

## **Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por Boro**

D.L. Bruschi, A. Moehlecke, I. Zanesco; R.C. Costa

Núcleo de Tecnologia em Energia Solar - Faculdade de Física - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 96A, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS.

e-mail: [diogobruschi@gmail.com](mailto:diogobruschi@gmail.com) ; [moehleck@pucrs.br](mailto:moehleck@pucrs.br) ; [izete@pucrs.br](mailto:izete@pucrs.br) ; [ritinhac@terra.com.br](mailto:ritinhac@terra.com.br)

---

### **RESUMO**

O Sol é fonte de energia renovável e o seu uso para produzir energia elétrica é uma das alternativas promissoras para enfrentar os desafios energéticos e ambientais do novo milênio. O silício é o segundo elemento mais abundante da Terra. Este material semicondutor é largamente usado na indústria de células solares e dispositivos de microeletrônica e permite a fabricação de dispositivos de alta durabilidade. O silício cristalino tipo n vem despertando o interesse mundial por apresentar menor degradação e maior tempo de vida dos portadores minoritários quando comparado com silício tipo p. O objetivo deste trabalho está centrado no desenvolvimento de um processo de fabricação industrial de células solares p+nn+, pseudoquadradas de 80 mm x 80 mm, em silício crescido por fusão zonal flutuante (Si-FZ) tipo n, com metalização por serigrafia. A região p+ foi produzida a partir de dopante com boro depositado por spin-on e difusão a alta temperatura em forno convencional com tubo de quartzo. A dopagem com boro foi otimizada considerando as características elétricas das células solares. O método consistiu em variar a temperatura de difusão de 900 °C a 1020 °C e tempo de difusão do processo de 10 min a 40 min. O processo de passivação de superfície foi avaliado utilizando SiO<sub>2</sub> o que demonstrou não ser eficaz para o tipo de célula solar deste trabalho. Os melhores dispositivos foram fabricados com difusão de boro a 1000 °C por 30 min, sem passivação de superfície, atingindo-se a eficiência de 14,6 %.

**Palavras-chave:** Células solares, Si-FZ tipo n, emissor com boro.

---

## **Development of solar cells in n-type silicon with emitter formed with Boron**

### **ABSTRACT**

The Sun is a renewable energy source and its use to produce electric energy is one of the promising alternatives to address energetic and environmental challenges of the new millennium. Silicon is the second most abundant element in Earth. This semiconductor material is widely used in the manufacturing of solar cells and microelectronic devices and it allows the fabrication of high durability devices. The n-type Si is attracting worldwide interest because of its reduced degradation and higher minority carrier lifetime when compared to p-silicon. This work focuses on the development of a process to fabricate industrial p+nn+ solar cells, pseudo-square of 80 mm x 80 mm, by using n-type float zone silicon (FZ-Si), with metal grid deposited by screen-printing. The p+ region was formed by using boron spin-on dopant and diffusion in conventional quartz-tube furnaces at high temperature. Boron doping was optimized taking into account the solar cell electric characteristics. Temperature of boron diffusion was varied from 900 °C to 1020 °C and diffusion time from 10 min to 40 min. Surface passivation was implemented by using a SiO<sub>2</sub> layer and it was not effective to reduce the surface recombination. Best devices were fabricated with boron diffusion at 1000 °C by 30 min, achieving the efficiency of 14.6 %.

**Key words:** Solar cells, silicon FZ n-type, boron emitter.

## 1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de células e módulos fotovoltaicos cresceu a taxas de 40 % a 60 % na última década e em 2010 foram produzidos mais de 27 GW em células solares, sendo que em 86 % destas eram usadas lâminas de silício cristalino [1].

A grande maioria das células solares industriais é fabricada em lâminas de silício cristalino tipo p, dopadas com boro. Esta dopagem foi estabelecida como padrão nos anos 70, com o uso inicial das células solares para aplicações espaciais, devido à resistência ao impacto de partículas ionizantes. Nos últimos anos, pesquisas também estão sendo voltadas para o desenvolvimento de tecnologias de fabricação de células solares em lâminas de silício monocristalino e multicristalino tipo n. Este substrato é dopado com fósforo, sendo potencialmente mais estável que o atualmente utilizado que é de tipo p, dopado com boro. Além disso, resultados experimentais demonstraram seu maior potencial para obter dispositivos de altas eficiências [2, 3, 4]. SCHMIDT *et al* [4] justificaram que o grande potencial do silício Czochralski (Si-Cz) tipo n é o maior valor do tempo de vida dos portadores minoritários no substrato, da ordem de milisegundos. Também foi observado que o *gettering* com fósforo melhora o tempo de vida dos portadores minoritários e com a passivação com hidrogênio foram medidos valores próximos a 450  $\mu$ s [5].

LIBAL *et al* [6] desenvolveram células solares de 2 cm x 2 cm com eficiência de 16,1 %, com junção frontal formada pela difusão de boro. Portanto, as células solares fabricadas em silício tipo n apresentam potencial de alcançar maior eficiência que os dispositivos fabricados em substratos tipo p.

A empresa Sun Power desenvolveu células solares industriais com eficiência de 22,4 %, com estrutura do dispositivo e processo próprio em silício tipo n crescido por fusão zonal flutuante, Si-FZ. A estrutura da célula solar foi reotimizada e o processo foi projetado para reduzir a resistência série e as perdas por recombinação nos dispositivos [7]. Esta empresa também está desenvolvendo células solares bifaciais [8] em substratos tipo n. Um resultado importante foi obtido por MIHAILETCHI *et al* [3] em células solares de 140 cm<sup>2</sup> de área processadas em lâminas finas de Si-FZ tipo n, com difusão de boro para formar o emissor frontal. A alta eficiência de 17,4 % foi obtida com técnicas de fabricação de baixo custo e foi confirmada por laboratório independente.

