

ANÁLISE DA IMPLEMENTAÇÃO DE JUNÇÃO FLUTUANTE FRONTAL EM CÉLULAS SOLARES P^+NN^+ INDUSTRIAIS

Natália Feijó Lopes – nataliaflopes@gmail.com

Adriano Moehlecke – moehleck@puers.br

Izete Zanesco – izete@puers.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Núcleo de Tecnologia em Energia Solar

Resumo. Uma alternativa para a passivação de superfícies de tipo p^+ é a implementação de uma junção flutuante, tipo n , para reduzir a recombinação em superfície. O objetivo desse trabalho foi implantar, por um método simplificado, uma região tipo n sobre a superfície frontal de células solares p^+nn^+ industriais, formando a estrutura $(n)p^+nn^+$. Para produzir experimentalmente a região n flutuante, usaram-se líquidos dopantes depositados por spin-on e realizou-se o processo térmico de difusão em forno de esteira. A malha metálica frontal de Ag/Al foi depositada por serigrafia e a mesma deve perfurar a região n para estabelecer o contato frontal da célula $(n)p^+nn^+$, formando-se uma região n flutuante entre as trilhas metálicas. Foram variadas a velocidade de esteira e a temperatura, durante o processo de difusão de fósforo, a fim de inverter superficialmente a região p^+ . Observou-se que a inversão da região p^+ para n ocorreu para a temperatura (T_D) de 900 °C e velocidade de esteira (V_E) de 50 cm/min, 100 cm/min e 133 cm/min. A célula solar mais eficiente com região n sobre p^+ foi processada com $T_D = 900$ °C e $V_E = 133$ cm/min, mas a eficiência ficou abaixo da obtida com a estrutura padrão p^+nn^+ porque a célula apresentou baixa resistência em paralelo devido a correntes de fuga na região n depositada sobre o emissor p^+ .

Palavras-chave: Células solares de silício tipo n , Junção flutuante, Passivação de superfícies.

1. INTRODUÇÃO

As células solares industriais produzidas atualmente são, na grande maioria, de silício cristalino tipo p (dopadas com boro), de estrutura n^+pp^+ (face frontal com fósforo e a posterior com alumínio). Esse padrão foi estabelecido a partir dos anos 60, devido à maior resistência à radiação existente no espaço das lâminas tipo p em relação às lâminas tipo n . Porém, pesquisas tem sido desenvolvidas para a fabricação de células solares em lâminas de silício tipo n , dopadas com fósforo, apontando que estas podem ser mais eficientes e apresentar algumas vantagens frente às de tipo p (Singh et al., 2011).

As células solares do tipo n possuem maiores valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários comparadas às do tipo p e com isso tem potencial de produzir células solares mais eficientes, bem como possuem uma maior tolerância a impurezas possíveis de serem introduzidas no processamento a altas temperaturas. Além disso, têm como vantagem, a ausência de degradação induzida pela radiação solar, devido à ausência de pares boro-oxigênio (Richter et al., 2011). Nos últimos anos vários trabalhos publicados demonstraram que a dopagem com boro em todo o substrato pode produzir problemas de degradação das características elétricas das células solares de uso terrestre, principalmente para lâminas normalmente usadas na indústria, que possuem resistividade de 1 ohm.cm (Saitoh et al., 1999 e Sopori et al., 2012). Porém, a utilização de lâminas de silício tipo n requer adaptações no processo de fabricação básico de células solares e também necessita de maiores pesquisas envolvendo a otimização dessa estrutura a fim de obter maior eficiência.

Na tecnologia atual de fabricação de células solares n^+pp^+ , o nitreto de silício depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) é usado como filme antirreflexo (AR) e para passivar as superfícies n^+ . O nitreto de silício é depositado em alto vácuo e baixa temperatura e é obtido da reação de SiH_4 e NH_3 . Embora a densidade de estados de superfície (relativa a defeitos em superfície) seja da ordem de 10 vezes maior que a presente em filmes de SiO_2 crescidos termicamente a alta temperatura, os filmes de SiN_x apresentam ótima passivação de superfície n^+ porque há um efeito de campo elétrico proporcionado pela existência de cargas elétricas positivas no dielétrico. No entanto, o SiN_x não tem as mesmas propriedades na passivação de superfícies tipo p^+ , pois para produzir o efeito de campo são necessárias cargas negativas no filme dielétrico (Aberle, 2000).

Uma alternativa para melhorar a passivação da superfície tipo p^+ é a transformação da mesma em tipo n . Isto pode ser realizado por meio da difusão de fósforo na superfície, resultando no que é conhecido como passivação por junção flutuante. A junção flutuante é uma junção não contatada, que se comporta como uma junção iluminada em condições de circuito aberto. Quando iluminada, a região p^+ injeta elétrons (portadores minoritários) para a camada n que é polarizada para atingir o equilíbrio. Assim, os elétrons são reinjetados para a região p^+ evitando que eles se recombinem na superfície e resultando em uma redução da velocidade de recombinação em superfície (Moehlecke et al., 1998 e Cañizo, 2000).

O conceito de junção flutuante foi inicialmente utilizado para passivar a face posterior das células solares fabricadas em lâminas de tipo p. Luque et al. (1978) e Ghanan (1991) propuseram e analisaram dispositivos com contatos posteriores sobre a base tipo p e regiões n ou n⁺ (muito dopadas) isoladas entre as regiões de tipo p. Concluiu-se que a junção flutuante é uma forma eficiente de reduzir a velocidade de recombinação na face posterior. Altermatt et al. (1996) experimentaram melhorar a passivação posterior das células com estrutura tipo PERL (*passivated emitter, rear locally diffused*), fabricadas em laboratório, por meio da adição de uma junção flutuante, difundindo uma camada n adicional na superfície posterior, entre os contatos. Eles denominaram esse tipo de célula como PERF (*passivated emitter, rear floating p-n junction*). Os resultados das simulações indicaram que a passivação da superfície posterior ótima pode ser obtida se a junção flutuante da célula PERF for levemente dopada, resultando em uma resistência de folha de 5000 Ω/□. Assim, as perdas devido às correntes de fuga entre a junção p-n e os contatos de metal da superfície posterior são reduzidas. Além disso, a superfície posterior da célula PERF deve ser passivada com um filme com uma maior densidade de carga positiva do que existe em óxidos termicamente crescidos (Altermatt et al., 1996). Nas células bifaciais de contatos enterrados DSBCB (*double-sided buried-contact bifacial*) a junção flutuante foi implantada na face posterior, entre as trilhas metálicas enterradas (Honsberg et al., 1996 e Ghazati et al., 1998). Os problemas de fugas nos contatos posteriores foram também relatados. Honsberg et al. (1997) demonstraram por meio de resultados experimentais e de simulação que a presença da resistência em paralelo na parte posterior provoca uma dependência entre o nível de dopagem da superfície (junção flutuante) e a velocidade de recombinação em superfície. Os resultados obtidos mostraram que a resistência em paralelo posterior é um efeito localizado que pode ser eliminado ou minimizado, desde que se altere o processamento e se utilize uma junção flutuante com alta resistência de folha. McIntosh e Honsberg (2000) e MacIntosh et al. (1999) inclusive desenvolveram uma técnica para determinar a resistência em paralelo em uma junção flutuante a partir da curva corrente-tensão da célula solar no escuro. Essa técnica de caracterização não necessitava de contato elétrico na junção flutuante, sendo aplicável a todas as células solares passivadas com junção flutuante, desde que a curva I-V (corrente elétrica – tensão elétrica) não sofra grandes distorções por resistência em série. Cañizo (2000) experimentou passivar a superfície posterior de células n⁺p com junção flutuante, por meio da difusão de uma camada de fósforo sobre essa superfície. Ele observou que, na prática, ocorrem perdas associadas à resistência em paralelo gerada entre a camada n e os contatos elétricos posteriores.

