

ANÁLISE DE CÉLULAS SOLARES P^+NN^+ EM SILÍCIO GRAU SOLAR COM EMISSOR OBTIDO POR BBr_3

Sérgio Boscato Garcia – sergio.garcia@puhrs.br

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

Adriano Moehlecke – moehleck@puhrs.br

Izete Zanesco – izete@puhrs.br

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

Resumo. A indústria de células solares baseia-se na fabricação de dispositivos com estrutura n^+pp^+ , com emissor de fósforo e campo retrodifusor de alumínio. Entretanto, estudos têm demonstrado que a exposição à radiação solar pode causar a degradação das características elétricas destes dispositivos, o que não foi observado em células solares fabricadas em silício tipo n. Uma das estruturas possíveis em substratos tipo n é a p^+nn^+ , que é geralmente constituída por um emissor frontal formado pela difusão de boro e campo retrodifusor formado pela difusão de fósforo. Com o objetivo de desenvolver células solares de estrutura p^+nn^+ , processos experimentais de fabricação foram realizados para dispositivos com emissor homogêneo obtido por BBr_3 . Observou-se que as características elétricas das células solares fabricadas em silício grau solar tipo n são altamente afetadas pelo número de passos térmicos de alta temperatura. A eficiência máxima obtida em dispositivos com emissor formado por BBr_3 foi de 12,7 %. Em uma comparação entre dispositivos com emissor p^+ formado por BBr_3 e a partir de PBF20 (solução alcoólica de boro) depositado por spin-on, observou-se que o uso do BBr_3 e a sequência de passos térmicos não são adequados para a fabricação de células solares p^+nn^+ em lâminas de silício grau solar.

Palavras-chave: Células Solares, Emissor de Boro, Processos de Fabricação

1. INTRODUÇÃO

Células solares são dispositivos desenvolvidos para converter a energia solar em energia elétrica. Esta é uma forma direta de aproveitamento da energia solar e o crescente interesse na exploração deste tipo de tecnologia tem favorecido o surgimento de novos materiais, métodos de fabricação e dispositivos com maiores eficiências.

A maior parcela da indústria de módulos fotovoltaicos está baseada na utilização de dispositivos fabricados a partir do silício cristalino. O silício do tipo n, com excesso de elétrons, é previamente dopado com fósforo e apresenta-se como uma alternativa ao uso do silício do tipo p, largamente utilizado pela indústria (Macdonald, 2012). A utilização do silício tipo p na indústria de células solares é um fator historicamente consolidado, o que implica em uma estrutura já formada por equipamentos e consumíveis adequados aos processos de fabricação de dispositivos com estrutura n^+pp^+ . Contudo, dispositivos fabricados com silício tipo p apresentam degradação das características elétricas devido à exposição à radiação solar. Este efeito é atribuído à formação de centros de recombinação efetivos que se originam na presença de complexos de boro-oxigênio, principalmente em lâminas de silício Cz (silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski) com resistividade da ordem de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, normalmente utilizadas pela indústria (Glunz *et al.*, 1998), (Saitoh *et al.*, 2000), (Sopori *et al.*, 2012). A degradação por iluminação em células de silício dopadas com boro foi observada pela primeira vez em 1973 por Fischer e Pschunder e decorre da formação de complexos compostos por um átomo de boro substitucional e um par de átomos de oxigênio intersticial (B_s-O_2), podendo ocorrer tanto por iluminação como pela aplicação de polarização reversa. O tipo de degradação geralmente analisada em módulos fotovoltaicos é a denominada PID (*potential induced degradation*). Esta degradação ocorre quando há fuga de corrente elétrica do material semiconductor para outros elementos do módulo e, de acordo com Yamaguchi e Ohdaira (2017), este fenômeno causa a degradação do fator de forma (FF) e da tensão de circuito aberto (V_{OC}) devido a uma redução da resistência em paralelo nos dispositivos. De acordo com Hara *et al.* (2017), módulos fabricados com células solares produzidas com silício tipo n com estrutura bifacial e junção posterior não apresentaram efeitos de PID.

Células solares fabricadas em lâminas de silício tipo n não são suscetíveis aos efeitos de degradação por exposição à radiação solar e a sua eficiência é potencialmente superior. Outras características em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n na fabricação de células solares são apresentadas na Fig. 1. A justificativa para o desenvolvimento de células solares em substratos do tipo n é a busca pela redução dos custos de produção de células solares e/ou o aumento da eficiência dos dispositivos, o que resultaria na redução do custo da energia produzida.

As empresas *Sanyo* e *SunPower* têm sido, por muitos anos, uma exceção no mercado produzindo células solares e módulos fotovoltaicos utilizando substratos de silício tipo n (Geerligts, Guillevin e Romijn, 2012). Em 2009, as empresas *Yingli Green Energy*, *ECN Solar Energy* e *Amtech Systems* iniciaram um projeto que resultou no

desenvolvimento da célula solar denominada PANDA. A célula PANDA desenvolvida em substrato de silício tipo n obteve eficiências da ordem de 19 % a 20 % (Song *et al.*, 2011). Empresas como a *Suniva* e diversos centros de pesquisa ao redor do mundo vêm desenvolvendo células solares em substratos de silício tipo n. Recentemente, Meier *et al.* (2017) relataram a obtenção de 20,1 % de eficiência em células solares bifaciais fabricadas em silício tipo n com a aplicação de um processo de co-difusão para a formação do emissor de boro e um campo retrodifusor (BSF – *back surface field*) de fósforo. Dentre os principais aspectos estudados, o maior desafio na fabricação de células solares em substratos dopados com fósforo é a passivação do emissor frontal, formado pela difusão de boro.