Em lâminas de Si-Mc, tipo n, MIHAILETCHI *et al* [9] fabricaram dispositivos de 156 cm<sup>2</sup> de área com eficiência de 16,4 %, com difusão simultânea de boro e fósforo, para formar o emissor frontal e a região de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*). A região de BSF cria um campo elétrico que repele os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície. Outro estudo para avaliar o potencial dos substratos tipo n, com emissor frontal formado pela difusão de boro foi realizado por BUCK *et al* [10]. Os passos do processo foram otimizados para Si-Mc e com temperatura de difusão moderada foram obtidas eficiências de conversão de 14,7 %, 15,9 % e 17,1 % para substratos de Si-Mc, Si-Cz e Si-FZ, respectivamente. Outro tipo de célula solar estudada para substratos tipo n é a estrutura n<sup>+</sup>np<sup>+</sup>, isto é, com junção na face posterior e o campo retrodifusor frontal formado por fósforo [11, 12].

Para produzir células em substratos n com junção pn na face frontal, se utiliza o boro como dopante para produzir o emissor p<sup>+</sup>. A obtenção desta região dopada com alta qualidade e baixo custo ainda é um problema em discussão e a aplicação de dopantes por *spin-on* tem sido estudada para solucioná-lo [7, 13, 14, 15].

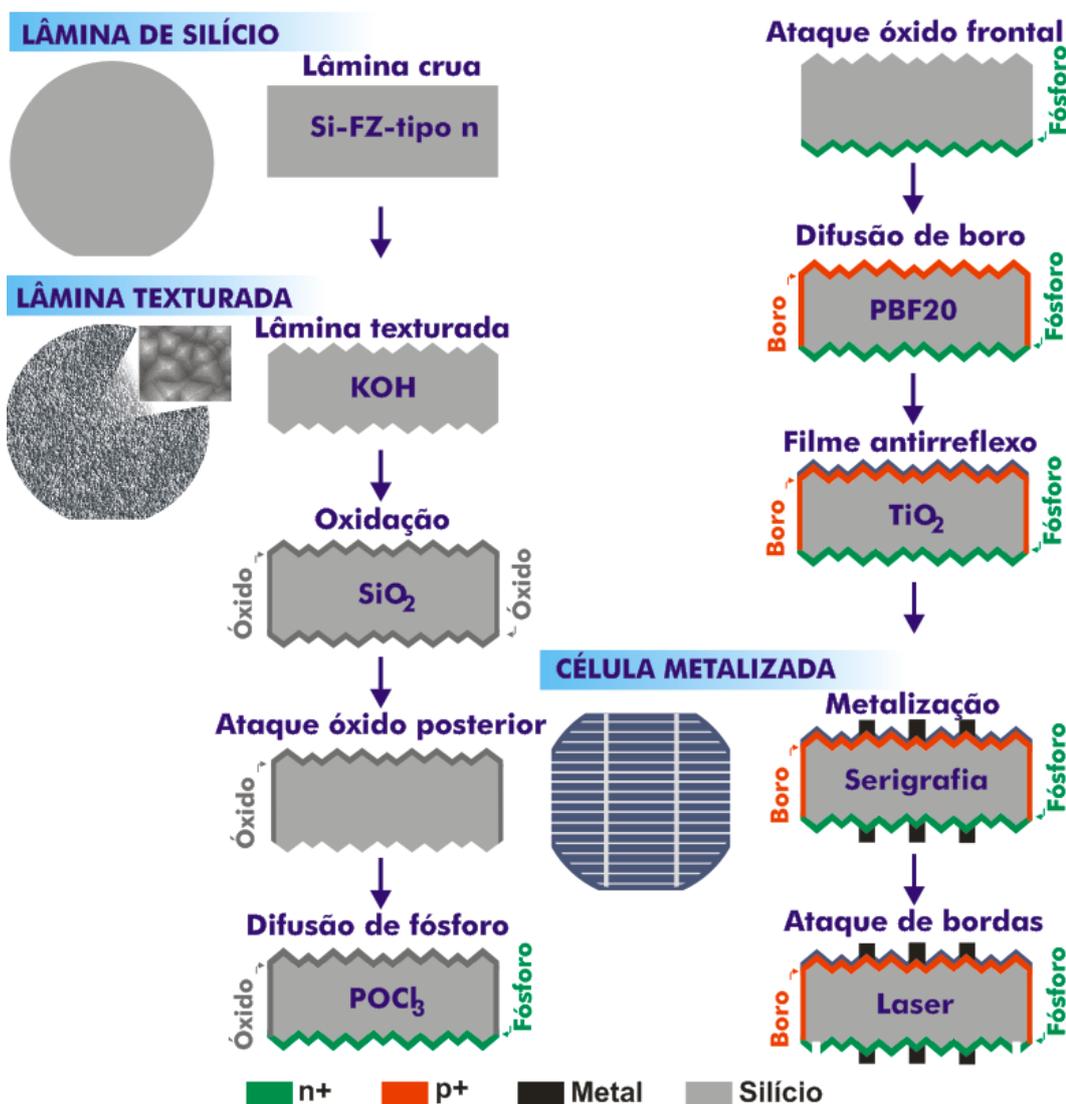
O objetivo principal deste trabalho é apresentar e analisar os resultados do desenvolvimento de um processo industrial de fabricação de células solares em Si-FZ, tipo n, com difusão de boro baseada em dopantes líquidos depositados por *spin-on*. Foi variada a temperatura e o tempo de difusão de boro e analisados os parâmetros elétricos das células solares. A área das células solares p+nn+ é de 61,58 cm<sup>2</sup>, com malha metálica obtida por serigrafia e região de campo retrodifusor formada com difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta o esquema do processo de fabricação de células solares p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> com o dopante PBF20, baseado na difusão de boro e fósforo em fornos convencionais de processamento com tubo de quartzo.