Moehlecke (1996) implementou a junção flutuante na face frontal para passivação de superfícies tipo p⁺ de células solares p⁺nn⁺. A região n foi obtida por meio da difusão do fósforo impregnado nas paredes do tubo de quartzo normalmente usado para difusões de fósforo, formando assim uma região n sobre a região p⁺ previamente obtida. A resistência de folha da camada n foi da ordem de 300 Ω/□ sobre uma superfície não dopada previamente com boro. Este valor é muito maior quando a região n está sobre uma p⁺, pois a espessura da camada n diminui consideravelmente. Esta medida não foi realizada porque é bastante difícil de serem medidas resistências de folhas elevadas com as técnicas usuais com o equipamento de “quatro pontas”. Foram fabricadas células solares de 4 cm², com malha metálica frontal definida por fotolitografia e formada por Al/Ti/Pd/Ag depositados por evaporação em alto vácuo. Durante o processo térmico de *annealing* a 450 °C, realizado após a deposição do filme antirreflexo, o filme de Al perfurava a região n e contactava a região p⁺ pelo efeito Kirkendall (Ghandi, 1983). Como o alumínio forma bom contato elétrico com regiões p⁺ e contatos retificadores com regiões n de baixa concentração de átomos, se a região n tem alta resistência de folha, a região entre as trilhas permanecerá “flutuando” entre os contatos. Foram comparadas duas estruturas diferentes: a convencional, p⁺nn⁺, com passivação baseada em SiO₂, e a (n)p⁺nn⁺, com passivação frontal por junção flutuante. A partir de resultados experimentais e de simulação, constatou-se que o uso da junção flutuante reduziu a velocidade de recombinação em superfície de 55000 cm/s para 5000 cm/s. As células de estrutura (n)p⁺nn⁺ apresentaram eficiência 2% (absolutos) maior que as células solares com a estrutura convencional p⁺nn⁺ (Moehlecke, 1996 e Moehlecke et al., 1998).

A fim de investigar a junção flutuante frontal, Benick et al. (2008), fabricaram células solares p⁺nn⁺ de 4 cm² com lâminas de silício monocristalino FZ (*float zone*), com a orientação <100>, tipo n, resistividade de 1 Ω.cm e espessura de 250 μm. Na face posterior produziu-se uma região de BSF (*back surface field*) localizada, por meio de difusão de fósforo, e a face foi recoberta com uma camada de 100 nm de SiO₂ crescido termicamente e uma camada de alumínio de 2 μm de espessura. O emissor foi obtido por difusão de boro a partir de BBr₃ a 890 °C, seguido por uma oxidação a 1050 °C. A barreira de óxido para evitar a difusão de fósforo na superfície frontal onde seria depositada a malha metálica, isolando a junção flutuante desta malha, foi implementada por fotolitografia. A superfície frontal foi passivada com uma camada de SiO₂ com 10 nm de espessura, seguida da deposição de 60 nm de filme antirreflexo. Os autores observaram que a aplicação de uma difusão de fósforo rasa e isolada pode inverter a superfície de p⁺ para n⁺. Porém, para minimizar a geração de correntes de fuga em paralelo, a espessura da camada de fósforo deve ser mantida tão fina quanto possível. Aplicando a junção flutuante, foram produzidas células solares com eficiência 1,2 % (absolutos) maior que as células de estrutura similar sem a junção flutuante n. A tensão de circuito aberto das células foi 41 mV superior, demonstrando claramente o efeito benéfico da junção flutuante.

O objetivo desse trabalho foi analisar a implementação de regiões tipo n sobre a superfície frontal de células solares p⁺nn⁺ industriais, metalizadas por serigrafia, a fim de reduzir a recombinação na superfície do emissor p⁺. A região n formada sobre a p⁺ foi obtida por deposição de dopante por *spin-on* e difusão em forno de esteira, sob diferentes velocidades de esteira e temperaturas de processamento. Perfis de concentração de átomos de boro e fósforo foram medidos bem como a resistência de folha das regiões dopadas. Células solares metalizadas por serigrafia foram fabricadas e caracterizadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção da junção flutuante

No processo de fabricação de células solares p^+nn^+ desenvolvido no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar, NT-Solar (Zanesco e Moehlecke, 2011 e Zanesco et al., 2012), a região p^+ é obtida pela deposição por *spin-on* de dopante líquido e difusão a 1000 °C por 20 min. A concentração em superfície (C_s) é de aproximadamente $1,7 \times 10^{19}$ átomos/cm³ e a concentração máxima é de $2,7 \times 10^{19}$ cm⁻³, obtida na profundidade $x = 0,16$ μm. Para inverter a região p^+ para o próximo da superfície e formar a junção flutuante, deve ser realizada uma difusão de fósforo sobre a de boro e que produza uma concentração maior que esta. Então, primeiramente, foram realizados experimentos para analisar a formação da junção flutuante com o uso de dopante depositado por *spin-on* e difundido em forno de esteira. Realizou-se uma série de testes com diferentes dopantes para verificar a formação da junção, para posterior fabricação de células solares.

Depositaram-se sobre lâminas de silício monocristalino Cz (Czochralski), tipo p, texturadas e previamente limpas com solução RCA (Kern, 1998), soluções alcoólicas com fósforo, nas concentrações de 1 %, 4 %, 8 % e 10,5 %, da empresa Filmtronics, com denominação comercial de P505, P507, P508 e P509, respectivamente. Essas soluções têm concentrações de fósforo de 0,45, 5, 14,5 e 20 x 10²⁰ átomos/cm³, respectivamente. A solução P509 é normalmente usada no NT-Solar para fabricação de células solares e há vários trabalhos anteriores de outros centros de pesquisa que usaram as outras soluções citadas, principalmente na fabricação de dispositivos por processos térmicos rápidos (Mathiot et al., 1998 e Posthuma, 2006). Enquanto que para a solução P509 há autores que comentam o aparecimento de defeitos superficiais quando os processos térmicos são realizados a temperaturas acima de 700 °C (Posthuma, 2006), o mesmo não foi relatado para as soluções com menor concentração.

