

# AVALIAÇÃO DE DIFERENTES DOPANTES DEPOSITADOS POR *SPIN-ON* PARA PRODUZIR O EMISSOR $P^+$ EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

Taila Cristiane Policarpi Alves Machado – taila.machado@acad.pucrs.br

Adriano Moehlecke – moehleck@pucrs.br

Izete Zanesco – izete@pucrs.br

Moussa Ly – moussa.ly@pucrs.br

Ernesto Fauth Mognol – ernesto.mognol@pucrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Escola de Ciências,  
Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar)

**Resumo.** As células solares fabricadas em lâminas de silício tipo n, dopadas com fósforo, não apresentam degradação por iluminação e têm potencial de atingir maior eficiência devido ao maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Adicionalmente, são menos susceptíveis a contaminação por impurezas metálicas. O objetivo deste trabalho é apresentar uma análise de diferentes dopantes para produção da região  $p^+$  em células solares  $n^+np^+$  ou  $p^+nn^+$  fabricadas em lâminas de silício Czochralski, grau solar, tipo n, com espessura de 120  $\mu\text{m}$ . Os elementos aceitadores utilizados foram o boro, alumínio, gálio, gálio/boro e alumínio/gálio, depositados por spin-on e difundidos em alta temperatura. Foram variadas as temperaturas, os tempos e os gases utilizados no processo de difusão. Foi medida a resistência de folha das regiões dopadas e obteve-se o perfil de concentração de impurezas em função da profundidade. Verificou-se que o B e GaB podem ser difundidos em temperatura de 970  $^{\circ}\text{C}$  por 20 min para obtenção de emissores com resistências de folha de aproximadamente 50  $\Omega/\square$ , valor compatível com a produção de células solares metalizadas por serigrafia. O Ga e AlGa necessitam de altas temperaturas (maiores que 1100  $^{\circ}\text{C}$ ) e tempos elevados para produzir perfis de dopantes compatíveis com a produção de células solares. Observou-se que a oxidação realizada após a difusão aumenta a resistência de folha da região  $p^+$ , indicando que a dopagem é reduzida. O alumínio não produziu regiões  $p^+$  de baixa resistência de folha, mesmo nas temperaturas de 1100  $^{\circ}\text{C}$  e tempos de 120 min. O uso de argônio para substituir o nitrogênio não acarretou em diminuição da resistência de folha. O GaB é o único dopante analisado que pode ser um substituto para o boro na produção de emissores  $p^+$  em células solares base n.

**Palavras-chave:** Célula solar, Dopante p, Lâminas de silício n

## 1. INTRODUÇÃO

A maioria das células solares fabricadas nas indústrias atuais utiliza lâminas de silício tipo p, com 180  $\mu\text{m}$  de espessura, dopadas com boro, e possui a estrutura  $n^+pp^+$  com região  $p^+$  formada por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira (Rehman e Lee, 2013). No custo de produção, a lâmina de silício representa da ordem de 50 % do valor final da célula solar (ITRPV, 2015) (Goodrich *et al.*, 2013) e por esta razão vem sendo proposta a diminuição das espessuras atuais de 180-200  $\mu\text{m}$  para 100-120  $\mu\text{m}$ . Por exemplo, o *International Technology Roadmap for Photovoltaic* (ITRPV), edição de 2015 (ITRPV, 2015), prevê que para 2025 as lâminas de silício monocristalino deverão ter espessuras da ordem de 120  $\mu\text{m}$  e que a espessura de 100  $\mu\text{m}$  será o valor limite para a tecnologia de fabricação de células solares.

Mesmo sendo o mais usado na fabricação de células solares, o silício tipo p, dopado com boro, é suscetível à degradação devido à interação entre os átomos de boro e de oxigênio, este último presente em lingotes de silício monocristalino Czochralski (Cz) ou multicristalino (Sopori *et al.*, 2012). Os dispositivos fabricados em lâminas de Si tipo n, dopadas com fósforo, além de não apresentarem tal degradação, têm potencial de obtenção de maior eficiência devido ao maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e por serem menos susceptíveis à contaminação por impurezas metálicas (Macdonald, 2004).