Inicialmente, as lâminas de silício monocristalino FZ, tipo n, de 100 mm de diâmetro, 300  $\mu$ m de espessura e resistividade de 1-15  $\Omega$ .cm são submetidas a etapa de texturação das superfícies em um banho de KOH, que possibilita reduzir a refletância das mesmas de 33 % para 12 %. Em seguida, é realizada uma limpeza RCA nas lâminas baseada em soluções químicas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH e HCl. Então, as amostras são introduzidas em um forno de alta temperatura, com tubo de quartzo, para oxidação das superfícies das lâminas. Após a oxidação é depositada resina fotossensível em uma das superfícies da lâmina. Depois da secagem da resina, o óxido na outra face é atacado em solução de HF tampão e realizada a limpeza da resina. Para retirar todos os restos de resina, é implementada uma limpeza RCA. O óxido que permanece em uma

das faces tem a finalidade de proteger esta face da difusão de fósforo que se realiza no processo térmico seguinte.



**Figura 1:** Esquema de etapas utilizadas para fabricação das células solares p<sup>+</sup>n<sup>+</sup>.

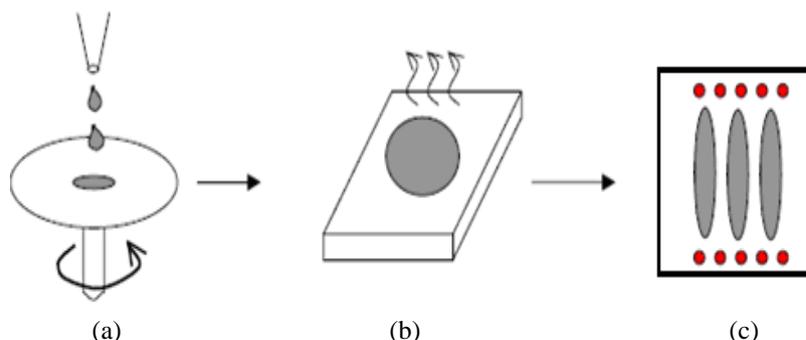
A região de campo retrodifusor n<sup>+</sup> foi implementada com difusão baseada no dopante líquido POCl<sub>3</sub>. A região n<sup>+</sup> pode ser criada em toda a superfície da lâmina, com uma concentração em superfície e profundidade que dependem da temperatura e do tempo de difusão e da concentração de POCl<sub>3</sub> no ambiente. Neste trabalho foram utilizadas regiões n<sup>+</sup> de resistência de folha de 20 Ω/□ a 35 Ω/□, valor que depende do processo de predeposição de fósforo e da difusão de boro realizada na continuação do processo esquematizado na Figura 1 [16].

A seguir, o óxido em ambas as faces é retirado em solução de HF diluído em água deionizada e é realizada uma limpeza química RCA para logo ser realizada a deposição por *spin-on* do dopante com boro.

O emissor p<sup>+</sup> é produzido com o dopante com boro PBF20, fornecido pela empresa Filmtronics. Para depositar o filme sobre a lâmina de silício, é usada a técnica de *spin-on* com o equipamento denominado *spinner*. Deposita-se o líquido que contém o dopante no centro da lâmina de silício e rapidamente a mesma é colocada em alta rotação e o líquido irá formar uma película homogênea sobre a superfície. A seguir, a lâmina é colocada na estufa para a evaporação dos solventes durante 20 min a temperatura de 200 °C. A Figura 2 ilustra as principais etapas deste processo.

A espessura final do filme e outras propriedades dependem de algumas informações do dopante a ser depositado, como a viscosidade do dopante e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação, tais como aceleração, velocidade angular final entre outros.

Após a secagem do dopante líquido, a difusão de boro é executada em um forno com tubo de quartzo. Para facilitar a liberação dos borosilicatos durante o ataque em banho de HF, estipulou-se uma maior quantidade de gás oxigênio a ser usada durante o processo de difusão. Com isso, conseguiu-se que os borosilicatos se formem em conjunto com o óxido e, ao entrarem em contato com a solução de HF, os mesmos são extraídos com maior facilidade [17, 18].



**Figura 2:** Formação do filme dopante pela técnica de *spin-on*: (a) o substrato é submetido à alta rotação, (b) evaporação dos solventes na estufa e (c) difusão em forno convencional com tubo de quartzo.

Baseado em simulações de células solares  $p^{+}nn^{+}$  com metalização por serigrafia realizadas com um programa computacional desenvolvido no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS e o programa PC-1D [19], no âmbito do projeto financiado pelo Ministério de Minas e Energia intitulado “Implementação de Duas Unidades Geradoras de Energia Elétrica com Módulos Fotovoltaicos Eficientes” [20], determinou-se que a resistência de folha das regiões  $p^{+}$  deveria ser de  $59 \Omega/\square$  a  $94 \Omega/\square$ . Considerando como ponto de partida os resultados dos trabalhos anteriores realizados por PINTO [15] e COSTA [18] sobre difusão de boro baseada em *spin-on*, fixou-se inicialmente o tempo de difusão em 20 min e variou-se a temperatura de difusão de  $900^{\circ}\text{C}$  a  $1020^{\circ}\text{C}$ .

Após a retirada dos borosilicatos por ataque baseado em ácido fluorídrico, realizou-se a limpeza RCA e depositou-se um filme antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície  $p^{+}$ , com o auxílio da evaporadora de filmes finos em alto vácuo. Em um lote de células solares, avaliou-se a passivação de superfície proporcionada por uma camada de óxido de silício crescida termicamente antes da deposição de  $\text{TiO}_2$ . Depois da evaporação do filme antirreflexo, é realizada a metalização por serigrafia em ambas as faces das células solares. Para finalizar, as bordas são cortadas ou isoladas por meio de um sistema com radiação laser para obter células solares de  $61,58 \text{ cm}^2$ .