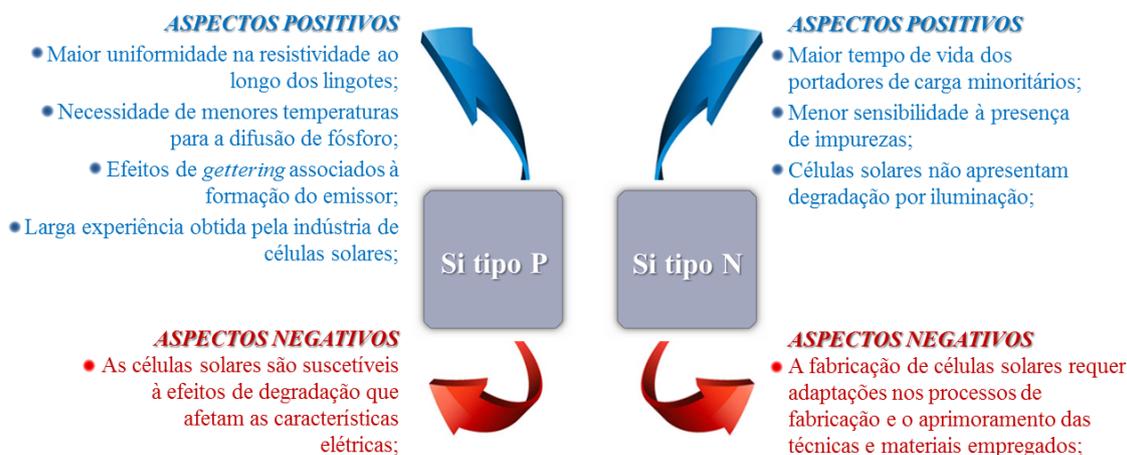


Figura 1- Aspectos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n para a fabricação de células solares.

Os processos industriais de fabricação de células solares estão atualmente baseados na utilização de técnicas de serigrafia para a deposição das malhas metálicas devido à alta produtividade e aos baixos custos envolvidos. Os conceitos de células solares de baixo custo com processos industriais de metalização utilizando silício tipo n baseiam-se nas estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ . A estrutura p^+nn^+ é geralmente constituída por um emissor frontal formado pela difusão de boro e BSF formado pela difusão de fósforo. De acordo com Kopecek *et al.* (2006), a utilização da estrutura p^+nn^+ apresenta vantagens como adequação a materiais de baixa qualidade, em especial substratos de silício de baixa pureza, e a possibilidade de iluminação bifacial ao passo que são dificuldades a passivação da região p^+ e a formação do emissor dopado com boro. Muitas variações destas estruturas têm sido desenvolvidas resultando em eficiências da ordem de 18,5 % a 24,2 % (Cousins *et al.*, 2010), (Glunz *et al.*, 2010), (Kinoshita *et al.*, 2011), (Song *et al.*, 2011), (Geerligts, Guillevin e Romijn, 2012).

Neste artigo é apresentada uma análise comparativa dos resultados obtidos com a fabricação de células solares de estrutura p^+nn^+ produzidas a partir de diferentes processos. Foram utilizadas lâminas de silício monocristalino grau solar tipo n, com espessura da ordem de (200 ± 20) μm , obtidas de lingotes crescidos pelo método Czochralski. De um modo específico, foram desenvolvidos experimentalmente métodos de fabricação com emissor frontal homogêneo formado pela difusão de boro utilizando BBr_3 como fonte de dopante e avaliadas diferentes sequências de processamento e o efeito do processo de oxidação e de recozimento com *forming gas* (95 % de N_2 e 5 % de H_2). As características elétricas dos dispositivos, a eficiência quântica interna e os perfis de concentração de boro foram utilizados na análise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processo de fabricação de células solares

Um processo básico de fabricação de células solares inicia-se com uma etapa de texturação das superfícies das lâminas de silício, de modo a reduzir a sua refletância com a formação de micropirâmides. Após a texturação, etapas de limpeza são realizadas com o uso de soluções de HF, HCl e H_2O_2 . Posteriormente, as lâminas são submetidas a processos de difusão para a formação da junção pn e região de BSF. Com o objetivo de reduzir ainda mais a refletância na face frontal das lâminas, é depositado sobre o emissor um filme antirreflexo (AR) e, posteriormente, a metalização de ambas as faces é feita por serigrafia. Por último, realiza-se o ataque das bordas em um equipamento de corte a laser.

Para a formação de uma estrutura p^+nn^+ é necessária a difusão de um elemento dopante que produza um excesso de lacunas, formando o emissor, e a difusão de um elemento dopante que produza um excesso de elétrons na face posterior, formando o campo retrodifusor. Os elementos dopantes mais utilizados pela indústria de células solares p^+nn^+ são o fósforo e o boro, respectivamente para a formação de regiões n^+ e p^+ . Existem diferentes formas de comercialização destes elementos químicos, e cada qual é adequada aos métodos específicos de deposição. Dentre as fontes líquidas de dopante mais utilizadas estão o POCl_3 (fósforo) e o BBr_3 (boro). Além destas, soluções alcoólicas com diferentes concentrações de B e P podem ser depositadas por *spin-on* e servem como fonte de dopante.

As condições para que ocorra a formação de uma camada dopada no volume dos substratos de silício resumem-se em processos térmicos a elevadas temperaturas em um ambiente livre de elementos contaminantes indesejados e com presença de uma fonte do elemento dopante. Os equipamentos utilizados para a realização de tais processos térmicos são chamados de fornos de difusão. Os processos de difusão a partir do POCl_3 e do BBr_3 são similares, pois ambas são soluções líquidas que devem ser mantidas em temperaturas controladas durante os processos de difusão e as moléculas devem ser carregadas para o interior da câmara de processamento pelo fluxo de um gás denominado gás portador. A utilização destas fontes de dopante implica no seu armazenamento em reservatórios chamados borbulhadores, definidos assim, pois a injeção de um gás inerte faz com que a solução líquida borbulhe e, deste modo, o vapor é conduzido para o interior da câmara de processamento. O uso de soluções alcoólicas de fósforo e boro implica na prévia deposição por técnicas como o *spin-on* e posterior difusão. Parâmetros como temperatura, tempo e o posicionamento das lâminas são importantes no projeto de processos de difusão para a obtenção de uma resistência de folha (R_{\square}) e profundidade de junção específicas. A Fig. 2 apresenta os principais componentes de um forno convencional de difusão.