Prevendo a diminuição na espessura das lâminas de Si e visto que camadas de alumínio espessas geram abaulamentos, um dos desafios é encontrar uma alternativa para a formação da região  $p^+$ . O segundo dopante mais utilizado para formar a região  $p^+$  é o boro depositado e difundido em alta temperatura utilizando o tribrometo de boro ( $\text{BBr}_3$ ) como fonte (Kessler *et al.*, 2010). Para utilizar esta fonte de impureza tipo p e evitar a introdução de átomos de boro em ambas as faces das lâminas de silício, necessita-se uma camada de  $\text{SiO}_2$  previamente depositada em uma das faces. Quando se usa o crescimento térmico de  $\text{SiO}_2$ , este óxido cresce em ambas as faces e um ataque químico deve ser realizado para extrair o óxido de uma das faces, na qual se realizará a difusão de boro. Uma alternativa para o  $\text{BBr}_3$  é o uso de dopantes líquidos depositados por *spin-on* (Becker *et al.*, 1974; Lee e Lee, 2004; Cecchini *et al.*, 2003; Zanesco<sup>a</sup> e Moehlecke, 2012; Moehlecke e Zanesco, 2015). Neste processo, o líquido contendo boro é depositado sobre a lâmina

e depois da evaporação dos solventes, as lâminas são introduzidas em forno de alta temperatura para realizar o processo de difusão. Nos laboratórios do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS foram desenvolvidos diversos processos de fabricação de células solares usando a técnica de *spin-on* e o PBF20, da Filmtronics, como fonte de boro (Bruschi *et al.*, 2011; Zanesco<sup>a</sup> e Moehlecke, 2012; Moehlecke *et al.*, 2014; Moehlecke e Zanesco, 2015; Crestani *et al.*, 2017).

Além do boro, há líquidos dopantes formados com alumínio, gálio, gálio/boro e alumínio/gálio que podem ser alternativas na produção de células solares para a obtenção de regiões  $p^+$  com menor recombinação de portadores minoritários ou que necessitem temperaturas e tempos menores de processamento térmico. O coeficiente de difusão (ou difusividade), a 1000 °C, é de  $1,5 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s,  $4,6 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s e de  $2,6 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s para o alumínio, gálio e boro, respectivamente. Por esta razão, seriam necessários menores tempos de processamento para obtenção de regiões  $p^+$  com a mesma espessura utilizando Al e Ga em vez de B (Jaeger, 2002). A solubilidade sólida do dopante também é um importante fator, pois é a máxima concentração do elemento que pode ser dissolvida no sólido em uma determinada temperatura. Das típicas impurezas aceitadoras, o boro é o elemento com maior solubilidade sólida, seguido de gálio e alumínio. Por exemplo, na temperatura de 1000 °C, a solubilidade limite do boro atinge valores da ordem de  $3 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, o gálio de  $4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> e o alumínio de  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Além destes fatores, o coeficiente de segregação ( $m$ ) é um importante parâmetro na análise dos dopantes. Durante o processo de oxidação para obtenção de camadas de SiO<sub>2</sub>, a impureza previamente depositado no silício poderá segregar para a camada de SiO<sub>2</sub> ou ser rejeitado por esta camada. Assim, o  $m$  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>. No caso do boro, ele segrega do silício para a esta camada, sendo o  $m < 1$ , da ordem de 0,1 a 0,3. O Al também apresenta coeficiente de segregação menor que a unidade, sendo três ordens de magnitude abaixo do boro, ou seja,  $m \sim 0,0001$  (Galvagno *et al.*, 1993; La Ferla *et al.*, 1996). Por exemplo, para o caso de regiões dopadas com Al por implantação iônica, observou-se que de 40 % a 60 % dos átomos implantados segregaram para a camada de SiO<sub>2</sub> no processo térmico de oxidação úmida a 920 °C (10 a 180 min) (Iacona *et al.*, 2000). Para o caso do Ga,  $m > 1$ , sendo da ordem de 20, poderia se esperar que não houvesse redução da concentração em superfície após um processo de oxidação, mas o coeficiente de difusão do gálio no SiO<sub>2</sub> é elevado, acarretando em uma diminuição da concentração de impurezas (Grove *et al.*, 1964).

