

# ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E DO CAMPO RETRODIFUSOR EM CÉLULAS SOLARES DOPADAS COM BORO

Jaqueline Ludvig Pinto – ludvigjaq@ig.com.br

Marcia da Silva Pereira – marcia.pereira@puccrs.br

Izete Zanesco – izete@puccrs.br

Adriano Moehlecke – moehlecke@puccrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

## 3.2 Células Fotovoltaicas

**Resumo.** Este trabalho teve como objetivo otimizar experimentalmente e analisar o campo retrodifusor formado com o líquido dopante PBF20 (boro), a existência de *gettering* e de contaminação e desenvolver um processo para fabricação de células solares  $n^+pp^+$ . A deposição do dopante líquido PBF20 por *spin-on* foi realizada na face posterior e a difusão em forno convencional. Foram fabricadas células solares de  $62 \text{ cm}^2$  e  $4,16 \text{ cm}^2$  em substratos de Si-Cz. Os efeitos de *gettering* e de contaminação foram avaliados por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários. Constatou-se que o tipo de tubo de difusão, o valor do tempo de vida dos portadores minoritários inicial e o tipo de lâmina de silício não interferem no valor do tempo de vida dos minoritários após difusão do dopante PBF20, com valor médio final da ordem de  $11 \mu\text{s}$  para todas as amostras. Os resultados experimentais da resistência de folha ( $R_{\square}$ ) mostraram que a melhor velocidade angular utilizada para a deposição do dopante é de  $3000 \text{ rpm}$  e que para obter a resistência de folha da ordem de  $20 \Omega/\square$ , a difusão deve ser a  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. Foi desenvolvido um processo para fabricação de células solares com boro na face posterior, formado com o dopante líquido PBF20 difundido em forno convencional. A maior eficiência das células industriais foi de  $10,4 \%$  com um fator de forma de  $0,74$ , típico para metalização por serigrafia. Para células de  $4,16 \text{ cm}^2$  com o mesmo tipo de metalização, a maior eficiência foi de  $12,3\%$ .

**Palavras-chave:** Célula Solar, *Gettering*, Contaminação, Campo Retrodifusor.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A redução do custo da energia elétrica produzida pela conversão da energia solar pode ser conseguida tanto pela redução dos custos de produção quanto pelo incremento da eficiência das células solares (Münzer *et al*, 2000). Apesar das células solares de laboratório fabricadas em silício monocristalino terem atingido a eficiência  $24,7\%$  no final do século 20, os valores médios industriais estão dentro do intervalo de  $12 \%$  a  $15 \%$  (Green *et al*, 1999). As células solares industriais geralmente são fabricadas com emissores homogêneos e metalização por serigrafia. São processos simples e de baixo custo, porém a eficiência das células solares está limitada a valores inferiores a  $15\%$  (Doshi *et al*, 1996).

A maior eficiência alcançada em células de silício monocristalino, crescido pela técnica *float-zone* (Si-FZ), de  $4 \text{ cm}^2$  de área, é de  $24,7 \%$  (Green *et al*, 1999). Em substratos de silício monocristalino Czochralski (Si-Cz), em células de mesma área, a máxima eficiência é de  $22 \%$ . A eficiência alcançada em células processadas em substratos de silício multicristalino é de  $19,8\%$ , para uma área de  $1 \text{ cm}^2$ . O processo para a obtenção destes dispositivos é elaborado e caro e, em consequência, foram fabricados em laboratórios de centros de pesquisa. No entanto, a eficiência alcançada em células de grande área é inferior. Em substratos de Si-FZ a máxima eficiência é de  $21,5 \%$  para uma área de  $149 \text{ cm}^2$ . Em lâminas de Si-Cz, de  $100 \text{ cm}^2$ , a máxima eficiência é de  $22,3 \%$ . Células solares processadas em substrato de silício multicristalino atingiram a eficiência de  $18,1\%$ , para uma área de  $138 \text{ cm}^2$  (Green *et al*, 2008).