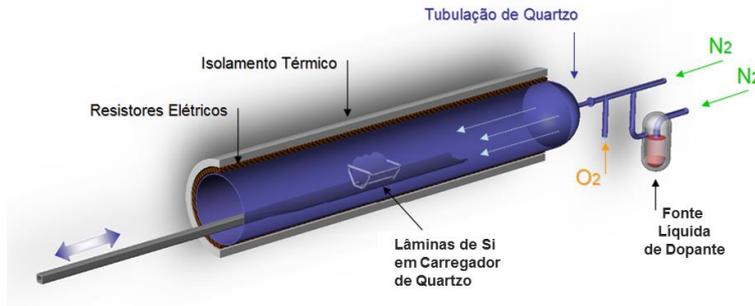


Figura 2- Câmara de processamento e componentes de um forno convencional de difusão (Garcia, 2009).

As reações químicas envolvidas no processo de difusão de fósforo a partir do POCl_3 são expressas pela Eq. 1 e Eq. 2. As moléculas de POCl_3 são conduzidas pelo gás portador (N_2) para a câmara de processamento, onde reagem com o O_2 formando o composto P_2O_5 , que em contato com o silício e sob temperaturas apropriadas proporciona a difusão do fósforo no volume dos substratos (Bentzen, 2006).



Na difusão a partir do BBr_3 , uma mistura de gases composta por N_2 , O_2 e vapor de BBr_3 é injetada na câmara de processamento do forno, que se encontra aquecida, e uma reação preliminar do BBr_3 com o O_2 resulta na deposição química de óxido bórico nas lâminas de silício (Eq. 3). Uma reação de interface do O_2 com o silício produz SiO_2 , bem como alguns átomos intersticiais de silício (Eq. 4). O B_2O_3 se deposita na superfície das lâminas de silício e também nas paredes do tubo. A reação do óxido bórico com o silício produz dióxido de silício e átomos de boro (Eq. 5) e um possível ataque do silício por bromo (Eq. 6). Ocorre também a formação de uma fase mista de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, chamada de silicato de boro. Durante a difusão, o elemento boro é difundido de acordo com o gradiente de concentração tanto no volume do substrato de silício como no silicato de boro e pode ocorrer a formação de uma camada com elevada concentração de boro na superfície da lâmina que a transforma em um composto Si-B, denominado BRL (*boron rich layer*), conforme a Eq.7 (Negrini, Ravaglia e Solmi, 1976), (Guo e Chen, 1982), (Kessler *et al.*, 2009).



2.2 Células solares com emissor p^+ obtido por BBr_3

Foram desenvolvidos quatro diferentes processos experimentais, denominados EH1, EH2, EH3 e EH4, para a fabricação de dispositivos com área de $4,18 \text{ cm}^2$. Em cada substrato foram fabricadas 9 células solares com 7, 8, 9, 10, 11 e 12 trilhas. A existência de malhas com diferentes áreas de cobertura não altera o tipo de célula solar, mas permite a análise de problemas relativos à resistência em série na face frontal das células solares. Na malha frontal, a largura das trilhas foi de $100 \mu\text{m}$ e das barras coletoras foi de $318 \mu\text{m}$. O desenho da tela utilizada no processo de metalização por

serigrafia para a formação das malhas metálicas na face frontal das células solares é ilustrado na Fig. 3, na qual se destaca a quantidade de trilhas. Na metalização da face posterior de todas as células solares fabricadas utilizou-se uma tela com desenho de malha padrão do NT-Solar/PUCRS (Zanesco e Moehlecke, 2012).

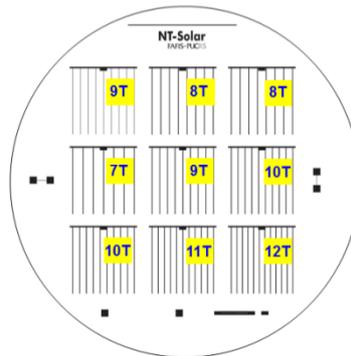


Figura 3- Desenho das malhas metálicas utilizadas na face frontal das células solares.

O processo EH1, apresentado na Fig. 4(a), é composto por uma etapa inicial de texturação seguida de processos de limpeza em solução RCA2. A etapa seguinte corresponde a uma oxidação realizada a 1000 °C por 120 min para a formação de camadas de SiO₂ com espessura de aproximadamente 910 Å em ambas as faces das lâminas, criando uma máscara para evitar a difusão de átomos de boro (Ghandhi, 1983). A deposição de resina por *spin-on* em uma das faces da lâmina seguida de remoção do óxido da face oposta em solução de HF tampão e posterior remoção da resina com acetona, deixa a face frontal exposta à difusão de boro e a face posterior protegida por uma camada de SiO₂. A difusão de boro tendo como fonte o BBr₃ foi realizada na temperatura de 1000 °C por 25 min seguida de uma oxidação, no mesmo processo térmico, realizada a temperatura de 1000 °C por 10 min. A concentração de BBr₃ utilizada foi de 0,11 % e a concentração de O₂ foi de 4 % (Parekh e Goldstein, 1969). Este processo foi previamente ajustado resultando em uma R_{sq} da ordem de (65 ± 3) Ω/□. Após a difusão de boro foi realizada uma etapa de oxidação a 1000 °C em dois intervalos de tempo distintos, 120 min e 180 min, com o objetivo de testar a efetividade em proteger o emissor das máscaras de SiO₂ formadas com espessuras de aproximadamente 910 Å e 1210 Å, respectivamente. A formação da camada de óxido foi novamente seguida do processo de deposição de resina para proteger a face do emissor e expor a face posterior. A difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 855 °C, resultando em uma R_{sq} da ordem de 55 Ω/□ (Zanesco e Moehlecke, 2012), (Moehlecke e Zanesco, 2015). As etapas seguintes consistem na deposição por evaporação de um filme AR de TiO₂ com espessura de 70 nm, metalização por serigrafia e ataque das bordas por corte a laser.