Para depositar o filme com o dopante, sobre a lâmina de silício, foi usada a técnica de *spin-on* com o equipamento denominado *spinner*. Depositou-se o líquido que contém o dopante no centro da lâmina de silício e rapidamente colocou-se a mesma em alta rotação e assim o líquido formou uma película homogênea sobre a superfície. A seguir, a lâmina foi colocada na estufa para a evaporação dos solventes.

Após a deposição do dopante, as lâminas foram introduzidas em um forno de esteira com três zonas de aquecimento. A velocidade da esteira (V_E) pode ser variada de 33 cm/min a 330 cm/min e o forno pode operar em temperaturas de até 1000 °C. Os parâmetros de velocidade e temperatura devem ser ajustados experimentalmente e nem todas as combinações são possíveis para obter um processo estável. O aquecimento é produzido por lâmpadas de tungstênio com gases halogêneos, emitindo na faixa da radiação visível e infravermelha. A temperatura no interior das zonas é medida com termopares e um sistema de controle de potência regula a temperatura nas mesmas. O ar comprimido usado nos processos térmicos é filtrado após a produção e no ponto de uso.

A Tab. 1 resume os processos realizados, sendo que os processos 7 e 10 não foram apresentados pois são idênticos ao 6 e 9, respectivamente, que foram usados para fabricar células solares.

Na difusão de fósforo é formada, sobre a superfície da lâmina de silício, uma camada de silicatos de fósforo que deve ser eliminada na sequência do processo, pois essa camada cria uma zona de alta recombinação e ao mesmo tempo dificulta o estabelecimento do contato metal-semicondutor durante o processo de queima das pastas metálicas de serigrafia. Os silicatos de fósforo foram extraídos com HF e as lâminas foram limpas com água deionizada e com uma solução de RCA. Em seguida foram novamente limpas com água deionizada (H_2O_{DI}) e logo secadas com N_2 .

No processo de fabricação de células solares, após a limpeza RCA é depositado um filme antirreflexo na face frontal e se realiza a metalização que consiste da deposição das pastas metálicas, secagem a 150 °C – 300 °C e queima das pastas. Este último processo é realizado a temperaturas de queima (T_Q) da ordem de 800 °C a 900 °C. No NT-Solar, para células p^+nn^+ e com as pastas de Ag/Al para a face p^+ e pasta de Ag para face n^+ , os parâmetros ótimos para queima das pastas são: $T_Q = 840$ °C, $V_E = 240$ cm/min (Zanesco e Moehlecke, 2011). Então, as lâminas que passaram pela deposição e difusão de fósforo também foram submetidas ao processo térmico de queima de pastas a fim de ser mantida a mesma sequência de passos térmicos da fabricação de células solares. Foram utilizadas as condições de temperatura e velocidade de esteira anteriormente citadas.

As regiões n foram caracterizadas pela medida da resistência de folha (R_{\square}) pela técnica de “quatro pontas” (Ghandi, 1983), medição de perfil de impurezas pela técnica ECV (*electrochemical capacitance-voltage profiling*) (Peiner et al., 1995 e CVP21, 2011) e quando formadas sobre regiões p^+ , foi determinado se houve inversão de tipo de dopagem (de p para n) pela técnica da “ponta quente” (Ghandi, 1983).

2.2 Fabricação de células solares

A Fig. 1 apresenta um esquema do processo básico para fabricação de células solares p^+nn^+ , onde foram introduzidas as etapas 9 e 10 para formação da região (n) flutuante. Deste modo, obtém-se a estrutura $(n)p^+nn^+$.

Primeiramente, realizou-se a texturação das lâminas de silício, que se caracteriza pela formação de micropirâmides mediante ataque anisotrópico baseado em uma solução de hidróxido de potássio e álcool isopropílico. Após, as lâminas de silício texturadas passaram por passos de limpeza e a deposição dos dopantes.

Para formar a região frontal p^+ , primeiro se depositou sobre a lâmina de silício, por *spin-on*, uma solução alcoólica com alta concentração de boro. Para a difusão da região p^+ , as lâminas passaram por um processo térmico a alta

temperatura em forno de tubo de quartzo, quando os átomos de boro difundiram-se nas lâminas de silício. Ao mesmo tempo, uma camada de SiO₂ foi crescida em ambas as faces.

Tabela 1. Características dos processos utilizados para difusão de fósforo em lâminas de Si-Cz tipo p em forno de esteira, para futura formação de junção flutuante.

Proc.	Dopante	V _E (cm/min)	Temperatura de difusão T _D (°C)			Nº de Passagens	Tempo em zonas aquecidas	
			Zona 1	Zona 2	Zona 3		(min)	(s)
1	P505	220	600	600	600	1	0,35	21
	P507							
	P508							
	P509							
2	P508	50	700	700	700	1	1,52	91
		220					0,35	21
3	P508	50	700	700	700	1	1,52	91
			750	750	750			
4	P508	50	750	750	750	2	3,04	183
5	P508	50	750	750	750	3	9,12	547
	P509							
6	P508	50	800	800	800	1	1,52	91
						2	3,04	183
8	P508	50	820	820	820	2	3,04	183
	P509							
9	P508	50	850	850	850	2	3,04	183
	P509							
11	P508	50	900	900	900	2	3,04	183
12	P508	50	900	900	900	1	1,52	91
		100					0,76	45,7
		133					0,57	34,2

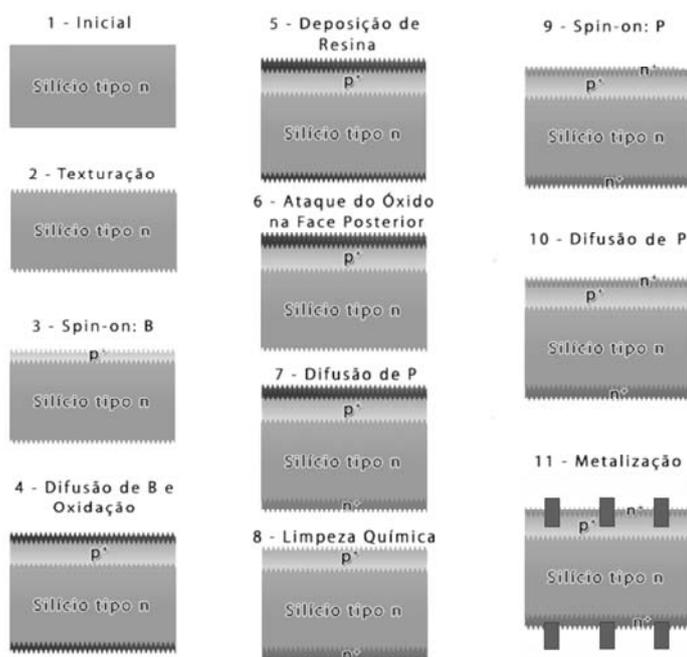


Figura 1 - Processo para a fabricação de células solares com a estrutura (n)p⁺nn⁺.

No passo seguinte, depositou-se resina na face frontal, dopada com boro, e se extraiu o dióxido de silício na outra face, para posterior formação da região n⁺ na face em que o óxido foi retirado. A extração da camada de SiO₂ foi realizada com ácido fluorídrico tamponado.