O dopante PBF20 normalmente é empregado para a difusão em fornos de processos térmicos rápidos (RTP). Recentemente, Desrues *et al*. (2007) apresentaram resultados de células solares de  $148,6 \text{ cm}^2$ , processadas com este tipo de dopante e com difusão em forno convencional. A eficiência máxima alcançada em Si-FZ foi de  $15,9 \%$ .

Geralmente para formar a região  $p^+$  com difusão de boro é empregado o dopante  $\text{BBr}_3$  e são necessários processos de oxidação. Regiões de campo retrodifusor com dopantes líquidos depositados por *spin-on* e com difusão em forno convencional, podem resultar em perfis de difusão similares aos obtidos com  $\text{BBr}_3$  (Desrues *et al*, 2007). O objetivo deste artigo é apresentar o desenvolvimento e a análise de um processo de difusão do dopante PBF20 (fonte de boro) para formar a região  $p^+$  em Si-Cz em forno convencional. Neste trabalho, primeiramente foi analisada a contaminação e *gettering* durante a difusão e obtida experimentalmente a resistência de folha ( $R_{\square}$ ) em função do tempo e temperatura da difusão. A seguir foi implementado um processo de fabricação de células solares em Si-Cz, com campo retrodifusor (Back Surface Field) formado pela técnica desenvolvida.

A principal vantagem de utilizar o dopante PBF20 em comparação com o  $\text{BBr}_3$  é a redução de etapas e do custo do processo. Quando comparado com Al depositado por evaporação, a região  $p^+$  formada com boro apresenta maior concentração em superfície, junção mais uniforme, melhor passivação e permite a fabricação de células solares

bifaciais. Além disso, ocorre a redução do custo do processo, pois não é necessário um sistema de evaporação em alto vácuo, quando comparada com campo retrodifusor de Al. Um problema típico de células solares com Al é o empenamento das lâminas de silício (*bowing*), devido a diferença de coeficiente de dilatação entre os materiais, que pode ser evitado com o uso de boro na produção de células industriais.

## 2. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA REGIAO P<sup>+</sup> E ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E *GETTERING*

### 2.1 Análise dos Resultados para Tubos de Carbetto de Silício

Inicialmente foi realizada a difusão à temperatura de 900 °C variando o tempo com o objetivo de verificar a influência do tipo de tubo de difusão na contaminação da lâmina. A deposição por *spin-on* do dopante *Polyboron Film* PBF20 foi realizada a velocidade angular de 3000 rpm. Para a deposição de boro e difusão em fornos convencionais, usualmente utiliza-se o dopante líquido BBr<sub>3</sub>. O dopante líquido, dissolvido em solvente orgânico, é gotejado no centro da lâmina. Rapidamente a lâmina é colocada em rotação durante alguns segundos e o dopante espalha-se uniformemente sobre a superfície da lâmina. Para a evaporação dos solventes existentes no dopante, as lâminas são aquecidas a uma determinada temperatura em uma estufa.

Para cada processo no tubo de carbetto de silício foram utilizadas 4 lâminas de Si-Cz tipo p, com resistividade de base entre 1 Ωcm e 20 Ωcm, 100 mm de diâmetro, espessura entre 535 μm e 585 μm, com superfície texturada. Na Tab. 1. apresentam-se os valores médios e o desvio padrão do tempo de vida dos portadores minoritários e da resistência de folha para cada processo. A partir dos valores de tempo de vida dos portadores minoritários pode-se avaliar a contaminação ou *gettering*. O tempo de vida dos portadores minoritários foi medido pela técnica PCD (técnica de decaimento da fotocondutância) utilizando o equipamento WCT-100, da *Sinton Consulting*. Para as medidas de células dopadas com boro foi empregada a técnica de QSSPC (técnica do regime quase-permanente da fotocondutância) (Sinton *et al*, 1996). Esta técnica foi utilizada porque é a mais adequada para tempos de vida da ordem de grandeza do tempo de disparo da lâmpada usada, isto é, da ordem de 50 μs. A resistência de folha foi medida em 33 pontos da lâmina. O desvio padrão das medições permite avaliar a uniformidade da difusão.