O processo EH2, Fig. 4(b), é similar ao processo EH1, porém a etapa de oxidação inicial e por consequência a etapa de deposição de resina foram excluídas. Deste modo, no processo EH2 a face posterior das lâminas de silício não foi protegida por uma camada de SiO₂ durante a difusão de boro. Os processos EH3 e EH4, apresentados na Fig. 4(c) e Fig. 4(d), são variações do processo EH2 com o acréscimo de etapas para a passivação de superfície. No processo EH3 foi incluída uma etapa de oxidação para produzir uma camada de SiO₂ com espessura da ordem de 10 nm (Bruschi, 2010). No processo EH4, a etapa de oxidação após a difusão de fósforo foi seguida de um recozimento utilizando *forming gas*, realizado a 400 °C em dois intervalos de tempo distintos: 30 min e 60 min.

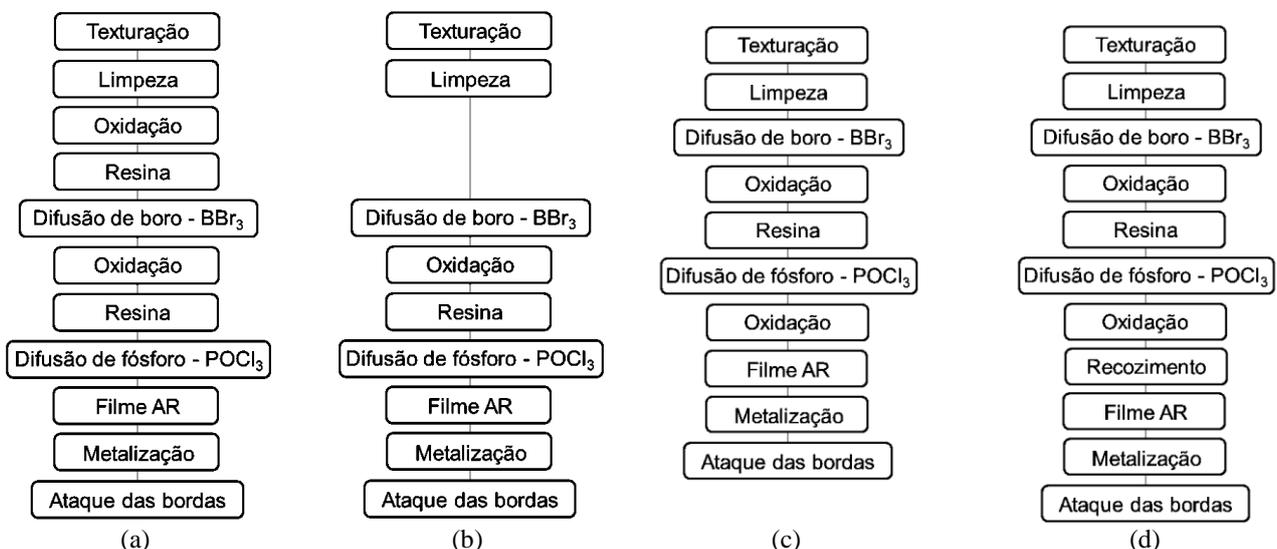


Figura 4- Processos de fabricação EH1 (a), EH2 (b), EH3 (c) e EH4 (d).

A Tab. 1 apresenta uma comparação dos processos EH1, EH2, EH3 e EH4 com os resumos dos principais parâmetros de cada etapa dos processos.

Tabela 1 – Comparação dos principais parâmetros das etapas dos processos EH1, EH2, EH3 e EH4.

EH1	EH2	EH3	EH4
Texturação seguida de limpeza RCA2			
<i>Oxidação</i> 1000 °C / 120 min	-	-	-
Deposição de resina seguida de ataque por HF tampão	-	-	-
<i>Difusão de boro</i> 1000 °C / 25 min <i>Oxidação</i> 1000 °C / 10 min	<i>Difusão de boro</i> 1000 °C / 25 min <i>Oxidação</i> 1000 °C / 10 min	<i>Difusão de boro</i> 1000 °C / 25 min <i>Oxidação</i> 1000 °C / 10 min	<i>Difusão de boro</i> 1000 °C / 25 min <i>Oxidação</i> 1000 °C / 10 min
<i>Oxidação</i> 1000 °C 120 ou 180 min			
Deposição de resina seguida de ataque por HF tampão	Deposição de resina seguida de ataque por HF tampão	Deposição de resina seguida de ataque por HF tampão	Deposição de resina seguida de ataque por HF tampão
<i>Difusão de fósforo</i> 855 °C / 50 min			
Deposição do filme AR de TiO ₂ por evaporação	Deposição do filme AR de TiO ₂ por evaporação	<i>Oxidação</i> 800 °C / 7 min	<i>Oxidação</i> 800 °C / 7 min
Metalização por serigrafia	Metalização por serigrafia	Deposição do filme AR de TiO ₂ por evaporação	<i>Recozimento</i> 400 °C 30 min ou 60 min
Ataque das bordas por corte a laser	Ataque das bordas por corte a laser	Metalização por serigrafia	Deposição do filme AR de TiO ₂ por evaporação
-	-	Ataque das bordas por corte a laser	Metalização por serigrafia
-	-	-	Ataque das bordas por corte a laser

As estruturas obtidas com os processos descritos são ilustradas na Fig. 5. Em todos os processos o contato metálico sobre o emissor foi realizado com a deposição da pasta de prata e alumínio PV202 e o contato metálico na face posterior foi realizado com uso da pasta de prata PV17F, ambas produzidas pela DuPont.

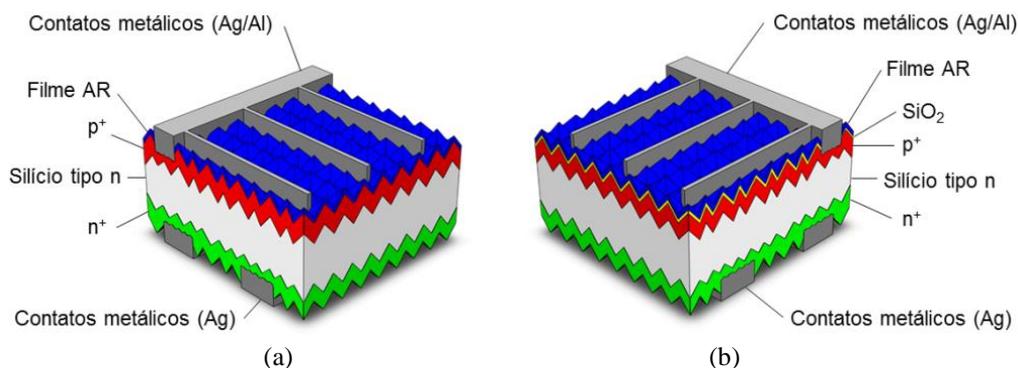


Figura 5- Estrutura das células solares fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2 (a) e EH3 e EH4 (b).