O objetivo deste trabalho é analisar o uso de dopantes substitutos ao boro tais como alumínio, gálio, gálio/boro e alumínio/gálio, depositados por *spin-on*, na produção de regiões tipo  $p^+$  sobre lâminas de silício Cz, grau solar, com 120 µm de espessura. Foram realizados processos de difusão com diferentes temperaturas, tempos e combinações de gases e as regiões  $p^+$  foram caracterizadas pela medida da resistência de folha ( $R_{\square}$ ) e pela obtenção do perfil de concentração de impurezas aceitadoras em função da profundidade.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As lâminas de 120 µm de espessura não existem no mercado e foi necessária a redução da espessura de lâminas convencionais de 180 – 200 µm por ataque químico. Foram utilizadas lâminas de silício monocristalino Cz, grau solar, tipo n, dopadas com fósforo, resistividade de 1-20 Ω.cm, com 4” de diâmetro. As lâminas foram submetidas a um ataque químico em solução de hidróxido de potássio (KOH) e água deionizada (1600 mL) na temperatura de 80 °C para reduzir a espessura. Embora esta etapa não seja necessária para realização de testes de difusão, optou-se por usar as lâminas que posteriormente serão usadas na fabricação das células solares.

A Fig. 1 resume as etapas do processo utilizado para avaliar os diferentes dopantes tipo p. O processo inicia com o ataque anisotrópico para a texturação da superfície, objetivando a diminuição da refletância da lâmina, seguido de uma limpeza RCA para a retirada de contaminantes. Após esta etapa, a lâmina está preparada para receber a impureza tipo p, que foi realizada por *spin-on*. A Fig. 2 representa a deposição do líquido contendo as impurezas para dopagem, a evaporação do solvente na estufa e a difusão em forno de quartzo.

A lâmina é fixada a vácuo em um suporte e é depositado o líquido com impureza tipo p sobre ela. A rotação distribui o líquido sobre a superfície da lâmina e em seguida a mesma é levada a uma estufa para a evaporação dos solventes. Após este processo, as lâminas são levadas a um forno de quartzo para a difusão das impurezas. Depois do processo de difusão, as lâminas passam por um ataque de silicatos do dopante e do óxido de silício formados na superfície e então a região  $p^+$  é caracterizada pela medida de resistência de folha e obtenção do perfil de concentração de impurezas.

Os dopantes líquidos utilizados foram fornecidos pela Filmtronics, sendo: boro (PBF 20), gálio (Ga252), gálio/boro (GaB 260), alumínio (Al110) e alumínio/gálio (AlGa 130). A temperatura ótima para difusão de boro é de 970 °C a fim de obter uma região  $p^+$  com resistência de folha da ordem 50 – 60 Ω/□ (Zanesco e Moehlecke, 2012). Variaram-se a temperatura e o tempo utilizando os outros dopantes a fim de obter uma região  $p^+$  com resistência de folha neste intervalo. Foram realizados processos com nitrogênio (N<sub>2</sub>) e combinação de nitrogênio e oxigênio. Também se testou a substituição de nitrogênio por argônio (Ar) como gás transportador (*carrier*, responsável pela troca de gases no tubo de quartzo) nas difusões de Ga, GaB, Al e AlGa por recomendação do fabricante dos dopantes (Filmtronics). Na maioria dos processos, após a difusão propriamente dita, realizou-se uma oxidação para obtenção de uma camada de SiO<sub>2</sub> que posteriormente foi usada para evitar a difusão de fósforo em uma das faces (Zanesco<sup>b</sup> e Moehlecke, 2012). As temperaturas (T) testadas foram: 970 °C (Al, B, Ga e GaB), 1020 °C (Al, Ga e GaB), 1050 °C (Al, AlGa, Ga) e 1100 °C (Al, AlGa e Ga). Os tempos (t) variaram de 20 min a 120 min. A Tab. 1 resume os parâmetros de processo utilizados.

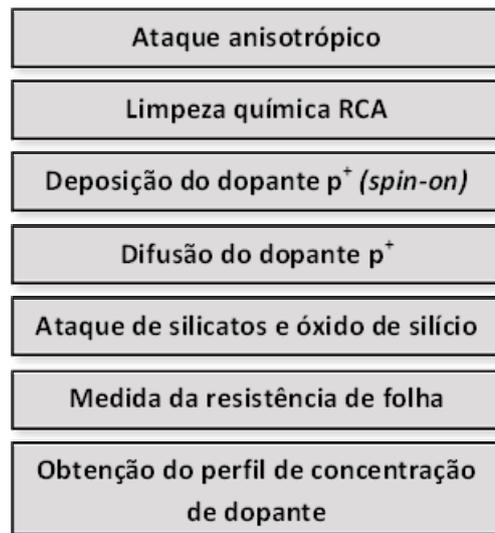


Figura 1 - Esquema representativo do processo para avaliação dos dopantes  $p^+$  em lâminas de silício para a fabricação de células solares.