A região posterior n^+ foi formada pela difusão de fósforo. As lâminas de silício foram colocadas em um forno convencional com tubo de quartzo, com taxas de aquecimento e resfriamento controladas, usando o $POCl_3$ como fonte de dopante. Após, foram realizadas limpezas químicas com HF para a retirada do óxido de proteção remanescente na face frontal e o silicato de fósforo na face posterior.

A região frontal tipo n, isto é, a junção flutuante, foi obtida mediante a deposição uniforme, por *spin-on*, de líquidos dopantes com diferentes concentrações de fósforo sobre a superfície das lâminas e a posterior difusão em forno de esteira. Após, extraiu-se o silicato de fósforo com HF e realizou uma limpeza RCA. Depositou-se, por evaporação em alto vácuo, um filme antirreflexo de TiO_2 com espessura de 95 nm (Ly et al., 2012).

A metalização por serigrafia da célula solar consistiu na implementação de contatos elétricos por meio de uma malha metálica depositada sobre ambas as faces do dispositivo. Na face frontal dopada com boro utilizou-se uma pasta de Ag/Al e na face dopada com fósforo se usou uma pasta de prata.

A última etapa do processo de fabricação de células solares foi o corte das lâminas de silício nas dimensões requeridas ($4,18 \text{ cm}^2$) bem como o isolamento das regiões dopadas, evitando-se possíveis regiões de curto-circuito. Realizou-se o procedimento de eliminação das bordas mediante um ataque com radiação laser, sendo que o resultado foi a marcação profunda das lâminas conforme a trajetória do feixe laser e, assim, o favorecimento do processo de clivagem manual ou corte das lâminas de silício.

Em cada lâmina de silício foram fabricadas 9 células solares de $4,18 \text{ cm}^2$, com malha metálica de 8 trilhas com $100 \mu\text{m}$ de largura. Optou-se por fabricar células solares de pequena área para permitir a verificação de possíveis problemas de uniformidade do processo de formação da junção flutuante.

Foram fabricadas células solares com os processos 6 ($T_D = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), 9 ($850 \text{ }^\circ\text{C}$), 11 e 12 (ambos a $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Também foram fabricadas células sem a junção flutuante para comparar os resultados e observar os possíveis problemas e/ou melhoras nas características elétricas dos dispositivos com junção flutuante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Perfis de impurezas

Nos processos 1, 2, 3 e 4, não se conseguiu medir a resistência de folha nem o perfil de fósforo em lâminas de silício, texturadas e polidas, tipo p, indicando que os valores de resistência de folha eram elevados e a dopagem era muito pequena, ao ponto do equipamento ECV não conseguir medir a concentração de dopantes.

A Fig. 2a apresenta o perfil de fósforo obtido no processo 5, realizado a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, onde se observa a baixa dopagem obtida na difusão de fósforo. Cabe destacar que os perfis de boro e de fósforo foram medidos em lâminas diferentes, com somente um tipo de dopante. A resistência de folha foi medida obtendo-se $362 \Omega/\square$ e $340 \Omega/\square$, para difusões com P508 e P509, respectivamente. Com o uso do sistema de “ponta quente”, verificou-se que ao deslocar a ponta quente sobre a superfície a corrente sofria variações de sentido, indicando uma dopagem não uniforme.

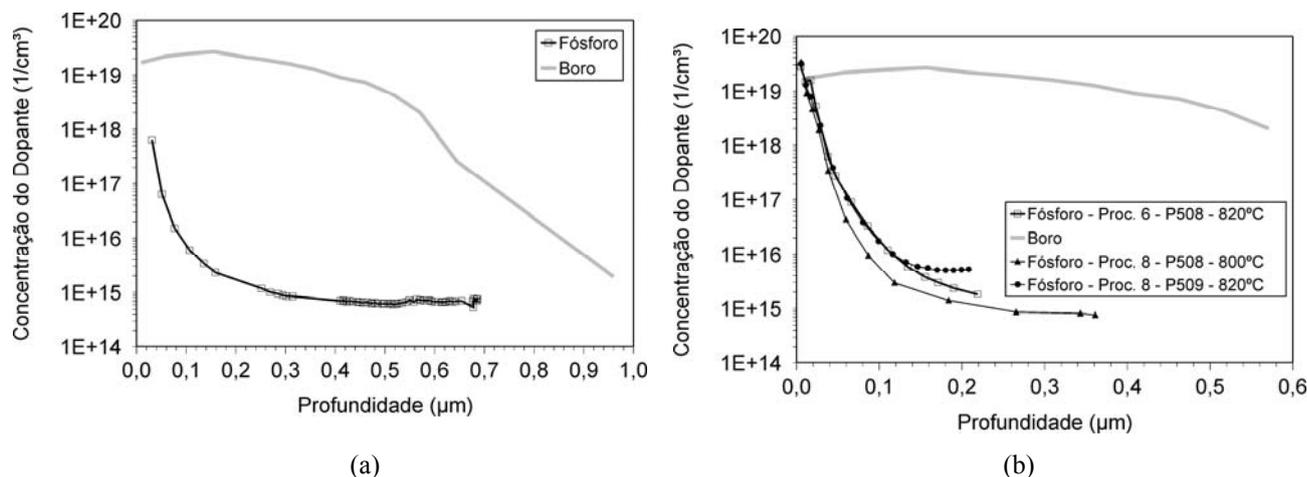


Figura 2 - Perfis de fósforo para: a) Processo 5, realizado a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, com $V_E = 50 \text{ cm/min}$ e b) Processos 6 e 8, realizados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $820 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, com $V_E = 50 \text{ cm/min}$ e com duas (2x) passagens pelo forno de esteira.

No processo 6, a temperatura de difusão foi aumentada para $800 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se a velocidade da esteira em 50 cm/min . A resistência de folha média medida para as lâminas que passaram duas vezes (2x) pelo mesmo processo térmico foi de $(570 \pm 40) \Omega/\square$, maior que a medida em lâminas do processo 5. O perfil de fósforo para o processo 6, com duas passagens pelo forno de esteira, está representado na Fig. 2b, observando-se que se atingiu a concentração de $3,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de átomos de fósforo próximo da superfície, ainda baixa para produzir inversão de dopagem na superfície. Os resultados do processo 8 também foram colocados na Fig. 2b. Nesse processo, T_D foi igual a $820 \text{ }^\circ\text{C}$ e $V_E = 50 \text{ cm/min}$, com duas passagens. Foram usadas lâminas texturadas e os líquidos dopantes P508 e P509. O perfil obtido foi

levemente mais profundo que o obtido com a temperatura de 800 °C e o uso dos dopantes P508 e P509 resultou em perfis semelhantes.

A Fig. 3a apresenta os perfis de átomos de fósforo obtidos com a deposição de P508 e P509 por *spin-on* e difusão a 850 °C, $V_E = 50$ cm/min, com duas passagens pelo forno de esteira. Constatou-se que a concentração em superfície (C_S) atingiu valores acima de 1×10^{20} cm⁻³, valor necessário para produzir a inversão. A resistência de folha média foi de $(680 \pm 30) \Omega/\square$ para dopagem com a solução P509 e de $(400 \pm 50) \Omega/\square$ para a solução P508.