Foram produzidas 36 células solares no processo EH1, 18 com oxidação por 120 min e 18 com oxidação por 180 min. No processo EH2, 63 células solares foram produzidas com oxidação por 120 min e 9 células com oxidação por 180 min, resultando em 72 dispositivos. No processo EH3 foram fabricadas 18 células solares e no processo EH4 36 dispositivos foram produzidos, 18 com recozimento por 30 min e 18 com recozimento por 60 min. Ao total, foram fabricadas 162 células solares.

2.3 Caracterização das células solares

As curvas da densidade de corrente em função da tensão elétrica aplicada (J-V), para a determinação dos parâmetros elétricos das células solares fabricadas, foram medidas em um simulador solar de iluminação contínua com uma lâmpada de xenônio de 1000 W e classificação AAA de acordo com a norma E927 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Outros parâmetros analisados, durante e após os processos, foram a R_{\square} , medida pela técnica de quatro pontas, o perfil de difusão, determinado a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada para diferentes camadas da amostra, e a eficiência quântica interna (EQI), calculada a partir da medição da resposta espectral e da refletância.

3. RESULTADOS E ANÁLISE

A Fig. 6 apresenta as curvas J-V dos dispositivos mais eficientes fabricados com os processos EH1 e EH2. As células solares produzidas a partir do processo EH1 com oxidação a 1000 °C por 120 min, após a difusão de boro, apresentaram eficiências superiores aos dispositivos submetidos às oxidações realizadas por 180 min. Os demais parâmetros, densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), V_{OC} e FF também apresentaram valores médios superiores, independentemente do número de trilhas da malha metálica. As camadas de SiO_2 formadas como máscara protetora para impedir a difusão de átomos de fósforo na face do emissor foram efetivas. Entretanto, processos térmicos mais longos foram prejudiciais às características elétricas dos dispositivos produzidos. Os valores médios de eficiência e demais características elétricas obtidos com o processo EH2 foram similares aos resultados obtidos com o processo EH1, com a redução de duas etapas do processo. Isto indica que não é necessária a formação de uma camada de SiO_2 prévia ao processo de difusão de boro quando as lâminas são posicionadas aos pares e justapostas. Em uma comparação entre as células solares mais eficientes fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2, observou-se uma eficiência superior no dispositivo produzido a partir do processo EH2 em cerca de 1 % (absoluto).

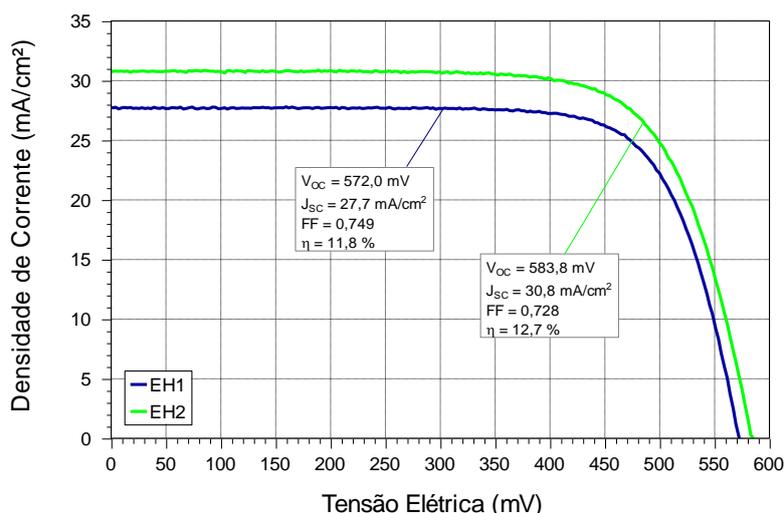


Figura 6- Curvas J-V das células solares de maior eficiência fabricadas com os processos EH1 e EH2.

Os valores médios das características elétricas dos dispositivos produzidos com o processo EH3 foram inferiores aos obtidos com os processos EH1 e EH2. A comparação das curvas J-V das células solares mais eficientes produzidas com os processos EH2 e EH3 apresentadas nas Fig. 6 e Fig. 7 demonstrou que tanto a V_{OC} quanto a J_{SC} foram afetadas pela introdução da oxidação.

As curvas J-V das melhores células solares produzidas a partir do processo EH4, para os tempos de recozimento de 30 min e 60 min, em comparação com as melhores células solares produzidas a partir dos processos EH2 e EH3 são apresentadas na Fig. 7. Em termos de valores médios, o processo EH4 (com recozimento de 30 min utilizando *forming gas*) apresentou um aumento da J_{SC} em relação aos demais processos realizados. Com o recozimento de 60 min os valores médios de eficiência foram, em geral, 1 % inferiores aos obtidos com recozimento de 30 min. Não foi observada uma relação da eficiência com o número de trilhas, mas com o aumento do número de trilhas verificou-se que há uma tendência de redução da J_{SC} e aumento do FF, comportamento esperado tendo em vista o aumento da área sombreada pelas trilhas e redução da resistência em série devida à malha metálica.

O aumento de processos térmicos pode degradar a qualidade das lâminas de silício utilizadas, mas observou-se que a introdução de uma etapa de oxidação seguida de recozimento resulta em maiores valores médios das características elétricas dos dispositivos, o que indica que houve passivação de superfície.