Tabela 1. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) e da resistência de folha ( $R_{\square}$ ) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de carbetto de silício.

Tempo de Difusão (min)	$\tau_{\text{inicial}}$ (μs)	$\tau_{\text{final}}$ (μs)	$R_{\square}$ (Ω/□)
10	32 ± 3	12 ± 1	71 ± 20
20	42 ± 1	11 ± 1	79 ± 20
30	36 ± 5	11 ± 1	28 ± 40

Analisando a Tab. 1, conforme esperado, verifica-se que a resistência de folha tende a diminuir com o aumento do tempo de difusão. Também nota-se que há uma variação significativa deste parâmetro entre as amostras.

Os valores de tempo de vida dos portadores minoritários inicial são maiores que os valores após o processo de difusão. Portanto, constata-se que ocorreu contaminação das lâminas durante o processo de difusão em tubo de carbetto de silício com o dopante com boro PBF20. Para avaliar se a contaminação é devida ao tubo de carbetto de silício foram implementados e analisados processos em tubos de quartzo.

### 2.2 Avaliação da Contaminação em Tubos de Quartzo

Para a análise da contaminação em tubos de quartzo foram realizadas oxidações das lâminas em dois tubos de difusão: tubo de difusão de fósforo (tubo 2) e tubo de difusão de boro (tubo 3). Utilizaram-se três tipos de lâminas: três lâminas de Si-Cz, três lâminas de Si-FZ e três lâminas de Si-Cz-P com *pre-gettering* de fósforo para aumentar o tempo de vida dos portadores minoritários (Filomena, 2007).

Após o ataque na solução CP4 foi medido o tempo de vida inicial das lâminas. Em seguida, foi realizada a limpeza RCA padrão (RCA1 + RCA2) e foi implementada a oxidação das lâminas nos respectivos tubos de quartzo.

O tempo de vida dos portadores minoritários nas amostras após o processamento foi medido: 1) com óxido e 2) sem óxido e sem junção com imersão em ácido fluorídrico. Os resultados são apresentados na Tab. 2, Tab. 3 e Tab. 4, respectivamente para lâminas de Si-Cz, Si-Cz-P e Si-FZ.

Tabela 2. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) após oxidação para substratos de Si-Cz realizadas nos tubos 2 e 3 do forno de difusão.

Tubo	Lâmina	$\tau_{\text{inicial}}$ (μs)	$\tau_{\text{com óxido}}$ (μs)	$\tau_{\text{final}}$ (μs)
2	Si-Cz	51 ± 5	-	-
3		51 ± 4	35 ± 2	99 ± 7

Na tabela 2, nota-se que o tempo de vida das lâminas de Si-Cz, processadas no tubo 3, aumentou devido aos

mecanismos de *gettering*. Não foi medido o tempo de vida dos portadores minoritários das amostras processadas no tubo 2.

Os resultados para lâminas Si-FZ e Si-Cz mostram que o tempo de vida dos portadores minoritários final após a oxidação permaneceu similar ao tempo de vida dos portadores minoritários inicial. Após esta análise, constata-se que os tubos de quartzo 2 e 3 do forno de difusão não contaminam as amostras e, portanto, o tubo 3, específico para difusões com boro, não altera a qualidade do substrato. Este tubo foi utilizado para a análise do *gettering* de boro PBF20 depositado por *spin-on*.

Na tabela 3 e na tabela 4 verifica-se que o tempo de vida dos portadores minoritários com óxido é menor que o valor inicial, pois este óxido não passiva as superfícies das lâminas com a mesma eficácia do ácido fluorídrico.

Tabela 3. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) após oxidação para substratos de Si-Cz com *pre-gettering* de fósforo (Si-Cz-P) realizadas nos tubos 2 e 3 do forno de difusão.