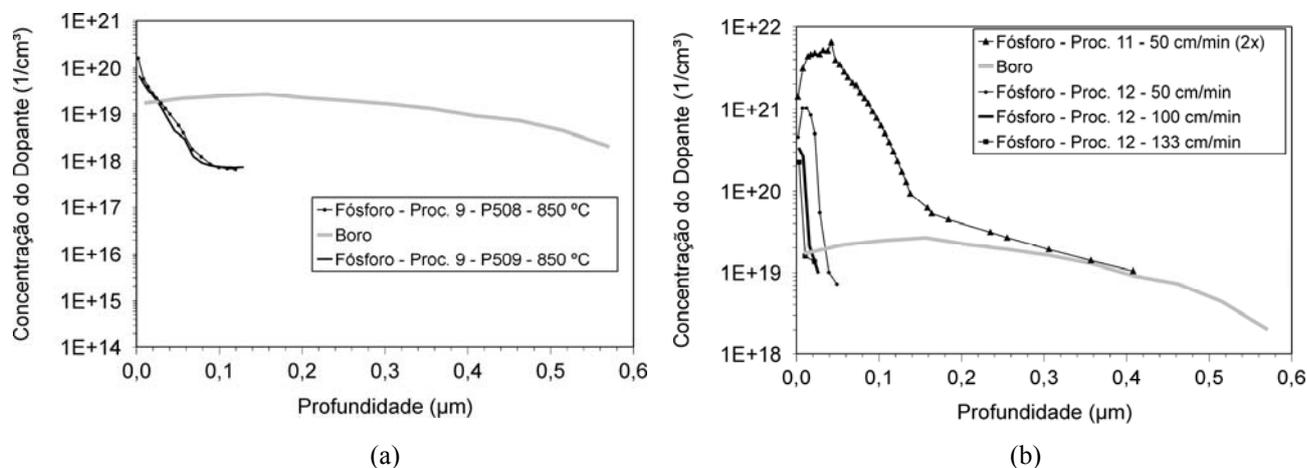


Figura 3 - Perfis de fósforo para: a) Processo 9, realizado a 850 °C, com $V_E = 50$ cm/min e com duas passagens pelo forno de esteira e b) Processos 11 e 12, realizados a 900 °C, com $V_E = 50$ cm/min (uma e duas passagens), $V_E = 100$ cm/min e $V_E = 133$ cm/min, com uma passagem pelo forno. O perfil de átomos de boro foi reproduzido na figura para auxiliar na comparação.

Considerando que no processo 9 havia C_S de fósforo maior que 10^{20} cm⁻³, nos processos seguintes e com maior temperatura, optou-se por medir os perfis de fósforo em lâminas que continham boro previamente difundido. A Fig. 3b apresenta os resultados dos processos 11 e 12, realizados na temperatura de 900 °C e usando P508 com quatro tempos de difusão: $t = 3,04$ min ($V_E = 50$ cm/min, duas passagens no forno de esteira), $t = 1,52$ min ($V_E = 50$ cm/min), $t = 0,76$ min ($V_E = 100$ cm/min) e $t = 0,57$ min ($V_E = 133$ cm/min). Conforme se observa na Fig. 3b, todos os processos produziram concentração de fósforo maior que a concentração de boro e o equipamento ECV apresentou que houve inversão na superfície, pois indicou que o tipo de dopagem na superfície era n.

Para o processo 11, a resistência de folha média da região dopada após a difusão de boro foi de $(51 \pm 3) \Omega/\square$. Depois do processo de difusão de fósforo no forno de esteira, sobre esta face a resistência de folha média foi reduzida para $(13 \pm 2) \Omega/\square$ e com o teste da ponta quente observou-se que houve inversão na superfície de p para n. Cabe comentar que as técnicas da “ponta quente” e de “quatro pontas” podem levar a incertezas elevadas quando há compensação de regiões p e n. Esta incerteza pode explicar a queda observada na resistência de folha.

No processo 12, com $V_E = 50$ cm/min, 100 cm/min e 133 cm/min, as resistências de folha médias na face frontal dopada com fósforo depositado por *spin-on* foram de $(38 \pm 2) \Omega/\square$, $(40 \pm 2) \Omega/\square$ e $(41,8 \pm 1,5) \Omega/\square$, respectivamente. A medida com o teste da “ponta quente” indicou que não houve inversão de tipo de dopagem na superfície. No entanto, a medição do perfil por ECV indicou que havia uma região tipo n⁺ sobre a região p⁺, conforme mostra o diagrama extraído do equipamento e mostrado na Fig. 4.

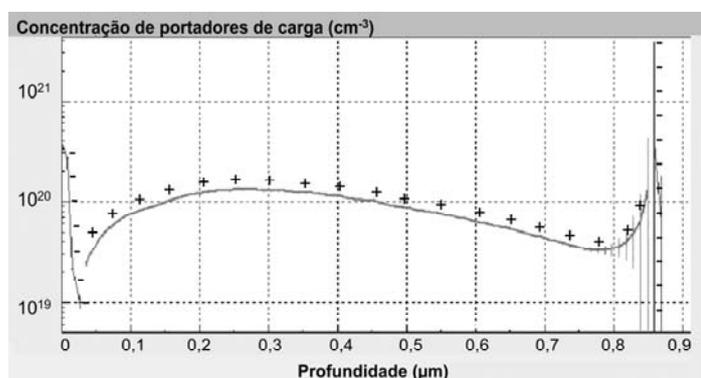


Figura 4 - Perfil e tipo de impureza conforme mostrado no programa de controle do equipamento ECV para o processo 12, para $V_E = 100$ cm/min. A mudança no tipo de símbolo (+ e -) indica a mudança do tipo de portador de carga e deste modo, de dopagem. Positivo = tipo p e negativo = tipo n.

Os experimentos 11 e 12 foram repetidos para análise do perfil usando lâminas polidas e somente realizando a difusão de fósforo a fim de evitar possíveis problemas de determinação de tipo de dopante na medida com ECV. Embora o fabricante coloque que podem ser medidos perfis em lâminas texturadas, podem ocorrer mudanças na área de contato do eletrólito durante as medições, acarretando em erros de medições (CVP21, 2011). No teste da “ponta quente” os resultados se repetiram e só as lâminas relativas ao processo 11 apresentaram inversão de p^+ para n^+ na superfície. Analisando os perfis de impurezas da Fig. 5, pode-se observar que todos os processos produziram concentração de fósforo maior que a concentração de boro, porém as curvas medidas em lâminas polidas apresentaram que as regiões dopadas tinham menor espessura, o que pode indicar que as medidas realizadas em lâminas texturadas tiveram algum erro devido à área de medição. A resistência de folha média da região n^+ para cada processo foi de $(118 \pm 25) \Omega/\square$, $(146 \pm 34) \Omega/\square$, $(334 \pm 74) \Omega/\square$ e $(327 \pm 115) \Omega/\square$, para temperatura de 900°C e duas passagens no forno com $V_E = 50 \text{ cm/min}$, uma passagem com $V_E = 50 \text{ cm/min}$, uma passagem com $V_E = 100 \text{ cm/min}$ e uma passagem com $V_E = 133 \text{ cm/min}$, respectivamente.