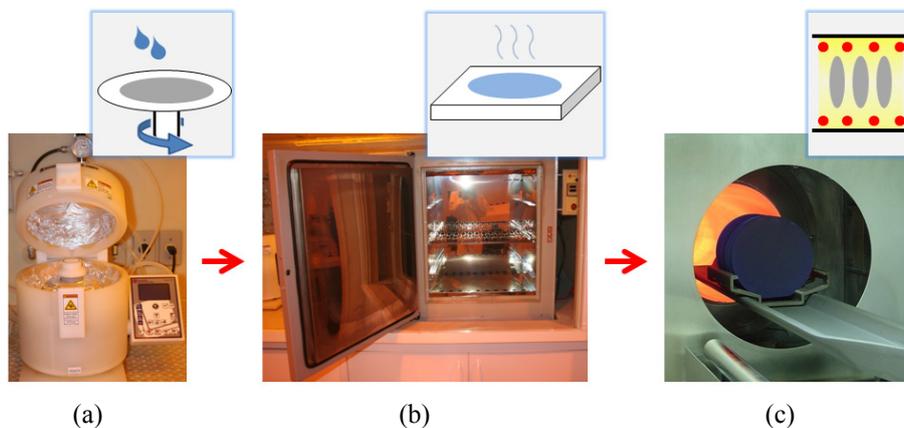


Figura 2 - Processo de dopagem: (a) deposição do dopante por *spin-on*, (b) evaporação dos solventes e (c) difusão em forno de tubo de quartzo (Garcia, 2016).

Para medir a resistência de folha ( $R_{\square}$ ) foi utilizada a técnica das quatro pontas. Esse equipamento funciona de forma que as quatro 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. A resistência de folha foi medida em 13 pontos distribuídos sobre a superfície da lâmina de Si. O desvio padrão da  $R_{\square}$  caracteriza a uniformidade da difusão. Valores baixos de resistência de folha representam regiões muito dopadas e vice-versa.

A técnica utilizada para determinar o perfil de dopagem ou perfil de impurezas é a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage*) (Peiner *et al.*, 1995). É um método destrutivo de 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).

### 3. RESULTADOS E ANÁLISE

Na Tab. 1 são apresentados os valores da resistência de folha das regiões  $p^+$  nas lâminas de silício. Quando a resistência é elevada, da ordem de  $700 \Omega/\square$  ou maior, o equipamento disponível no NT-Solar/PUCRS não permite a medição porque não atinge a diferença de potencial necessária para produzir a corrente elétrica que passará pela região  $p^+$ . Para estes casos ou há uma indicação de “-“ na Tab. 1 ou se realizou a medida em um ponto da lâmina no Laboratório de Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que dispõe de um equipamento que permite a medida de valores elevados de resistência de folha.

De forma geral, observou-se que os dopantes Ga, Al e AlGa necessitam temperaturas muito acima de  $970 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para produzir regiões  $p^+$ . Somente para a temperatura de  $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e o tempo de 60 min observaram-se resistências de folha abaixo de  $200 \Omega/\square$  para regiões com gálio. Com alumínio, mesmo com processos nesta temperatura, a resistência de folha ficou acima de  $500 \Omega/\square$ . Para o AlGa, a resistência de folha medida foi de  $255 \Omega/\square$ , para as difusões realizadas a

1100 °C e tempos de 60 min e 120 min. Em relação ao processo de oxidação (ver processos 13 e 14 na Tab. 1), observou-se que a  $R_{\square}$  diminui quando se retira este passo térmico para os casos do Ga e AlGa (da ordem de 3000 – 6000  $\Omega/\square$  para 300 – 660  $\Omega/\square$ ). No entanto, para o Al, a resistência de folha foi similar para processos com e sem oxidação, resultado não esperado tendo em vista a elevada segregação do alumínio para a camada de óxido de silício prevista na literatura. O efeito da oxidação sobre as regiões dopadas com gálio e alumínio/gálio seria um inconveniente para o uso destes materiais em processos de fabricação de células solares, que necessitam de uma camada de óxido para servir como protetor durante a difusão de fósforo (impureza tipo n) realizada na sequência do processo.