Tubo	Lâmina	$\tau_{inicial}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{com\ \acute{o}xido}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{final}$ ( $\mu$ s)
2	Si-Cz-P	270 $\pm$ 20	85 $\pm$ 3	330 $\pm$ 20
3		400 $\pm$ 60	98 $\pm$ 8	150 $\pm$ 20

Tabela 4. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) após oxidação para substratos Si-FZ realizadas nos tubos 2 e 3 do forno de difusão.

Tubo	Lâmina	$\tau_{inicial}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{com\ \acute{o}xido}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{final}$ ( $\mu$ s)
2	Si-FZ	480 $\pm$ 20	68 $\pm$ 4	480 $\pm$ 30
3		270 $\pm$ 40	72 $\pm$ 8	290 $\pm$ 40

### 2.3 Tubo de Carbetto de Silício X Tubo de Quartzo

O processo de difusão A (tubo de carbetto de silício) foi repetido para a mesma temperatura de 900 °C e tempos de difusão do dopante PPBF20 de 10, 20 e 30 minutos no tubo 3. Este processo foi denominado de B. Os resultados obtidos no processo B foram comparados com os obtidos no processo A, como pode-se observar na Tab. 5. Desta forma, é possível comparar a influência do tipo de tubo na contaminação do substrato de Si-Cz, durante o processo de difusão de boro.

Comparando os valores médios do tempo de vida inicial e final das quatro amostras na Tab. 5, pode-se concluir que o tipo de tubo não está interferiu nos resultados encontrados e, portanto, a contaminação das amostras não é devida aos tubos onde é realizada a difusão e provavelmente a contaminação ocorre devido à impurezas do líquido dopante PBF20. Cabe comentar que segundo a tecnologia do forno, este pode influenciar nos processos a alta temperatura, contaminando as amostras. Conforme esperado, a resistência de folha média é similar para ambos tipos de tubos.

Tabela 5. Resultados para a resistência de folha ( $R_{\square}$ ) e tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) após a difusão do dopante PBF20 em tubo de carbetto de silício (A) e em tubo de quartzo (B).

Tempo de Difusão (min)	$\tau_{inicial}$ ( $\mu$ s)		$\tau_{final}$ ( $\mu$ s)		$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	
	A	B	A	B	A	B
10	32 $\pm$ 3	41 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	71 $\pm$ 20	88 $\pm$ 9
20	42 $\pm$ 1	51 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	79 $\pm$ 20	67 $\pm$ 40
30	36 $\pm$ 5	34 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	28 $\pm$ 40	47 $\pm$ 20

### 2.4 Influência do Tempo de Vida Inicial

Da análise anterior, verificou-se que a difusão do dopante PBF20 diminui o tempo de vida dos minoritários do substrato para lâminas de Si-Cz. No entanto, é importante verificar se esta redução depende do tempo de vida inicial das amostras.

O processo B foi implementado, isto é, foi realizada a difusão na temperatura de 900 °C durante 10, 20 e 30 minutos, utilizando dois diferentes tipos de lâminas: Si-Cz e amostras com *pre-gettering* de fósforo (Si-Cz-P com elevado tempo de inicial).

Da mesma forma que nos processos anteriores, foi realizado um ataque em CP4 e após esse procedimento, mediu-se o tempo de vida dos portadores minoritários inicial. O passo seguinte foi à limpeza RCA e a deposição do dopante PBF20. Após a difusão no tubo de quartzo e retirada a junção, foi medido o tempo de vida final ( $\tau_{final}$ ). Os resultados são apresentados na Tab. 6 e na Fig. 1.

Tabela 6. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de quartzo.