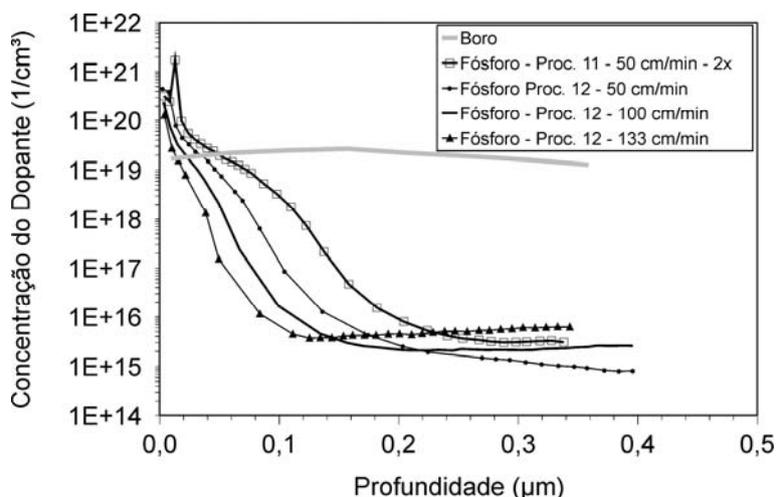


Figura 5 - Perfis de fósforo relativos aos processos 11 e 12. Foram usadas lâminas polidas e sem emissor dopado com boro (sem região p^+). A linha cinza relativa à concentração de boro foi colocada na figura para auxiliar na análise.

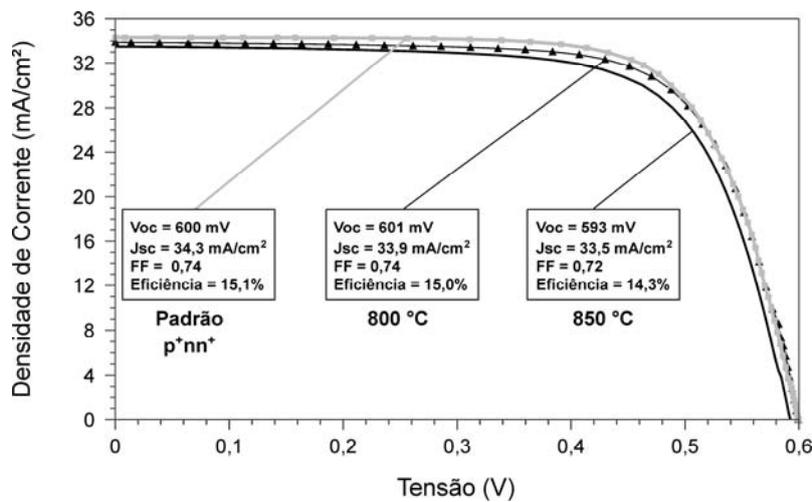
3.2 Características elétricas das células solares

A Tab. 2 apresenta as características elétricas médias das células solares. A Fig. 6 apresenta as curvas J-V (densidade de corrente elétrica - tensão elétrica) dos dispositivos produzidos. Observa-se que para a $T_D = 800^\circ\text{C}$, as células solares mostraram uma leve queda nas características elétricas. Ao aumentar a temperatura do processo de difusão, o fator de forma e a tensão de circuito aberto sofrem uma severa diminuição e, como se pode ver na Fig. 6b, queda proporcionada por uma baixa resistência em paralelo.

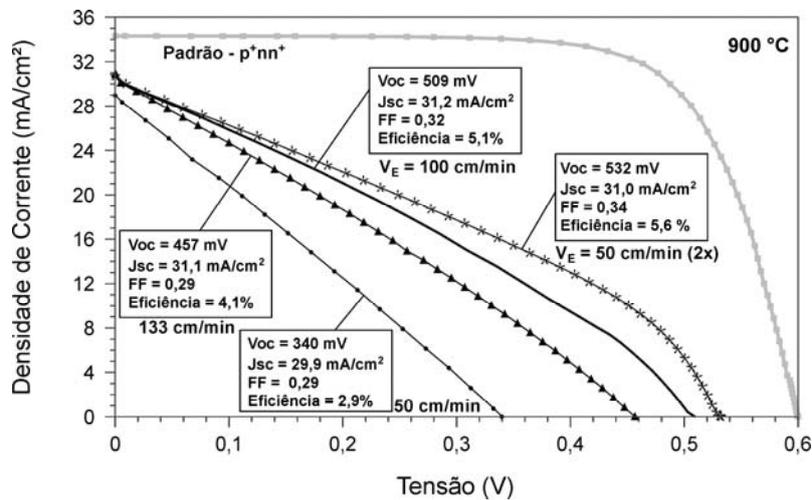
Tabela 2. Características elétricas médias de células solares com difusão de fósforo em forno de esteira para produzir a junção flutuante sobre a superfície p^+ dopada com boro. V_{OC} → tensão de circuito aberto, J_{SC} → densidade de corrente de curto-circuito, FF → fator de forma e η → eficiência.

Processo	Nº de Células	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
p^+nn^+ , sem junção flutuante	35	598 ± 3	$33,8 \pm 2,4$	$0,70 \pm 0,04$	$14,2 \pm 1,2$
Proc. 6, $T_D = 800^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (2x)	27	596 ± 3	$33,6 \pm 0,2$	$0,70 \pm 0,03$	$14,0 \pm 0,8$
Proc. 9, $T_D = 850^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (2x)	26	587 ± 7	$33,5 \pm 0,2$	$0,64 \pm 0,07$	$12,6 \pm 1,5$
Proc. 11, $T_D = 900^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (2x)	15	460 ± 140	$30,2 \pm 1,8$	$0,35 \pm 0,09$	$5,1 \pm 2,5$
Proc. 12, $T_D = 900^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$	08	314 ± 51	$28,3 \pm 2,3$	$0,255 \pm 0,003$	$2,3 \pm 0,4$
Proc. 12, $T_D = 900^\circ\text{C}$, $V_E = 100 \text{ cm/min}$	09	477 ± 51	$30,9 \pm 0,6$	$0,290 \pm 0,018$	$4,3 \pm 0,7$
Proc. 12, $T_D = 900^\circ\text{C}$, $V_E = 133 \text{ cm/min}$	04	441 ± 17	$30,7 \pm 0,7$	$0,275 \pm 0,012$	$3,7 \pm 0,3$

