). Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1228-1233.
- Kern, W. (1993). *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, New Jersey, Noyes Publications.
- Machala, C., Wise, R., Mercer, D., Chatterjee, A. (1997). The Role of Boron Segregation and nansient Enhanced Diffusion on Reverse Short Channel Effect. *Journal of Technology Computer Aided Design TCAD*, 1-6. DOI: 10.1109/TCAD.1996.6449171.
- Nursam, N.M., Ren ,Y., Weber, K.J. (2010). PECVD silicon nitride passivation on boron emitter: the analysis of electrostatic charge on the interface properties, *Adv. Optoelectron.* (487406), 1–8. DOI: 10.1155/2010/487406.
- Peiner, E., Schlachetzki, A., Kruger, D. (1995). Doping profile analysis in Si by electrochemical capacitance-voltage measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 576-580.
- Photo Emission Tech Inc. (2015). Solar Cell Tester Model CT150AAA-TP & CT150AAA-EM. Disponível em: <http://www.photoemission.com/celltesters.html>. Acesso em: 26 setembro 2018.
- Singha, B., Solanki, C. S. (2017). Boron-rich layer properties formed by boron spin on dopant diffusion in n-type silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57, 83-89. DOI: 10.1016/j.mssp.2016.09.034.
- Taon, N.N. (1999). *Spin on Glass Materials and Applications in Advanced IC Technologies* (Ph.D. thesis), International training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi, Vietnam.
- Werner, S., Lohmüller, E., Saint-Cast, P., Greulich, J. M., Weber, J., Schmidt, S., Moldovan, A., Brand, A. A., Dannenberg, T., Mack, S., Wasmer, S., Demant, M., Linse, M., Ackermann, R., Wolf, A. Preu, R. (2017). Key aspects for fabrication of p-type CZ-Si PERC solar cells exceeding 22% conversion efficiency. In: 33<sup>rd</sup> European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 22-29 september 2017, Amsterdam, The Netherlands, 1-7.
- Zanescio, I., Moehlecke, A., Pinto, J. L., Ly, M. (2012). Development and Comparison of Small and Large Area Boron Doped Solar Cells in n-type and p-type Cz-Si. In: 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin, Texas, EUA. 1-5. DOI: 10.1109/PVSC.2012.6318054.
- Zanescio, I., Moehlecke, A. (2012<sup>a</sup>). Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. Relatório Final de Projeto FINEP, Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08.
- Zanescio, I., Moehlecke, A. (2012<sup>b</sup>). Processo de difusão de dopantes em lâminas de silício para a fabricação de células solares, BR Patent PI12 030 606, BR 10 2012 030 606 9.
- Zanescio, I., Razera, R. A. Z., Moehlecke, A. (2017). Análise da passivação com SiO<sub>2</sub> na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo. *Revista Matéria*, 22, 1-9. DOI: 10.1590/s1517-707620170005.0260.
- Zanescio, I., Crestani, T., Moehlecke, A., Aquino, J., Razera, R. A. Z., Model, J. C. M., Ly, M., Gonçalves, V. A. (2018). Desenvolvimento da célula solar com maior eficiência no Brasil com processo Industrial. In: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Gramado, 17-20 abril de 2018, 1-9.
- Zhao, J., Green. M. (1991). Optomized antireflection coating for high-efficiency silicon solar cells, *IEEE transactions on Eletron Devices*, 38, 8, 1925-1934.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eletrosul pela subvenção do projeto de P&D intitulado "Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação", Convênio ELETROSUL n° 1110140010, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

**RESUMEN:** Las células solares procesadas con boro se producen en la industria porque permiten el aumento de eficiencia y la difusión de boro es una etapa importante. Una alternativa a la difusión con BBr<sub>3</sub> es el método de *spin-on*. En este contexto, el objetivo del trabajo es analizar el perfil de boro, producido por *spin-on* y con reducción de etapas térmicas, en la formación del campo retrodifusor y en los parámetros eléctricos de celdas solares. Para reducir los pasos, la difusión de boro y la oxidación se realizaron en la misma etapa térmica. Se concluyó que el óxido de silicio fue eficaz en evitar la difusión de fósforo en la cara con boro y que ocurrió la segregación del boro para la capa de SiO<sub>2</sub>, para

todas las temperaturas de difusión de boro ( $T_B$ ) analizadas. Las celdas solares procesadas con  $T_B = 970$  °C alcanzaron la eficiencia del 17,3 %, que corresponde al mayor valor de dispositivos desarrollados en Brasil.

**Palabras clave:** celda solar de silicio, campo retrodifusor, perfil de dopaje de boro.

**ABSTRACT:** The industry had been producing boron-processed solar cells due to the possibility to increase the efficiency and boron diffusion is an important step. An alternative to  $BBr_3$  diffusion is the spin-on method. In this context, the objective of this work is to analyze the boron profile, produced by spin-on and with reduction of thermal steps, in the formation of the back surface field and in the electrical parameters of solar cells. To reduce the steps, the boron diffusion and oxidation were performed in the same thermal step. We concluded that silicon oxide was effective in avoiding the diffusion of phosphorus in the face with boron. The boron segregation occurred at the  $SiO_2$  layer, regardless of the boron diffusion temperature ( $T_B$ ). Solar cells processed with  $T_B = 970$  °C achieved the efficiency of 17.3 % and this is the highest value of devices developed in Brazil.

**Keywords:** silicon solar cells, selective back surface field, boron profile.