Lâmina	Tempo de Difusão (min)	$\tau_{inicial}$	$\tau_{final}$
Si-Cz-P	10	440	10
Si-Cz		41	7
Si-Cz-P	20	287	30
Si-Cz		51	7
Si-Cz-P	30	330	8
Cz		34	7

Comparando os resultados das amostras, nota-se que o tempo de vida final é similar para todas as lâminas independente do tempo de vida inicial. O tempo de vida final médio é de 11  $\mu$ s, considerando os tempos de difusão de 10, 20 e 30 minutos. Conseqüentemente, o tempo de vida está limitado pela difusão do dopante com boro PBF20.

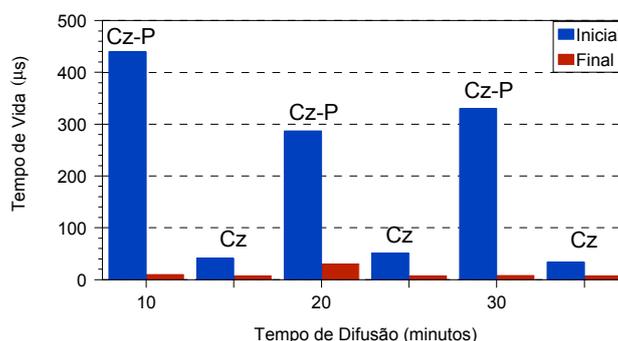


Figura 1. Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício Cz, tipo p, com (Cz-P) e sem (Cz) *pre-gettering*, antes e depois das difusões do boro com o dopante PBF20 em forno convencional.

## 2.5 Influência da Deposição do Dopante na Resistência de Folha

Nos processos anteriores, a deposição do dopante líquido por *spin-on* foi implementada com a velocidade angular de 3000 rpm, (Fimltronics, 1999). Com a finalidade de avaliar a influência da velocidade angular na resistência de folha, foi realizada a deposição do líquido dopante com a velocidade de angular da amostra de 3000 rpm e 5000 rpm. A difusão no tubo de quartzo foi executada a 900 °C e 1000 °C, para o tempo de difusão de 30 minutos e 60 minutos. O objetivo desta etapa é avaliar a uniformidade da resistência de folha e o valor deste parâmetro para formar a região de BSF de células solares.

Simulações para otimização de células solares, desenvolvidas pela equipe do Núcleo tecnológico (NT-Solar), indicam que a região do campo retrodifusor (BSF) deve apresentar resistência de folha da ordem de 20  $\Omega/\square$ . Na tentativa de obter este valor experimentalmente, implementou-se a difusão a 900 °C e 1000 °C para os tempos de 30 minutos e 60 minutos.

Foram processadas quatro lâminas para cada difusão. Nas Tab. 7 e Tab. 8 apresentam-se as médias de resistência de folha em cada lâmina e a média do processo de difusão, para a velocidade angular durante a deposição do líquido dopante de 3000 rpm e 5000 rpm, respectivamente.

Tabela 7. Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$R_{\square}^{lâm1}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{lâm2}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{lâm3}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{lâm4}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{média}$ ( $\Omega/\square$ )
900	30	43 ± 1	38 ± 4	47 ± 8	46 ± 5	44 ± 4
	60	31 ± 2	31 ± 1	41 ± 3	38 ± 2	35 ± 4
1000	30	18 ± 4	16 ± 4	17 ± 4	14 ± 1	16 ± 1
	60	13 ± 3	14 ± 3	12 ± 2	12 ± 2	13 ± 1

Comparando a Tab. 7 com a Tab. 8, constata-se que a resistência de folha apresenta maior uniformidade em uma mesma lâmina e entre as amostras, quando a velocidade angular de 3000 rpm foi utilizada para a deposição do dopante.

Também nota-se que, para a menor velocidade angular, a resistência de folha diminui com o aumento da temperatura e do tempo, conforme esperado. Portanto, para a fabricação de células solares foi empregada a velocidade angular de 3000 rpm para a deposição do líquido dopante. O tempo de vida dos portadores minoritários das amostras foi medido e verificou-se novamente que para ambas velocidades angulares este padrão sofreu uma redução significativa, com valores finais similares aos apresentados anteriormente.