Na Tab. 3 estão apresentados os resultados de simulações de células solares com o programa computacional PC1D (Basore e Clugston, 1997) e com a difusão de fósforo sobre a região p^+ . Para simular essas células, criou-se no programa PC1D uma segunda difusão na face frontal, tendo-se então uma região n^+ com concentração em superfície de átomos de fósforo de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, resistência de folha e profundidade de junção (x_j) segundo os perfis apresentados na Fig. 5, para temperatura de difusão de $900 \text{ }^\circ\text{C}$: $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (2x), $x_j = 0,05 \text{ } \mu\text{m}$, $R_{\square} = 336 \text{ } \Omega/\square$ (valores de x_j e R_{\square} obtidos no PC1D); $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (1x), $x_j = 0,04 \text{ } \mu\text{m}$, $R_{\square} = 439 \text{ } \Omega/\square$; $V_E = 100 \text{ cm/min}$ (1x), $x_j = 0,03 \text{ } \mu\text{m}$, $R_{\square} = 655 \text{ } \Omega/\square$; $V_E = 133 \text{ cm/min}$ (1x), $x_j = 0,02 \text{ } \mu\text{m}$, $R_{\square} = 1009 \text{ } \Omega/\square$. Considerou-se que a velocidade de recombinação em superfície (S_f) seria correspondente a uma concentração de fósforo em superfície da ordem de 10^{20} cm^{-3} , ou seja, S_f da ordem de 10^4 cm/s (Cuevas et al., 1994). O contato frontal foi estabelecido a $0,1 \text{ } \mu\text{m}$ da superfície, considerando que o mesmo perfura a região n. O programa PC1D somente simula o dispositivo em uma dimensão e efeitos bidimensionais são simulados pela introdução de componentes em série e/ou paralelo. Para simular a redução nas características elétricas das células solares, considerou-se uma resistência em paralelo, caracterizada por uma condutância específica, g^* , em S/cm^2 .



(a)



(b)

Figura 6 - Curvas J-V de células solares produzidas com a estrutura p^+nn^+ (processo padrão) e com difusão de fósforo para produção de junção flutuante em forno de esteira com: a) $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (duas passagens pelo forno) e $T_D = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_D = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ e b) $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (uma e duas passagens), 100 cm/min e 133 cm/min e $T_D = 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da Tab. 3 concluiu-se que a condutância em paralelo varia de 25 mS/cm^2 a 69 mS/cm^2 , valores extremamente elevados, pois em células p^+nn^+ de alta eficiência este valor é da ordem de $0,07 \text{ mS/cm}^2$ (Moehlecke, 1996). Deste modo, em todas as células em que houve uma difusão de fósforo sobre a região previamente dopada com boro, há fugas de corrente elétrica que reduzem sua eficiência. Conforme relatado por outros autores (Moehlecke, 1996 e Honsberg et al., 1996) estas fugas advêm do contato entre o metal e a região n.

Mediante simulação da estrutura $(n)p^+nn^+$ com o programa PC1D, analisou-se que melhorias devem ser introduzidas a fim de se obter o efeito de redução da recombinação na face frontal de células p^+nn^+ pela realização de uma difusão de fósforo sobre a região p^+ . Primeiro, deve-se eliminar a resistência em paralelo isolando as trilhas metálicas da região n frontal, reduzindo-se a dopagem na região n ou isolando mediante o uso de feixe laser, por exemplo. Neste caso, com uma concentração de fósforo em superfície com $C_s = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,06 \text{ } \mu\text{m}$ e $R_{\square} = 1100 \text{ } \Omega/\square$ e considerando $S_F = 1000 \text{ cm/s}$ (valor atingível para superfícies tipo n , com C_s próximo de 10^{19} cm^{-3} e passivadas com SiO_2), os parâmetros elétricos da célula seriam: $V_{OC} = 603 \text{ mV}$, $J_{SC} = 34,9 \text{ mA/cm}^2$, $\eta = 15,4 \%$. Neste caso, a introdução da região n^+ sobre a p^+ produz um aumento de $0,6 \text{ mA/cm}^2$ na J_{SC} , em relação a célula padrão, sendo este o parâmetro mais afetado positivamente.

Tabela 3. Características elétricas de células solares processadas e valores obtidos mediante simulação com o programa computacional PC1D.

Processo	Resultado	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Padrão p^+nn^+	Experimental	600	34,3	0,74	15,1
	Simulado, $g^* = 0$	600	34,3	0,74	15,1
Proc. 11, $T_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$ (2x)	Experimental	532	31,0	0,34	5,6
	Simulado, $g^* = 50 \text{ mS/cm}^2$	533	30,5	0,30	4,9
Proc. 12, $T_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V_E = 50 \text{ cm/min}$	Experimental	462	30,0	0,27	3,7
	Simulado, $g^* = 69 \text{ mS/cm}^2$	463	29,9	0,25	3,5
Proc. 12, $T_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V_E = 100 \text{ cm/min}$	Experimental	547	32,4	0,41	7,3
	Simulado, $g^* = 40 \text{ mS/cm}^2$	552	30,8	0,36	6,2
Proc. 12, $T_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V_E = 133 \text{ cm/min}$	Experimental	573	33,4	0,51	9,6
	Simulado, $g^* = 25 \text{ mS/cm}^2$	573	30,5	0,54	9,4

4. CONCLUSÕES

A implementação de junção flutuante em células solares industriais foi analisada. Para produzir a região tipo n flutuante, foram testados líquidos dopantes com diferentes concentrações de fósforo e foram estabelecidas diferentes condições de temperatura de difusão e de velocidade de esteira. Usando-se o líquido dopante P508 da empresa Filmtronics, constatou-se pela técnica da “ponta quente” que para ocorrer inversão da superfície p^+ dopada com boro (com $C_s = 1,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,16 \text{ } \mu\text{m}$) para n pela difusão de fósforo em células p^+nn^+ é necessário uma temperatura de difusão de $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ e velocidade de esteira de 50 cm/min , com duas passagens pelo forno, totalizando um tempo de processamento de $3,04 \text{ min}$. No entanto, as medidas de perfis realizadas indicaram que processos na mesma temperatura e $V_E = 50 \text{ cm/min}$, 100 cm/min e 133 cm/min , também poderiam produzir uma inversão da superfície de p^+ para n .

Após fabricar células solares p^+nn^+ com diferentes processos de difusão em forno de esteira para a formação de junção flutuante, pode-se concluir que para todos os processos ocorreu uma piora nos parâmetros elétricos, principalmente no FF, quando comparados com os de células produzidas pelo processo padrão. A melhor célula solar fabricada com região n sobre p^+ foi processada com $T_D = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $V_E = 133 \text{ cm/min}$ e apresentou as seguintes características elétricas: $V_{OC} = 573 \text{ mV}$, $J_{SC} = 33,4 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,51$ e $\eta = 9,6 \%$. Uma baixa resistência em paralelo foi o que diminuiu as características elétricas das células solares p^+nn^+ , que atingiram as seguintes características elétricas: $V_{OC} = 600 \text{ mV}$, $J_{SC} = 34,3 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,74$ e $\eta = 15,1 \%$.