Com o objetivo de determinar experimentalmente a região  $p^{+}$  ótima para células solares  $p^{+}nn^{+}$ , foram processados 16 lotes de células solares medindo-se a resistência de folha ( $R_{\square}$ ) das regiões  $p^{+}$  e o tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) pela técnica do decaimento da fotocondutividade. Foram fabricadas e caracterizadas 69 células solares pseudoquadradas de  $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ , com área de  $61,58 \text{ cm}^2$ . Foram processados nove lotes de células solares com tempo de difusão fixado em 20 min e variando-se a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  a  $1020^{\circ}\text{C}$ , seis lotes onde se fixou a temperatura em  $1000^{\circ}\text{C}$  e variou-se o tempo de difusão de 10 min a 40 min e um lote em que se avaliou a passivação de superfície com óxido de silício.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Influência da Temperatura de Difusão do Boro

A Tabela 1 fornece o valor médio da resistência de folha, medida em treze pontos de uma lâmina de silício, após o processo de difusão de boro. Também é apresentado o tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas após a difusão de boro. Para medir este tempo de vida de minoritários, as regiões  $n^{+}$  e  $p^{+}$  são extraídas mediante um ataque químico baseado em ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido acético. Durante a medida, a lâmina permanece imersa em HF 48 % para reduzir a recombinação em superfície e permitir uma estimativa do tempo de vida no volume da lâmina. Foi usada uma lâmina de cada lote para

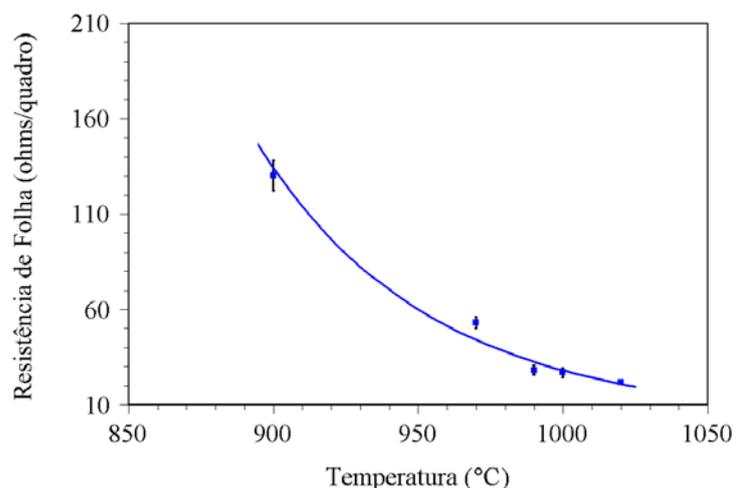
medir a resistência de folha das regiões dopadas e estimar o tempo de vida dos minoritários após a difusão de boro.

Observa-se que após os três passos térmicos de oxidação, difusão de fósforo e de boro, o tempo de vida dos minoritários degradou-se, pois o valor inicial típico para as lâminas utilizadas é de 300  $\mu\text{s}$ . No entanto, tempos de vida de minoritários da ordem de 116  $\mu\text{s}$ , em lâminas tipo n com resistividade de aproximadamente 9  $\Omega\cdot\text{cm}$ , apresentam comprimentos de difusão de 374  $\mu\text{m}$ , maior que a espessura da lâmina. Também se observou que quanto maior a temperatura do processo de difusão de boro, menor foi o tempo de vida medido para os minoritários, característica típica de processos com contaminação e que indica que este processo é o principal redutor deste parâmetro [21].

**Tabela 1:** Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) da região  $p^+$  e tempo de vida dos portadores minoritários na lâmina ( $\tau$ ) para diversas temperaturas de difusão de boro.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$R_{\square}$ -média ( $\Omega/\square$ )	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )
900	$130 \pm 8$	195
970	$53 \pm 3$	163
990	$28,1 \pm 2,4$	116
1000	$26,9 \pm 2,5$	116
1020	$21,8 \pm 1,1$	87

A resistência de folha da região  $p^+$  em função da temperatura é apresentada na Figura 3, onde se observa o rápido decréscimo deste parâmetro quando a temperatura aumenta de 900  $^{\circ}\text{C}$  para 1020  $^{\circ}\text{C}$ . Como foi comentado anteriormente, mediante simulações encontrou-se que o emissor ideal deveria ter uma resistência de folha da ordem de 59  $\Omega/\square$  a 94  $\Omega/\square$  e considerando os resultados apresentados na Figura 3, a temperatura ótima de difusão de boro estaria levemente abaixo de 970  $^{\circ}\text{C}$ . No entanto, como será visto, o processo térmico de difusão de boro que produziu as melhores células solares foi realizado a 1000  $^{\circ}\text{C}$ . A Figura 4 apresenta os valores de resistência de folha medidos nos treze pontos sobre uma lâmina de silício, para a região  $p^+$  e região  $n^+$ , para o processo de difusão de boro a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , por 20 min.

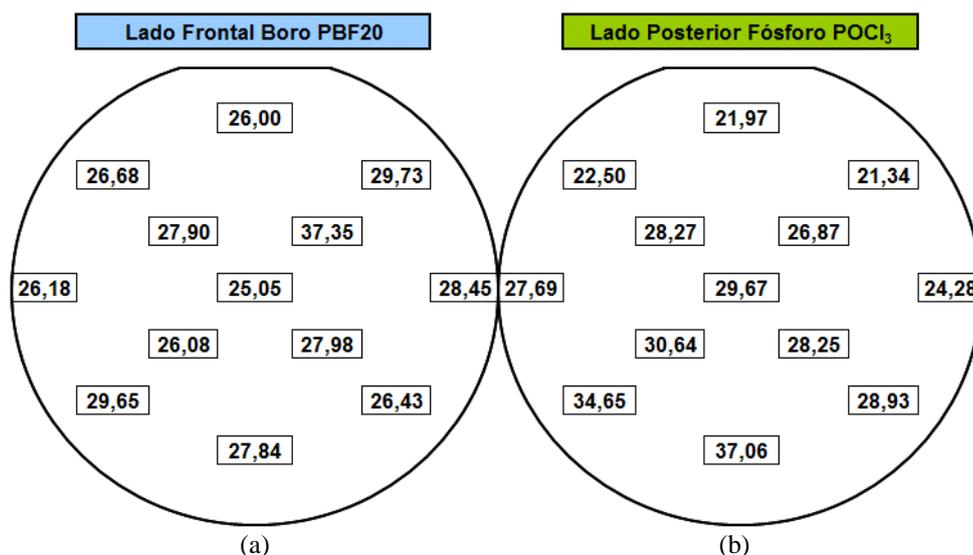


**Figura 3:** Resistência de folha da região  $p^+$  em função da temperatura de difusão de boro. A linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha.