O uso de GaB resultou em regiões  $p^+$  com resistências de folha da ordem de 55  $\Omega/\square$  para difusões com oxidação, usando a combinação de  $N_2$  e  $O_2$  durante os processos. Pelos resultados apresentados na Tab. 1, o GaB é o único dopante testado que produziu regiões  $p^+$  com resistências de folha adequadas para a produção de células solares metalizadas por serigrafia e em temperatura igual a usada para o boro.

Em relação ao uso de  $N_2$  ou Ar, não se observou redução nas resistências de folha a fim de justificar seu uso para obtenção de regiões  $p^+$  com Ga, Al e AlGa. Para o caso do B, observou-se uma pequena elevação da resistência de folha ao usar  $N_2$  em vez de Ar, para a mesma temperatura de difusão (970 °C). Comparando os processos 14 e 15, para o Ga, quando não se usou  $O_2$  e não houve o passo de oxidação, na temperatura de 1050 °C e tempo de 60 min, o uso do argônio produziu um aumento da resistência de folha de 300  $\Omega/\square$  para 700  $\Omega/\square$ .

Tabela 1 - Processos realizados com diferentes temperaturas, tempos e gases.

Proc.	Elem.	Gases	Oxidação pós-difusão	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Resistência de folha ( $\Omega/\square$ )	
10	B	$N_2 / O_2$	Sim	20	970	$53,0 \pm 1,9$	
17		Ar / $O_2$	Sim	20	970	$55 \pm 3$	
10	Ga	$N_2$	Sim	20	970	-**	
11		$N_2$	Sim	20	1020	$620 \pm 60$	
12		$N_2$	Sim	20	1050	$470 \pm 30$	
13		$N_2$	Sim	60	1050	6000*	
14		$N_2$	Não	60	1050	$300 \pm 160$	
15		Ar	Não	60	1050	700*	
18		Ar	Sim	60	1100	$171 \pm 9$	
20		$N_2$	Sim	120	1100	$190 \pm 30$	
10		GaB	$N_2$	Sim	20	970	$90 \pm 7$
11			$N_2$	Sim	20	1020	$37,2 \pm 2,8$
17	Ar / $O_2$		Sim	20	970	$82 \pm 8$	
26	$N_2 / O_2$		Sim	20	970	$54,9 \pm 1,0$	
26	$N_2 / O_2$		Sim	20	1020	$34 \pm 3$	
10	Al	$N_2$	Sim	20	970	-**	
11		$N_2$	Sim	20	1020	-**	
12		$N_2$	Sim	30	1050	-**	
13		$N_2$	Sim	60	1050	$670 \pm 40$	
14		$N_2$	Não	60	1050	$660 \pm 20$	
15		Ar	Não	60	1050	-**	
18		Ar	Sim	60	1100	$520 \pm 190$	
20		$N_2$	Sim	120	1100	-**	
12		AlGa	$N_2$	Sim	30	1050	1600*
13	$N_2$		Sim	60	1050	2800*	
14	$N_2$		Não	60	1050	$660 \pm 20$	
15	Ar		Não	60	1050	730*	
18	Ar		Sim	60	1100	$255 \pm 26$	
20	$N_2$		Sim	120	1100	$255 \pm 28$	

\*Medido em um ponto em equipamento 4 pontas do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

\*\*Não foi possível medir a resistência de folha.

A Fig. 3 apresenta a concentração de dopantes em função da profundidade na lâmina de silício para três dopantes (Ga, GaB e B) com diferentes tempos e temperaturas. Com os dopantes Al e AlGa não se obtiveram perfis de impurezas o que se atribui a baixos valores de concentração em superfície para o equipamento CVP21 detectar as alterações de capacitância.

Os perfis de gálio apresentaram concentrações em superfície menores que as de boro e gálio/boro tendo em vista a menor solubilidade do gálio em silício quando comparado com o boro. Conforme o previsto, quanto maior o tempo de difusão de gálio, maior a profundidade do perfil, o que proporcionou regiões  $p^+$  muito espessas, não adequadas, por exemplo, para regiões frontais de células solares  $p^+nn^+$ .