Tabela 8. Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 5000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$R_{\square}^{\text{lâm1}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm2}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm3}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm4}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{Média}}$ ( $\Omega/\square$ )
900	30	122 ± 20	54 ± 6	48 ± 5	91 ± 20	79 ± 30
	60	105 ± 10	44 ± 8	34 ± 5	58 ± 5	60 ± 30
1000	30	14 ± 2	15 ± 4	25 ± 10	51 ± 30	26 ± 20
	60	15 ± 4	15 ± 3	47 ± 30	52 ± 20	32 ± 20

## 2.6 Determinação Experimental da Resistência de Folha

Nesta etapa o objetivo é determinar experimentalmente a resistência de folha para as temperaturas de difusão de 900 °C e 1000 °C, quando o dopante PBF20 é depositado a 3000 rpm. Também se mediu o tempo de vida dos portadores minoritários antes e após a difusão para confirmar os resultados apresentados anteriormente. Desta forma, se estabelece o processo para obter a resistência de folha para formar a região de BSF de células solares. Para cada processo foram utilizadas quatro amostras Si-Cz e os tempos de difusão selecionados foram de 10, 15, 20, 30 e 60 minutos. Na Tab. 9 são apresentados os resultados de resistência de folha. Confirma-se a uniformidade da difusão entre lâminas e em uma mesma lâmina, indicando que o processo é adequado para a fabricação de células solares. Verifica-se que os valores experimentais a 1000 °C da resistência de folha para formar a região de BSF são próximos aos otimizados por simulação em trabalhos anteriores (Wehr, 2008).

Tabela 9. Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	$R_{\square}^{\text{lâm1}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm2}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm3}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{lâm4}}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{\square}^{\text{Média}}$ ( $\Omega/\square$ )
900	10	71 ± 1	47 ± 3	60 ± 7	51 ± 5	57 ± 9
	15	72 ± 4	73 ± 3	75 ± 3	60 ± 4	70 ± 6
	20	63 ± 3	61 ± 2	62 ± 2	60 ± 1	61 ± 3
	30	43 ± 1	38 ± 4	47 ± 8	46 ± 5	44 ± 4
	60	31 ± 2	31 ± 1	41 ± 3	38 ± 2	35 ± 4
1000	10	23 ± 1	21 ± 1	26 ± 1	26 ± 1	24 ± 2
	15	20 ± 2	22 ± 1	23 ± 1	24 ± 1	21 ± 2
	20	17 ± 1	19 ± 2	20 ± 1	20 ± 1	19 ± 2
	30	18 ± 4	16 ± 4	17 ± 4	14 ± 1	16 ± 1
	60	13 ± 3	14 ± 3	12 ± 2	12 ± 2	13 ± 1

Na Fig. 2 ilustra-se a resistência de folha em função da temperatura e do tempo de difusão. Conforme esperado, para cada temperatura, nota-se a diminuição da resistência de folha com o aumento do tempo e temperatura.

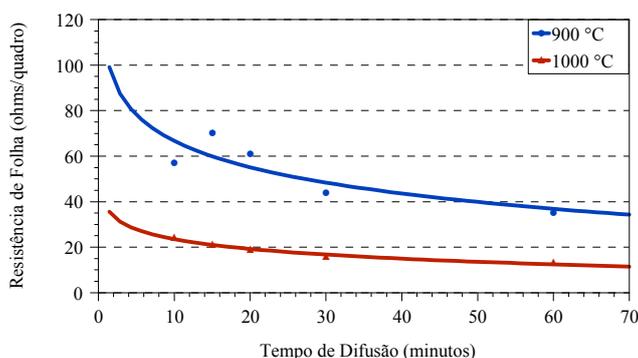


Figura 2. Resistência de folha em função dos parâmetros do processo para a difusão de boro com o dopante líquido PBF20.