A Tabela 2 apresenta os valores médios para os principais parâmetros elétricos de células solares, obtidos da curva  $I \times V$ , medida sob condições padrão (100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , espectro AM1,5G, temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ ) com um simulador solar classe C, com lâmpadas halógenas e filtros para radiação infravermelha [22]. A média foi calculada a partir das medidas das características elétricas de: a) 15 células solares processadas em

três lotes, com difusão de boro a temperatura  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b) 5 células para  $T = 970\text{ }^{\circ}\text{C}$ , c) 2 células para  $T = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d) 15 células para  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e e) 5 células para  $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nota-se que para a temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtém-se a melhor eficiência média. Destaca-se a elevada dispersão para todos os parâmetros relativos a células com difusão de boro a temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , explicada pela alta resistência de folha da região  $p^+$ . Os melhores valores de fator de forma, consequência de uma menor resistência em série, aparecem para processos de difusão de boro com temperaturas próximas de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando a resistência de folha da região  $p^+$  atinge valores da ordem de  $22\ \Omega/\square$  a  $28\ \Omega/\square$ . A melhor  $J_{sc}$  média foi obtida para temperatura de difusão de boro a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , devido a região dopada ser menos profunda e, deste modo, com melhor resposta espectral para menores comprimentos de onda da radiação incidente quando a superfície frontal é altamente recombinante (sem óxido passivador).



**Figura 4:** Distribuição da resistência de folha (em  $\Omega/\square$ ) da região (a)  $p^+$  e (b)  $n^+$  após a difusão de boro a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 20 min.

**Tabela 2:** Valores médios da densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) de células solares  $p^+nn^+$  com difusão de boro realizada a diferentes temperaturas.

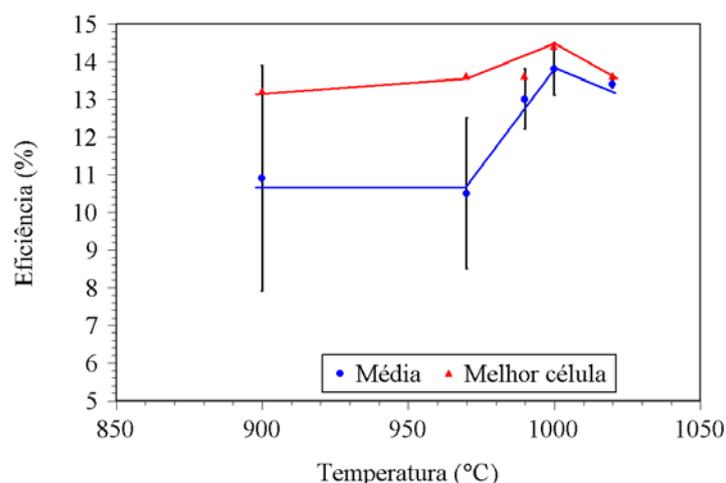
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
900	$32 \pm 6$	$535 \pm 60$	$0,60 \pm 0,09$	$10,9 \pm 3,0$
970	$26 \pm 4$	$589 \pm 8$	$0,692 \pm 0,015$	$10,5 \pm 2,0$
990	$31,0 \pm 0,4$	$582 \pm 12$	$0,720 \pm 0,02$	$13,0 \pm 0,8$
1000	$31,8 \pm 0,6$	$586 \pm 15$	$0,741 \pm 0,02$	$13,8 \pm 0,7$
1020	$30,4 \pm 0,2$	$595 \pm 2$	$0,743 \pm 0,006$	$13,4 \pm 0,1$

A Tabela 3 apresenta as características elétricas das melhores células de cada lote processadas em cada temperatura de difusão de boro. Observa-se um comportamento similar ao comentado em relação aos valores médios, destacando a elevada  $J_{sc}$  da melhor célula com difusão de boro a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Contudo, a melhor célula foi obtida para este processo a temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 5 resume o comportamento da eficiência frente a temperatura de difusão de boro. Com temperatura de difusão acima de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que resulta em uma maior profundidade de junção, a eficiência da célula solar deve diminuir porque a resistência de folha cai e o tempo de vida também é reduzido.

**Tabela 3:** Características elétricas das melhores células fabricadas, em função da temperatura de difusão de boro.

Temperatura (°C)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
900	34,0	560	0,690	13,2
970	32,5	593	0,704	13,6
990	31,3	590	0,734	13,6
1000	32,6	596	0,740	14,4
1020	30,4	595	0,752	13,6

**Figura 5:** Valores médios e máximos da eficiência das células solares para cada temperatura de difusão de boro. As linhas representam a tendência da eficiência em função da temperatura de difusão.

### 3.2 Influência do Tempo de Difusão do Boro

Como as melhores células foram fabricadas a temperatura de 1000 °C, fixou-se esta temperatura e variou-se o tempo de difusão de boro entre 10 min e 40 min.

A Tabela 4 apresenta o valor médio da resistência de folha, medida em treze pontos de uma lâmina de silício após o processo de difusão de boro e os valores de tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de silício.

Percebe-se que ao se variar o tempo de difusão, os valores de tempo de vida dos minoritários sofrem pequenas alterações, mas não há uma relação linear entre estes parâmetros. Os valores continuam sendo suficientes para produzir comprimentos de difusão de portadores minoritários maiores que a espessura da lâmina de silício.

**Tabela 4:** Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) da região  $p^+$  e tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de silício para diversos tempos de difusão de boro realizada a 1000 °C.