A EQI das células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3) e com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) é apresentada na Fig. 8. Observa-se que o processo de oxidação seguido de

recozimento por 30 min (EH4) promove um aumento da EQI, em relação aos demais processos, para comprimentos de onda inferiores a 700 nm. Também se verifica que, entre 750 nm e 1000 nm, a EQI do dispositivo fabricado a partir do processo EH2 é superior, resultando em maiores valores de J_{SC} devido ao maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume da lâmina de silício. A EQI de dispositivos com estruturas similares, porém fabricados em lâminas finas de silício e com emissor formado pela deposição de $PBF20$ por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional, conforme Campos (2014) e Costa (2015), são também apresentadas na Fig. 8. Costa (2015) desenvolveu células solares em substratos de Si-Cz de outro fornecedor, enquanto os dispositivos desenvolvidos por Campos (2014) foram processados em substratos do mesmo fornecedor dos utilizados nos processos EH1, EH2, EH3 e EH4. Observa-se que os processos nos quais a deposição de boro é realizada com $PBF20$ a EQI é superior, na faixa de 400 nm a 800 nm, em relação aos processos desenvolvidos utilizando BBr_3 . Esta diferença é devida à pior passivação de superfície ou a maior recombinação no volume do emissor dopado com boro.

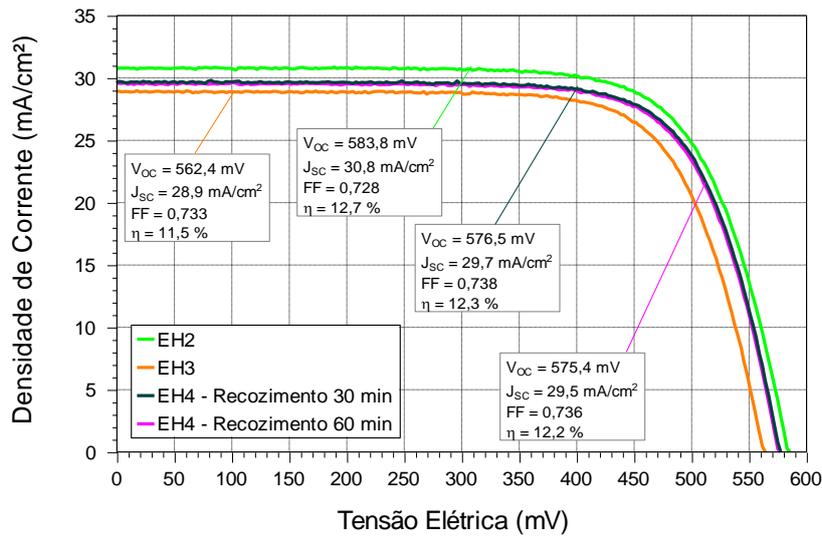


Figura 7- Curvas J-V das células solares de maior eficiência fabricadas com os processos EH2, EH3 e EH4.

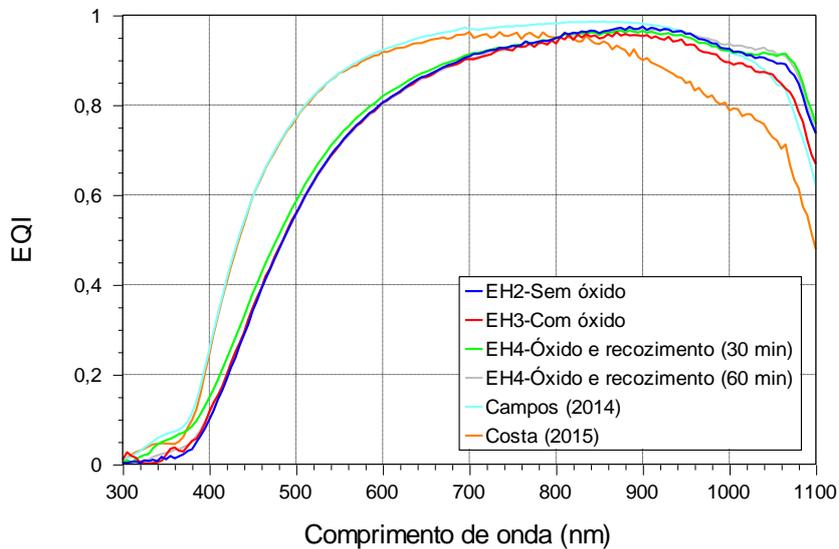


Figura 8- Eficiência quântica interna (EQI) de células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3), com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) e curvas de outros dispositivos com estrutura p^+nn^+ (com região p^+ obtida pela deposição de boro por *spin-on* seguida de difusão).

Na Fig. 9, onde o intervalo de comprimentos de onda apresentado é de 400 nm a 700 nm, observa-se que houve uma mínima passivação para a célula solar submetida à oxidação seguida de recozimento por 30 min (processo EH4).

Os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir dos processos EH1, com oxidação de 120 min após a difusão de boro, EH2, com oxidação de 120 min após a difusão de boro, EH3 e EH4, com recozimento de 30 min, considerando apenas o número de trilhas que resultou nas maiores eficiências médias, são apresentados na Tab. 2. Observa-se que as maiores eficiências médias foram obtidas com os processos EH2 e EH4.

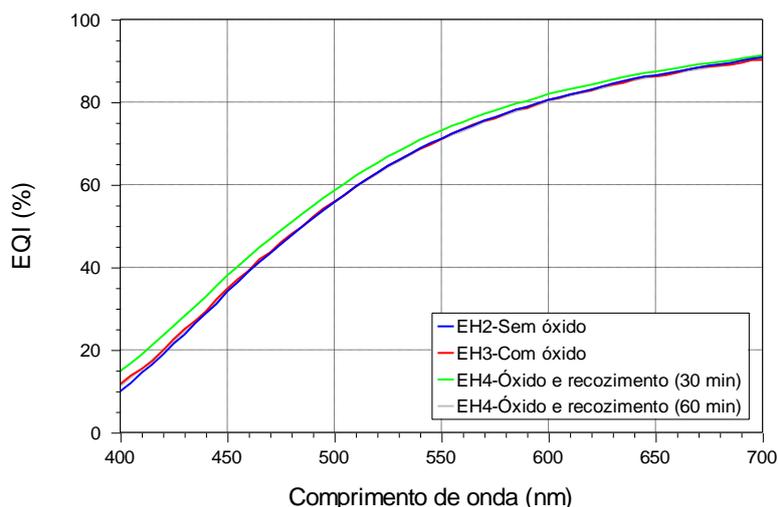


Figura 9- Eficiência quântica interna de dispositivos produzidos sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3) e com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) entre 400 nm e 700 nm.