Em relação aos perfis de GaB produzidos pela difusão a 970 °C, observou-se que são similares aos de boro, mas apresentando uma concentração em superfície maior. Para o caso de difusão a 1020 °C, a região p<sup>+</sup> fica mais espessa, com resistências de folha de 34 Ω/□. Embora os processos sejam iguais em temperatura, tempo e combinação de gases, verifica-se que podem ser observadas diferenças apreciáveis na concentração de impurezas de processo a processo, fato também observado na medida de resistência de folha apresentada na Tab. 1 (ver GaB, processos 10 e 26).

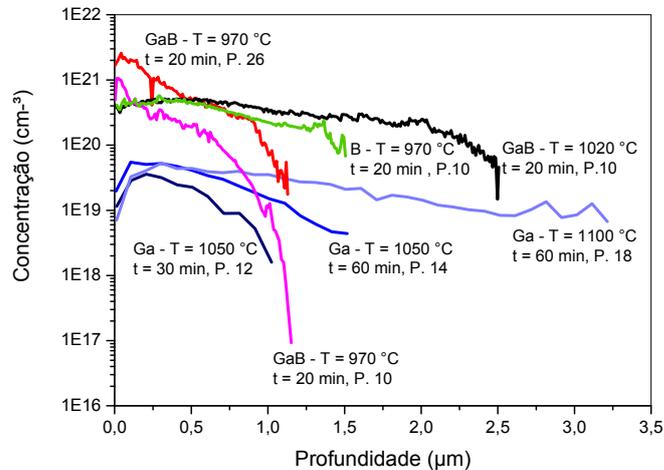


Figura 3 – Perfis de concentração de impurezas em função da profundidade com os dopantes gálio, gálio/boro e boro para diferentes tempos e temperaturas do processo de difusão.

#### 4. CONCLUSÕES

Foram testados o Ga, GaB, Al e AlGa para substituir o B para obtenção de emissores p<sup>+</sup> mediante a técnica de *spin-on* seguida de difusão em alta temperatura em forno de quartzo.

Verificou-se que o Ga e AlGa necessitam altas temperaturas e tempos para produzir perfis de dopantes compatíveis com a produção de células solares. A oxidação realizada após a difusão aumenta a resistência de folha da região p<sup>+</sup>, indicando que a dopagem é reduzida. O alumínio não produziu dopagem relevante, mesmo nas temperaturas de 1100 °C e tempos de 120 min. O uso de argônio para substituir o nitrogênio não acarretou em diminuição da resistência de folha das regiões tipo p.

Com o GaB foram obtidos perfis similares ao de boro, com a vantagem de apresentarem concentração em superfície elevada e desta forma se apresenta como um possível substituto para o boro na fabricação de células solares. Na sequência deste trabalho serão fabricadas e caracterizadas células solares em silício tipo n com boro e gálio/boro.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e pelo auxílio financeiro por meio do projeto CNPq 475239/2013-0. Também agradecem o Laboratório de Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo uso do equipamento de quatro pontas e pela disponibilidade do doutorando Ricardo A. Z. Razera para realização das medidas.

#### REFERÊNCIAS

- Becker, J.A., 1974. Silicon wafer processing by application of spun-on doped and undoped silica layers *Solid-State Electronics*, vol. 17, pp. 87-94.
- Bruschi, D.L., Moehlecke, A., Zanescio, I., Costa, R. C., 2011. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por boro. *Matéria (UFRJ)*, vol. 16, pp. 776-787.
- CVP21. Manual of Wafer Profiler CVP21, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling, 2011. <http://www.wepcontrol.com/cv-profiler/>.
- Cecchini, T., Mallmann, A. P., Moehlecke, A., Zanescio, I., 2003. Implementação de um processo de fabricação de células solares com fornos de aquecimento rápido. 5th Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission, vol. 1, p. 1-10, São Paulo.
- Crestani, T., Zanescio, 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*, vol. 14, pp. 236-242.
- Galvagno, G., La Via, F., Priolot, F., Rimini, E., 1993. Diffusion and outdiffusion of aluminium implanted into silicon. *Semiconductor Science and Technology*, vol. 8, pp. 488-494.