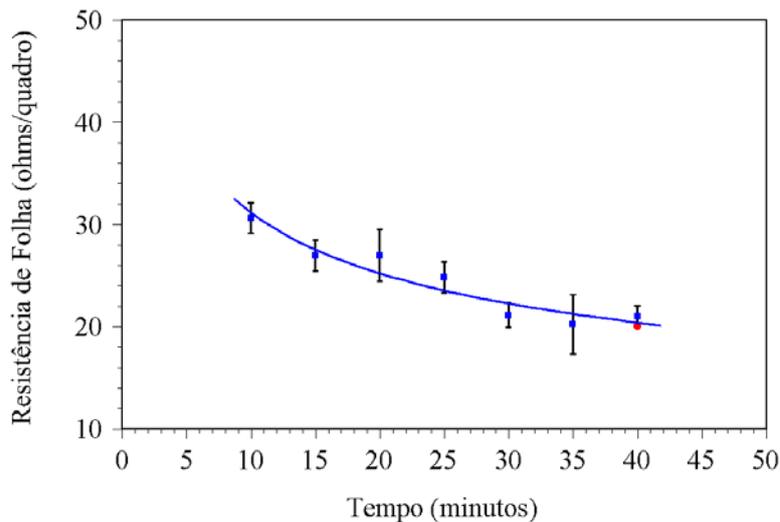
Tempo (min)	$R_{\square}$ -média ( $\Omega/\square$ )	$\tau$ ( $\mu$ s)
10	$30,6 \pm 1,5$	149
15	$26,9 \pm 1,5$	105
20	$26,9 \pm 2,5$	116
25	$24,8 \pm 1,5$	80
30	$21,1 \pm 1,2$	91
35	$20,2 \pm 2,9$	117

40	$21,0 \pm 1,0$	121
----	----------------	-----

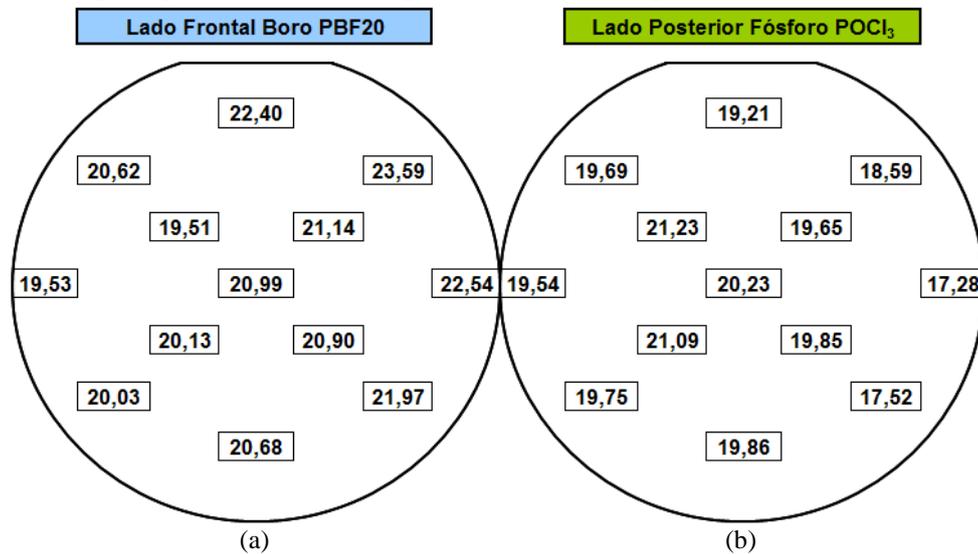
Conforme mostra a Figura 6, a resistência de folha cai lentamente com o aumento do tempo, como era esperado para o intervalo analisado. Este comportamento deve-se ao fato que o aumento do tempo no processo de difusão provoca uma maior penetração do dopante ocasionando o decréscimo da resistência de folha.

A Figura 7 apresenta a resistência de folha das regiões  $p^+$  e  $n^+$  após o processo de fabricação das células solares com temperatura de difusão de boro a 1000 °C, por 30 min.

As Tabelas 5 e 6 e a Figura 8 resumem os resultados das células solares fabricadas. Os resultados foram obtidos de nove processos com temperatura de difusão de boro de 1000 °C, totalizando 42 células solares. Para obter os valores médios, foram usadas quatro células solares (para  $t = 25$  min, 35 min e 40 min) e cinco células (para  $t = 10$  min, 15 min, 30 min).



**Figura 6:** Resistência de folha da região  $p^+$  em função da variação do tempo de difusão de boro na temperatura de 1000 °C. A linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha em função do tempo. O ponto vermelho corresponde a um resultado apresentado na referência [13].



**Figura 7:** Resistência de folha das regiões (a)  $p^+$  e (b)  $n^+$  após a difusão de boro a 1000 °C, por 30 min.

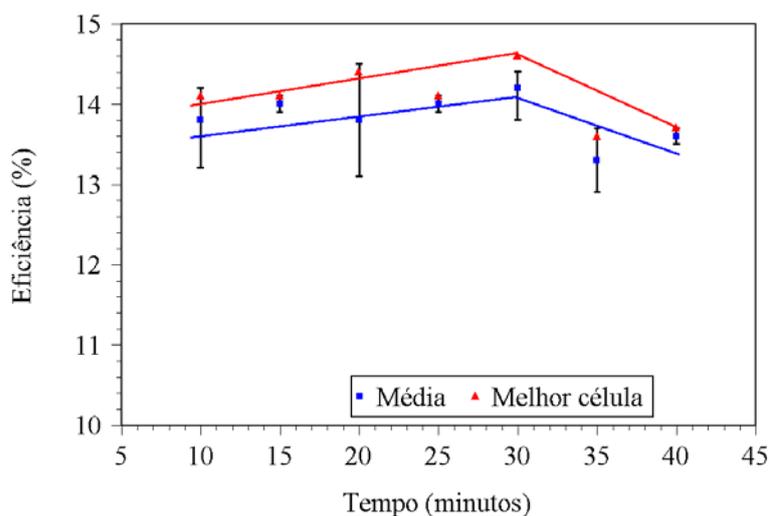
A difusão de boro realizada nos intervalos entre 15 min e 30 min produz as melhores células. Destaca-se que para  $t = 30$  min foram obtidos os melhores valores médios e a melhor célula, mas com pequenas diferenças em relação aos demais tempos. Deste modo, a combinação da temperatura de 1000 °C e tempo de 30 minutos para o processo de difusão do boro foi a que resultou em melhores eficiências.