Tabela 2 - Valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir dos processos: EH1 com oxidação de 120 min após o BBr_3 , EH2 com oxidação de 120 min após o BBr_3 , EH3 e EH4 com recozimento de 30 min. CP é a quantidade de células produzidas e NT é o número de trilhas.

Processo	CP	NT	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
EH1	4	10	27,5 ± 0,3	566 ± 7	74,7 ± 0,2	11,5 ± 0,3
EH2	28	8	29,4 ± 1,9	576 ± 18	70,8 ± 2,6	11,8 ± 1,2
EH3	4	9	27,1 ± 1,4	531 ± 22	73,0 ± 0,5	10,2 ± 1,0
EH4	2	7	30,4 ± 0,3	572 ± 4	70,1 ± 1,0	11,9 ± 0,4

A Tab. 3 apresenta uma comparação entre as melhores células solares produzidas com emissor p^+ formado pela difusão de boro por BBr_3 , processos EH2 e EH4, e outros dispositivos com estrutura similar, com emissor p^+ formado pela deposição de $PBF20$ por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional. As células solares fabricadas por Zanesco *et al.* (2012) foram produzidas em lâminas de Si-Cz e a célula apresentada por Bruschi (2010) em Si-FZ (*float zone*). Campos (2014) e Costa (2015) utilizaram lâminas de Si-Cz com espessuras entre 130 μm e 140 μm .

As células solares fabricadas com emissor p^+ formado pela difusão de boro utilizando $PBF20$ como fonte de dopante apresentam maiores valores de J_{SC} devido à maior EQI observada entre 400 nm e 800 nm (Fig. 8). A baixa eficiência obtida por Costa (2015) é explicada pela baixa EQI entre 800 nm e 1100 nm. Deste comparativo, observou-se que o uso do BBr_3 e a sequência de passos térmicos não é adequada para a fabricação de células solares p^+nn^+ em lâminas de silício grau solar.

Tabela 3 - Comparação entre as melhores células solares com estrutura p^+nn^+ produzidas por diferentes processos. Dispositivos com emissor p^+ formado pela difusão de boro por BBr_3 (EH2 e EH4) e pela difusão de boro com $PBF20$ depositado por *spin-on* (Bruschi, 2010), (Zanesco *et al.*, 2012), (Campos, 2014), (Costa, 2015).

	Área das células: 4,18 cm ²			Área das células: 61,58 cm ²			
	EH2	EH4	Zanesco <i>et al.</i> (2012)	Zanesco <i>et al.</i> (2012)	Bruschi (2010)	Campos (2014)	Costa (2015)
J_{SC} (mA/cm ²)	30,8	29,7	35,4	31,4	33,0	28,7	28,5
V_{OC} (mV)	584	576	593	596	598	589	575
FF (%)	73,0	74,0	72,0	72,0	74,7	78,0	73,0
η (%)	12,7	12,3	15,1	13,4	14,6	13,2	11,8

A Fig. 10 apresenta os perfis de concentração de boro em função da profundidade obtidos a partir da formação de emissores homogêneos p^+ de boro com BBr_3 (processo EH1) e por *spin-on* (Zanesco *et al.*, 2012). Observa-se que o emissor de boro formado por BBr_3 apresenta menor concentração de superfície e menor profundidade de junção.

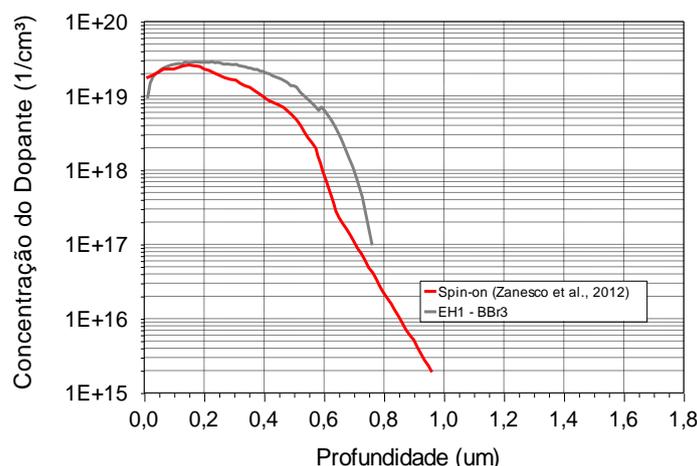


Figura 10- Perfil de difusão de emissores p^+ obtidos por diferentes métodos de processamento.

4. CONCLUSÕES

Em dispositivos com emissor p^+ formado a partir do BBr_3 observou-se que os processos térmicos para a obtenção de camadas de SiO_2 , para serem usadas como máscaras protetoras nos processos de difusão, degradaram as características elétricas dos dispositivos fabricados em lâminas de silício grau solar, efeito que se incrementa com o tempo de oxidação. Não houve passivação de superfície com a formação de uma camada de SiO_2 sobre o emissor, ocorrendo inclusive uma redução nos valores das características elétricas das células solares com a inclusão desta etapa no processo. No entanto, foi observado por meio da medição da EQI, que ocorre uma mínima passivação de superfície realizando-se uma oxidação seguida de recozimento de 30 min com *forming gas*. A célula solar mais eficiente apresentou J_{SC} de 30,8 mA/cm², V_{OC} de 583,8 mV, FF de 72,8 % e η de 12,7 %. Contudo, os resultados obtidos com dispositivos com emissor p^+ formado por BBr_3 foram inferiores em relação às células solares p^+nn^+ com emissores formados a partir de solução alcoólica de boro (*PBF20*) depositada por *spin-on* previamente desenvolvidas no NT-Solar/PUCRS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP e ao CNPq, financiadores dos convênios 01.10.0020.00 - Ref. 2102/09 e 475239/2013-0, respectivamente, aos quais este trabalho está vinculado, à PUCRS e a toda equipe do NT-Solar.