Mediante simulações unidimensionais da estrutura $(n)p^+nn^+$ se confirmou que as células solares produzidas apresentaram baixa resistência em paralelo devido às correntes de fuga na região n depositada sobre o emissor. Foram observadas condutâncias em paralelo da ordem de 25 a 69 mS/cm^2 , de três ordens de magnitude acima da de células solares p^+nn^+ típicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e FINEP, por meio do projeto “Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n ” (FINEP 01.10.0020.02, ref. 2109/09 e CNPq 563581/2010-7) e CEEE-D por meio do projeto “Células Solares Bifaciais em Substratos Finos e com Região p^+ Localizada”, contrato PUCRS-CEEE-D 9942397. Os autores também agradecem a equipe do NT-Solar/PUCRS pelo apoio na fabricação das células solares.

REFERÊNCIAS

- Altermatt, P.P., Heiser, G., Dai, X., Jürgens, J., Aberle, A.G., Robinson, S.J., Young, T., Wenham, S.R., Green, M.A., 1996. Rear surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by a floating junction. *Journal Applied Physics*, vol. 80, n. 6, pp. 3574-3586.
- Basore, P.A., Clugston, D.A., 1997. PC1D Version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, EUA, pp. 207-210.
- Benick, J., Wittmann, O. S., Schön, J., Glunz, S., 2008. Passivation of boron emitters by local overcompensation with phosphorus. 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valência, pp. 1550-1552.
- Cañizo, C., 2000. *Processos de Extracção de Impurezas Contaminantes y Aplicación a Estructuras de Células Solares*. Madrid. 2000. p. 199. Doctorado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Espanha.
- Cuevas, A.G. Giroult-Matlakowski, G., Basore, P.A., DuBois, C., King, R.R., 1994. Extraction of the surface recombination velocity of the passivated phosphorus-doped silicon emitters. *Conference Record, First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Hawaii, EUA, pp. 1446-1449.
- CVP21, 2011. *Manual of Wafer Profiler CVP21, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling*. 236 p. Disponível em <http://www.wepcontrol.com/cv-profiler/>. Acesso em 28/11/2013.
- Ghandi, S.K., 1983. *VLSI Fabrication Principles. Silicon and Gallium Arsenide*. John Wiley&Sons, New York. 665p.
- Ghannam, M.Y., 1991. A new n⁺pn⁺ structure with back side floating junction for high efficiency silicon solar cells. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, EUA, pp. 284-289.
- Ghozati, SB., Ebong, A.U., Honsberg, C.B., Wenham, S.R., 1998. Improved fill-factor for the double-sided buried-contact bifacial silicon solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 51, pp. 121-128.
- Honsberg, C., Ghozati, S.B., Ebong, A.U., Tang, Y-H., Wenham, S.R., 1996. Elimination of parasitic effects in floating junction rear surface passivation for solar cells. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, EUA, pp. 401-404.
- Honsberg, C., McIntosh, K. R., Boonprakaikaew, G., Ghozati, S., Wenham, S. R., 1997. Characterization and measurement of silicon solar cells with floating junction passivation. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 247-250.
- Kern, W., 1998. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. New Jersey, USA, Noyes Publications, 623p.
- Mathiot, D., Lachiq, A., Slaoui, A., Noël, S., Muller, J.C., Dubois, C., 1998. Phosphorus diffusion from a spin-on doped glass (SOD) source during rapid thermal annealing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.1, pp. 231-236.
- McIntosh, K. R., Honsberg, C.B., 1999. A new technique for characterizing floating junction passivated solar cells from their dark IV curves. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 7, pp. 363-378.
- McIntosh, K. R., Boonprakaikaew, G., Honsberg, C.B., 2000. An experimental technique to measure the shunt resistance across a local region of a floating junction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, pp.353-361.
- Luque, A., Cuevas, A., Eguren, J., 1978. Solar cell behaviour under variable surface recombination velocity and proposal of a novel structure. *Solid-State Electronics*, vol. 21, pp 793-794.
- Ly, M., Zanesco, I., Moehlecke, A., Fagundes, R.S., Cenci, A.S., Lopes, N.F., Gonçalves, V.A., Silva, D.C., 2012. Influência da espessura do filme antirreflexo de TiO₂ nos parâmetros elétricos de células solares com base n. IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES, São Paulo, pp. 1-10.
- Moehlecke, A., 1996. *Conceptos Avanzados de Tecnología para Células Solares con Emisores p⁺ Dopados con Boro*. Tese de Doutorado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Espanha. 202 p
- Moehlecke, A., Cañizo, C., Zanesco, I. Luque, A., 1998. Floating junction passivation of p⁺ emitters. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Viena, Austria, pp.1551-1554.
- Peiner, E., Schlachetzki, A., Kruger, D., 1995. Doping profile analysis in Si by electrochemical capacitance-voltage measurements. *Journal of Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 576-580.
- Posthuma, N., 2006. *Highly Efficient Thin Germanium Bottom Cells for Mechanically Stacked Photovoltaic Devices*. Tese de doutorado. Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Bélgica. 179p.
- Richter, A., Benick, J., Kalio, A., Johannes, S., Horteis, M., Hermle, M., Glunz, S. W., 2011. Towards industrial n-type PERT silicon solar cells: rear passivation and metallization scheme. *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 479-486.
- Saitoh, T., Hashigami, H., Rein, S., Glunz, S., 1999. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 7, pp. 426-436.
- Singh, S., Dross, F. Posthuma, N. E., Mertens, R., 2011. Large area 15.8% n-type mc-Si screen-printed solar cell with screen printed Al-alloyed emitter. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1151-1156.
- Sopori, B., Basnyat, P., Devayajanam, S., Shet, S., Mehta, V., Binns, J., Appel, J., Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2012, Austin, Texas, pp. 1115 – 1120.
- Zanesco, I., Moehlecke, A., 2011. *Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos*. Porto Alegre: PUCRS. 347p (Relatório Final convênio FINEP 1359/08).

Zanesco, 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. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, EUA, pp. 2284-2288.

ANALISYS OF THE IMPLEMENTATION OF FLOATING JUNCTION IN INDUSTRIAL P⁺NN⁺ SOLAR CELLS

Abstract: An alternative to the passivation of p⁺-type surfaces is the implementation of a floating junction, n-type, to reduce the surface recombination. The aim of this work was to implement n-region on the front surface of industrial p⁺nn⁺ solar cells by using a simplified method, producing the (n)p⁺nn⁺ structure. Liquid dopants deposited by spin-on were used and the diffusion thermal process was performed in a belt furnace in order to obtain the floating n-region. Front metal grid based on Ag/Al was deposited by screen-printing and it has to be etch-through the n-region to establish the front contact of the (n)p⁺nn⁺, creating a floating n region between the metal fingers. Diffusion temperature and belt speed were ranged in order to obtain a n-region that inverted the p⁺ emitter surface. The inversion only was confirmed to the diffusion temperature (T_D) of 900 °C and belt speed (V_E) of 50 cm/min, 100 cm/min and 133 cm/min. The most efficient solar cell was fabricated by using a n-type region over p⁺ region processed at $T_D = 900$ °C and $V_E = 133$ cm/min. However, the efficiency remained lower than that obtained with standard p⁺nn⁺ structure because the cell presented low shunt resistance due to the leakage currents in the n region deposited on the p⁺ emitter.

Key Words: n-type silicon solar cells, Floating junction, Surface passivation.