**Tabela 5:** Valores médios dos principais parâmetros elétricos das células solares com difusão de boro a 1000 °C.

Tempo (min)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
10	32,1 ± 0,1	593 ± 2	0,727 ± 0,016	13,8 ± 0,4
15	32,1 ± 0,1	596 ± 1	0,731 ± 0,003	14,0 ± 0,1
20	31,8 ± 0,6	586 ± 15	0,74 ± 0,02	13,8 ± 0,7
25	32,2 ± 0,1	587,4 ± 0,2	0,740 ± 0,003	14,0 ± 0,1
30	32,7 ± 0,3	595 ± 2	0,73 ± 0,02	14,2 ± 0,4
35	30,0 ± 0,1	601 ± 1	0,736 ± 0,023	13,3 ± 0,4
40	30,5 ± 0,1	601 ± 1	0,744 ± 0,003	13,6 ± 0,1

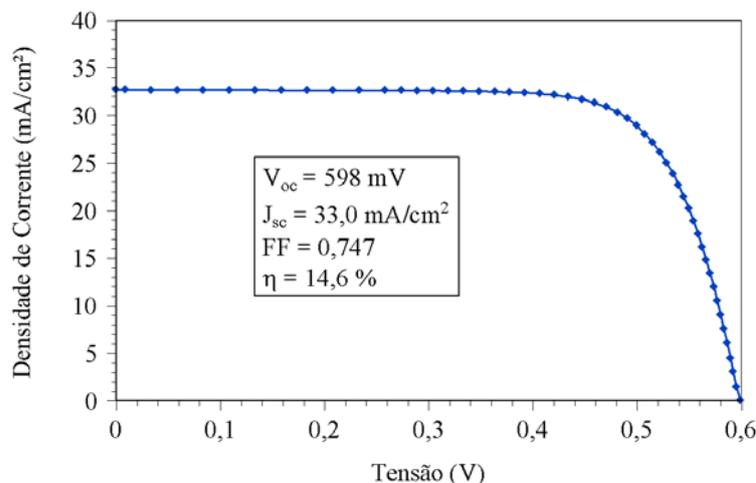
**Tabela 6:** Características elétricas das melhores células fabricadas para diferentes tempos de difusão de boro a 1000 °C.

Tempo (min)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
10	32,1	594	0,742	14,1
15	32,1	598	0,736	14,1
20	32,6	596	0,740	14,4
25	32,3	587	0,742	14,1
30	32,7	598	0,747	14,6
35	30,1	602	0,749	13,6
40	30,5	601	0,746	13,7

**Figura 8:** Valores médios e máximos da eficiência alcançada para cada tempo de difusão de boro a 1000 °C.

A Figura 9 apresenta a curva característica J-V (densidade de corrente em função da tensão elétrica), medida sob condições padrão, da melhor célula solar fabricada com difusão de boro a 1000 °C durante 30 min. Comparado com dispositivos semelhantes fabricados em outros laboratórios, mas passivados com SiN<sub>x</sub>:H, observa-se que os valores obtidos foram muito próximos. Por exemplo, DESRUES *et al.* [13], com lâminas FZ tipo n de 148,6 cm<sup>2</sup>, fabricaram células solares com eficiência média de 14,6 % (média de oito células) e eficiência máxima de 15 %, com  $J_{sc}$  de 31,5 a 32,5 mA/cm<sup>2</sup>, similares as obtidas neste trabalho,

mas com fatores de forma maiores, da ordem de 0,78. Com passivação baseada em  $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x\text{:H}$ , atingiram a eficiência média de 15,6 % e máxima de 15,9 %.



**Figura 9:** Curva característica J-V da melhor célula solar  $p^+nn^+$  fabricada com difusão de boro a 1000 °C durante 30 min.

### 3.3 Passivação de Superfície com Camada de $\text{SiO}_2$

Com o objetivo de verificar a possibilidade de passivar a superfície  $p^+$ , foi crescido termicamente um óxido de aproximadamente 10 nm sobre a lâmina de silício após a difusão de boro e limpeza de borosilicatos. A difusão de boro foi realizada a 1000 °C, por 25 min. A Tabela 7 resume os resultados das células solares.

Dos resultados da Tabela 7, observa-se que não houve uma melhora da  $J_{sc}$  e tanto o FF quanto a  $V_{oc}$  diminuíram com a passivação e como consequência, as células solares apresentaram eficiências menores que as anteriormente fabricadas sem óxido passivador. Atribui-se tais efeitos a uma possível depleção de átomos de boro em superfície [23] e a formação de um óxido com propriedades que exigem processos de queima de pastas a temperaturas maiores que as normalmente usadas nos processos desenvolvidos com pastas serigráficas e filmes de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 7:** Características elétricas de células solares com e sem óxido, com difusão de boro a 1000 °C, por 25 min.

Característica da Superfície	Resultado	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
Sem óxido	Média	$32,2 \pm 0,1$	$587,4 \pm 0,2$	$0,740 \pm 0,003$	$14,0 \pm 0,1$
	Melhor Célula	32,3	587	0,742	14,1
Com óxido	Média	$31,1 \pm 0,1$	$584 \pm 1$	$0,720 \pm 0,005$	$13,1 \pm 0,1$
	Melhor Célula	31,0	584	0,727	13,2

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$  com difusão de boro baseada em líquido dopante depositado por *spin-on* e processamento térmico em forno convencional, otimizando-se a temperatura e o tempo de difusão de boro.

Embora os resultados de simulações de células solares  $p^+nn^+$  indicassem que as regiões  $p^+$  deveriam ter resistências de folha de  $59 \Omega/\square$  a  $94 \Omega/\square$  e que os resultados experimentais de difusão de boro indicassem que o processo térmico deveria ser realizado a temperaturas levemente abaixo de 970 °C, as melhores células solares foram fabricadas a temperatura de 1000 °C. Fatores como depleção de átomos de boro em superfície ou regiões dopadas não uniformes não estavam previstas nas simulações.