Da mesma forma que nos processos anteriores, foram realizadas medições do tempo de vida dos portadores minoritários para verificar se ocorrem mecanismos de *gettering* proporcionados pela difusão de boro.

Pode-se observar na Tab. 10 e nas Fig. 3 e Fig. 4 que o tempo de vida nas lâminas após difusão de boro, para todas temperaturas e todos os tempos de difusão, reduziu-se em média de 68  $\mu$ s para 21  $\mu$ s, comprovando que esse processo de difusão não é eficaz e, além disso, diminui o tempo de vida das amostras.

Na bibliografia, resultados similares foram encontrados. Difusões de boro com o dopante PBF20 em lâminas de silício não provocam mecanismos de *gettering* e, ao contrário, reduzem o tempo de vida dos minoritários (Desrués *et al*, 2007), (Kreinin *et al*, 2000) e (Lee *et al*, 2004).

Tabela 10. Tempo de vida dos portadores minoritários antes e após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$\tau_{inicial}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{final}$ ( $\mu$ s)
900	10	59 $\pm$ 10	21 $\pm$ 10
	15	53 $\pm$ 10	16 $\pm$ 10
	20	67 $\pm$ 20	18 $\pm$ 10
	30	42 $\pm$ 10	20 $\pm$ 10
	60	88 $\pm$ 30	29 $\pm$ 20
1000	10	65 $\pm$ 10	20 $\pm$ 10
	15	72 $\pm$ 10	21 $\pm$ 10
	20	62 $\pm$ 10	19 $\pm$ 10
	30	91 $\pm$ 40	24 $\pm$ 10
	60	86 $\pm$ 40	20 $\pm$ 10

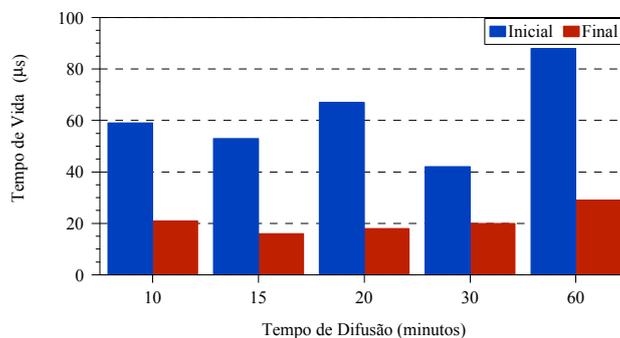


Figura 3. Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de Si-Cz, tipo p, antes e depois das difusões do boro com o dopante PBF20 em forno convencional a 900°C.

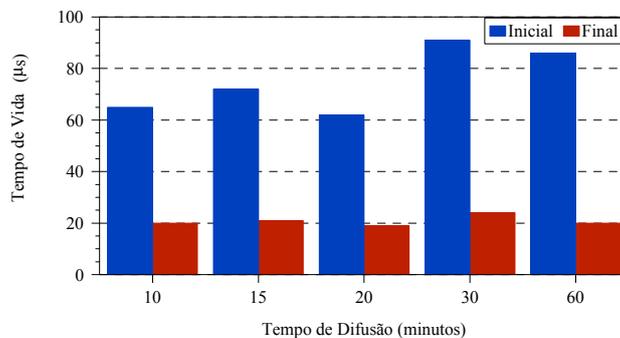


Figura 4. Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de Si-Cz, tipo p, antes e depois das difusões do boro com o dopante PBF20 em forno convencional a 1000°C.

### 3 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

#### 3.1 Processo de Fabricação

Após a análise experimental para avaliar a resistência de folha e o tempo de vida dos minoritários nas lâminas depois da difusão do dopante com boro PBF20 em forno convencional, foi projetado um processo completo para fabricação de células solares. A estrutura das células solares é  $n^+pp^+$ , com áreas de  $62 \text{ cm}^2$  e  $4,16 \text{ cm}^2$ . Para este processo, foram utilizadas lâminas de Si-Cz, tipo p com resistividade de base entre  $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  e  $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  e  $100 \text{ mm}$  de diâmetro.