REFERÊNCIAS

- Bentzen, A., 2006. Phosphorus Diffusion and Gettering in Silicon Solar Cells, Tese de Doutorado, Universidade de Oslo, Noruega.
- Bruschi, D. L., 2010. Desenvolvimento de Células Solares em Silício Tipo n com Emissor Formado com Boro, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Campos, R. C., 2014. Desenvolvimento e Comparação de Células Solares Finas com Estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ , Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Costa, G. F. N., 2015. Análise do Tipo de Substrato na Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Cousins, P. J., Smith, D. D., Luan, H., Manning, J., Dennis, T. D., Waldhauer, A., Wilson, K. E., Harley, G., Mulligan, W. P., 2010. Generation 3: improved performance at lower cost, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Garcia, S. B., 2009. Projeto e Construção de um Forno para Processamento de Células Solares, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Geerligts, L. J., Guillevin, N., Romijn, I. G., 2012. Progression of n-type base crystalline silicon solar cells, Manufacturing the Solar Future - The 2012 Production Annual, pp. 126-135.
- Ghandhi, S. K., 1983. VLSI Fabrication Principles, John Wiley & Sons.
- Glunz, S. W., Rein, S., Warta, W., Knobloch, J., Wettling, W., 1998. On the Degradation of Cz-silicon Solar Cells, 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Viena.
- Glunz, S. W., Benick, J., Biro, D., Bivour, M., Hermle, M., Pysch, D., Rauer, M., Reichel, C., Richter, A., Rüdiger, M., Schmiga, C., Suwito, D., Wolf, A., Preu, R., 2010. N-type Silicon – Enabling Efficiencies > 20 % in Industrial Production, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu.
- Guo, S. F., Chen, W. S., 1982. A model for boron deposition in silicon using a BBr_3 source, Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology, pp. 1592 -1596.

- Hara, K., Ogawaa, K., Okabayashib, Y., Matsuzakib, H., Masudaa, A., 2017. Influence of surface structure of n-type single-crystalline Si solar cells on potential-induced degradation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 166, pp. 132-139.
- Kessler, M. A., Ohrdes, T., Wolpensinger, B., Bock, R., Harder, N., 2009. Characterization and Implications of the Boron Rich Layer Resulting from Open-tube Liquid Source BBr₃ Boron Diffusion Processes, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia.
- Kinoshita, T., Fujishima, D., Yano, A., Ogane, A., Tohoda, S., Matsuyama, K., Nakamura, Y., Tokuoka, N., Kanno, H., Sakata, H., Taguchi, M., Maruyama, E., 2011. The Approaches for High Efficiency HIT Solar Cell with Very Thin (<100 μm) Silicon Wafer Over 23 %, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburgo.
- Kopecek, R., Buck, T., Libal, J., Röver, I., Wambach, K., Geerligs, L. J., Sánchez-Friera, P., Alonso, J., Wefringhaus, E., Fath, P., 2006. Large Area Screen Printed n-type Silicon Solar Cells with Rear Aluminum Emitter: Efficiencies Exceeding 16 %, 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii.
- Macdonald, D., 2012. The Emergence of n-type Silicon for Solar Cell Manufacture, 50th Annual AuSES Conference (Solar), Melbourne.
- Meier, S., Maier, S., Demberger, C., Wolf, A., Biro, D., Glunz, S. W., 2017. Fast co-diffusion process for bifacial n-type solar cells, *Sol. RRL – Advanced Science News*, vol. 1, pp. 1600005 (1-3).
- Moehlecke, A., Zanesco, I., 2015. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. Relatório Técnico, convênio FINEP 2102/09.
- Negrini, P., Ravaglia, A., Solmi, S., 1976. Predeposizione di Boro in Silicio Usando BBr₃, Itália: C.N.R. – L.A.M.E.L.– Laboratorio di chimica e tecnologia dei materiali e dei componenti per l'elettronica.
- Parekh, P. C., Goldstein, D. R., 1969. The influence of reaction kinetics between BBr₃ and O₂ on the uniformity of base diffusion, *Proceedings of the IEEE*, vol. 57, n. 9, pp. 1507-1512.
- Saitoh, T., Hashigami, H., Rein, S., Glunz, S., 2000. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, pp. 537-547.
- Song, D., Xiong, J., Hu, Z., Li, G., Wang, H., An, H., Yu, B., Grenko, B., Borden, K., Sauer, K., Roessler, T., Cui, J., Wang, H., Bultman, J., Vlooswijk, A. H. G., Venema, P. R., 2011. Progress in n-type Si Solar Cell and Module Technology for High Efficiency and Low Cost, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin.
- Sopori, B., Basnyat, P., Devayajanam, S., Shet, S., Mehta, V., Binns, J., Appel, J., 2012. Understanding Light-induced Degradation of c-Si Solar Cells, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin.
- Yamaguchi, S., Ohdaira, K., 2017. Degradation behavior of crystalline silicon solar cells in a cell-level potential-induced degradation test, *Solar Energy*, vol. 155, pp. 739-744.
- Zanesco, 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.
- 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.

ANALYSIS OF P⁺NN⁺ SOLAR CELLS FABRICATED IN SOLAR GRADE SILICON AND EMITTER OBTAINED BY BBr₃

Abstract. *The solar cell industry is based on the manufacturing of devices with n⁺pp⁺ structure with phosphorous emitter and aluminum back surface field. However, studies have shown that the exposure of solar cells to solar radiation may cause degradation of the electrical characteristics, which was not observed in solar cells produced in n-type silicon wafers. One used structure in n-type silicon is the p⁺nn⁺, which is generally composed of a front emitter formed by boron diffusion and a back surface field formed by phosphorus diffusion. In order to develop solar cells of p⁺nn⁺ structure, experimental manufacturing processes were performed for devices with homogeneous emitter, obtained from BBr₃ and spin-on deposition. The electrical characteristics of solar cells manufactured in n-type solar grade silicon are highly affected by the number of high temperature thermal steps. The maximum efficiency obtained in devices with emitter formed from BBr₃ was 12.7 %. The comparison between devices with p⁺ emitter formed from BBr₃ and PBF20 deposited by spin-on, showed that the use of BBr₃ and the sequence of thermal steps is not suitable for manufacturing of p⁺nn⁺ solar cells in solar grade silicon wafers.*

Key words: *Solar Cells, Boron Emitter, Manufacturing Processes*