Do ponto de vista da medida de tempo de vida dos portadores minoritários, constatou-se que o processo degrada as lâminas de silício FZ para todas as temperaturas e tempos analisados, mas que os valores no final do processo, da ordem de 120  $\mu$ s, permitem a obtenção de comprimentos de difusão maiores que a espessura da lâmina de silício e, deste modo, sendo suficientes para a produção de células solares  $p^+nn^+$  eficientes.

Considerando as características elétricas das células solares, observou-se que os melhores resultados foram obtidos para difusão de boro a 1000 °C, no intervalo de tempo de 20 min a 30 min, sendo que com 30 min de difusão foi produzida a melhor célula solar. Esta célula apresentou os seguintes parâmetros elétricos:  $V_{OC} = 598$  mV,  $J_{SC} = 32,7$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,747 e  $\eta = 14,6$  %. Estes resultados são próximos aos obtidos por DESRUES *et al.* [13] com tecnologia similar e diferentes métodos de passivação da superfície. A principal diferença das células desenvolvidas está no valor do fator de forma, um pouco menor que o publicado em [13].

A passivação de superfície baseada em óxido de silício crescido termicamente não mostrou ser eficaz para a passivação de superfícies  $p^+$  obtidas por difusão de boro a 1000 °C.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores, D.L. Bruschi e R.C. da Costa, agradecem a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pelas bolsas de estudos de mestrado e doutorado, respectivamente. O trabalho foi realizado no âmbito do projeto “Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos” e os autores agradecem o apoio financeiro da Financiadora de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia, proporcionado pelo convênio FINEP 1359/08. Os autores também agradecem a equipe do NT-Solar/PUCRS pelo apoio na fabricação e caracterização das células solares.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] HERING, G., “Year of the tiger - PV cell output roared in 2010 to over 27 GW - beating 2006 through 2009 combined - but can the year of the rabbit bring more multiples?”, *Photon International*, pp. 186-214, Mar. 2011.
- [2] MULLIGAN, W. *et al.*, “Low Cost, high volume production of > 22 % efficiency silicon solar cells”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 816-819, Milão, Sep. 2007.
- [3] MIHAILETCHI, V.D., *et al.*, “17.4 % efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 837-840, Milão, Sep. 2007.
- [4] SCHMIDT, J. *et al.*, “n-Type Silicon - The better material choice for industrial high-efficiency solar cells?”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 998-1001, Milão, Sep. 2007.
- [5] DHAMRIN, M., *et al.*, “Realization of high minority-carrier properties in low-resistivity n-type multi crystalline silicon”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1151-1154, Milão, Sep. 2007.
- [6] LIBAL, J., *et al.*, “Record efficiencies of solar cells based on n-type multi crystalline silicon”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1382-1386, Milão, Sep. 2007.
- [7] JOURDAN, J., VESCHETTI, Y., DUBOIS, S., *et al.*, “Formation of boron-doped region using spin-on dopant: Investigation on the impact of metallic impurities”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 16, n. 5, pp. 379-387, Jan. 2008.
- [8] CAMPBELL, M.P., *et al.*, “High efficiency, back-contact bifacial solar cells and application”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 976-979, Milão, Sep. 2007.

- [9] MIHAILETCHI, V.D., *et al.*, “High efficiency industrial screen printed n-type mc-si solar cells with front boron emitter”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1581-1585, Milão, Sep. 2007.
- [10] BUCK, T., *et al.*, “Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17 %”, In: *Proceedings of the 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1264-1267, Dresden, Alemanha, Sep. 2006.
- [11] HARDER, N., MERTENS, V., BRENDDEL, R., “Numerical simulations of buried emitter back-junction solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 17, n. 4, pp. 253-263, Jul. 2009.
- [12] GRANER, F., *et al.*, “Front surface passivation of n-type high-efficiency back-junction silicon solar cells using front surface field”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1262-1265, Milão, Sep. 2007.
- [13] DESRUES, T., JOURDAN, J., VESCHETTI, Y., *et al.*, “N-type Si solar cells with B-doped emitter using spin-on dopants”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1209-1212, Milão, Sep. 2007.
- [14] DHAMRIN, M., *et al.*, “Realization of high minority-carrier properties in low-resistivity n-type multicrystalline silicon”, In: *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1151-1154, Milão, Sep. 2007.
- [15] PINTO, J.L., PEREIRA, M.S., ZANESCO, I., *et al.*, “Análise da contaminação e do campo retrodifusor em células solares dopadas com boro”, In: *II CBENS - II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES*, Florianópolis, Nov. 2008.
- [16] BRUSCHI, D.L., *Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado com boro*, Dissertação de M. Sc, PUCRS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2010.
- [17] PAREKH, P.C., GOLDSTEIN, D.R., “The influence of reaction kinetics between  $BBr_3$  and  $O_2$  on the uniformity of base diffusion”, In: *Proceedings of the IEEE*, v. 57, n. 9, pp. 1507-1512, Sep. 1969.
- [18] COSTA, R.C., *Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz*, Dissertação de M.Sc, PUCRS, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2009.
- [19] BASORE, P.A., “PC-1D Version 4 for Windows: from analysis to design”, In: *Conference Record, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 377-381, Washington, May 1996.
- [20] ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., MALLMANN, A.P., 2009. *Implementação de duas unidades geradoras de energia elétrica com módulos fotovoltaicos eficientes*, In: Relatório de Atividades (27/12/2005 a 01/07/2009) 1-135, Convênio Ministério de Minas e Energia MME-008/2005, Porto Alegre, RS, 2009.
- [21] SCHIMIDT, P.F., PEARCE, C.W., “A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process”, In: *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, n. 3, pp. 630-637, March. 1981.
- [22] EBERHARDT, D., ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., “Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares”, In: *I CBENS - I Congresso Brasileiro de Energia Solar*, Fortaleza, April 2007.
- [23] MOEHLECKE, A., *Conceptos avanzados de tecnología para células solares con emisores  $p^+$  dopados con boro*. Tese de Doutorado, Universidade Politécnica de Madri, Madri, Espanha, 1996.