- Garcia, S.B, 2016. Desenvolvimento e Comparação de Células Solares  $p^+nn^+$  com Emissor Seletivo e Homogêneo. Tese de Doutorado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Goodrich, A., Hacke, P., Wang, Q., Sopori, B., Margolis, R., James, T. L., Woodhouse, M., 2013. A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol.114, pp. 110-135.
- Grove, A.S., Leistiko Jr., O., Sah, C.T., 1964. Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n. 9, pp. 2695-2701.
- Iacona, F., Raineri, V., La Via, F., Privitera, V., Gasparotto, A., Rimini, E., 2000. Thermal oxidation of high dose aluminum implanted silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, n. 7, pp. 2762-2765.
- ITRPV - International Technology Roadmap for Photovoltaics, 2014 Results, 2015. Sixth edition. Disponível em: <<http://www.itrpv.net/Reports/Downloads>>. Acesso em 04/04/2017
- Jaeger, R., 2002. *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Prentice Hall.
- Kessler, M., Ohrdes, T., Wolpensinger, B., Harder, N.P., 2010. Charge carrier lifetime degradation in Cz silicon through the formation of a boron-rich layer during  $BBr_3$  diffusion processes, *Semiconductor Science Technology*, vol. 25, pp. 1-9.
- La Ferla, A., Galvagno, G., Rinaudo, S., Raineri, V., Franco, G., Camalleri, M., Gasparotto, A., Carnera, A., Rimini, E., 1996. *Nuclear Instruments and Methods*, vol. B116, p. 378.
- Lee, J.Y., Lee, S.H., 2004. Boron back surface field using spin-on dopants by rapid thermal processing. *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 44, n. 6, pp. 1581-1586.
- 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*, vol. 85, n.18, pp. 4061-4063.
- Moehlecke, A., Osório, V.C., Zanescio, I., 2014. Analysis of thin bifacial silicon solar cells with locally diffused and selective back surface field. *Materials Research*, vol. 17, pp. 1328-1335.
- Moehlecke, A., Zanescio, I., 2015. Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n, Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio FINEP nº 2102/09, 265 p.
- Peiner, E., Schlachetzki, A., Kruger, D., 1995. Doping profile analysis in Si by electrochemical capacitance-voltage measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 576-580.
- Rehman, A., Lee, S.H., 2013. Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry, *The Scientific World Journal*, vol. 2013, Article ID 470347, 13 p.
- Sopori, B., Basnyat, P., Devayajanam, S., Shet, S., Mehta, V., Binns, J., Appel, J., 2012. Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. Conference Record of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Texas, EUA, IEEE, pp. 1115-1120.
- Zanescio<sup>a</sup>, I., Moehlecke, A., 2012. 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<sup>b</sup>, I., Moehlecke, A., 2012. Processo de difusão de dopantes em lâminas de silício para a fabricação de células solares, BR Patente PI12 030 606, BR 10 2012 030 606 9.

## EVALUATION OF DIFERENT DOPANTS DEPOSITED BY SPIN-ON TO PRODUCE THE $P^+$ EMITTER IN SILICON SOLAR CELLS

**Abstract.** *The solar cells manufactured in n-type silicon, doped with phosphorus, do not present light induced degradation and they have the potential of achieving high efficiency due to the larger minority charge carrier lifetime. Besides, they are less susceptible to contamination by metal impurities. The aim of this paper is to present an analysis of different dopants to obtain the  $p^+$  region in  $n^+np^+$  or  $p^+nn^+$  solar cells manufactured in Czochralski silicon wafers, solar grade, n-type, 120  $\mu m$  thick. The acceptor impurities used were boron, aluminum, gallium, gallium/boron and aluminum/gallium, deposited by spin-on and diffused at high temperature. The temperature, time and gases used in the process of diffusion were varied. The sheet resistances of the diffused regions were measured and the impurity concentration profiles were obtained. We concluded that the B and GaB can be diffused at 970° C for 20 min to obtain  $p^+$  emitters with sheet resistances of around of 50  $\Omega/\square$ , value suitable to the production of solar cells with screen-printed metal grid. The Ga and AlGa require high temperatures (greater than 1100° C) and long times to produce doping profiles compatible with the production of solar cells. The oxidation performed after the diffusion increases the sheet resistance of the  $p^+$  regions, indicating that doping was reduced. The aluminum did not produce low sheet resistance regions, even at temperatures of 1100° C and times of 120 min. The use of argon gas instead of the nitrogen did not led to the decreasing of the sheet resistance. The GaB is the only one doping material analyzed that can be a viable replacement for the B in the production of  $p^+$  emitter in n-type solar cells.*

**Key words:** Solar Cell, p-type Dopant, n-type Silicon