O processo foi focado em duas difusões: uma específica para a formação do campo retrodifusor  $p^+$  e outra para a formação do emissor  $n^+$ . Para a difusão com boro, o tempo foi de 30 minutos à temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O processo iniciou com a texturação da superfície, usando o processo padrão do Núcleo Tecnológico de Energia Solar Fotovoltaica (NT-Solar), limpeza RCA completa, deposição do dopante *Polyboron Film* PBF20 à velocidade angular de  $3000 \text{ rpm}$  e evaporação dos solventes na estufa. O dopante foi difundido no tubo 3 do forno de difusão para formar a região de BSF. Após a difusão das lâminas, foi retirado o borosilicato em banho de ácido fluorídrico e realizada uma limpeza RCA. Uma oxidação foi realizada a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 120 minutos para proteger a face com boro da difusão de fósforo (Ghandhi, 1994). Após a oxidação de proteção, somente foi retirado o óxido na face frontal, utilizando um equipamento especificamente projetado para esta etapa, que permite que a solução ácida não escorra para a face com difusão de boro (Pereira 2007). A remoção do óxido foi realizada em solução de ácido fluorídrico e água deionizada (proporção 1:10).

Na face com boro protegida com óxido foi executada a difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$ . Para completar o processo foram implementados os seguintes passos:

- oxidação para passivação das superfícies;
- evaporação do filme anti-reflexo de  $\text{TiO}_2$ ;
- metalização por serigrafia e queima das pastas com dois valores diferentes de temperatura:  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $975 \text{ }^\circ\text{C}$  e velocidade da esteira de  $220 \text{ cm/min}$  (Olainsen *et al.*, 2006);
- isolamento entre as regiões  $n^+$  e  $p^+$  com o sistema laser.

As células foram metalizadas por serigrafia com a pasta PV156 (Ag) na face frontal e PV202 (Ag e Al) na face posterior, fornecidas pelo fabricante DuPont. Após o isolamento entre as regiões  $n^+$  e de BSF com um sistema laser, as características I-V foram medidas em um simulador solar com sistema de aquisição de dados automatizado, sob irradiância de  $1000 \text{ W/m}^2$ , espectro AM1,5G e temperatura das células de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A resistência de folha foi medida após a retirada do óxido nas faces com difusão de fósforo e boro. A resistência de folha na face com boro foi ligeiramente alterada após a oxidação, apresentando valor médio de  $(26 \pm 1) \text{ } \Omega/\square$ . Antes da oxidação o valor médio da resistência de folha na face dopada com boro foi de  $(23 \pm 1) \text{ } \Omega/\square$ . Provavelmente houve segregação do boro ao mesmo tempo em que houve um aumento na profundidade da difusão. Na face com fósforo a resistência de folha foi de  $(59 \pm 8) \text{ } \Omega/\square$ .

Também foi medido o tempo de vida dos portadores minoritários. O valor encontrado com óxido de passivação foi da ordem de  $21 \text{ } \mu\text{s}$ . Após o ataque químico em CP4 para a eliminação da junção pn e com a amostra imersa em ácido fluorídrico, o tempo de vida da amostra foi de  $31 \text{ } \mu\text{s}$ , bastante inferior ao valor inicial.

Na metalização por serigrafia, a queima de pasta foi realizada a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $975 \text{ }^\circ\text{C}$  com velocidade da esteira de  $220 \text{ }^\circ\text{C cm/min}$ . Os resultados da caracterização elétrica para seis células solares com área de  $62 \text{ cm}^2$  são mostrados na Tab. 11.

Tabela 11. Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares em função da temperatura de queima de pasta para a velocidade de esteira de  $220 \text{ cm/min}$ .

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF	$\eta$ (%)
950	545	25,3	0,68	9,4
	543	24,1	0,74	9,6
	550	24,8	0,72	9,8
Média	546	24,7	0,71	9,6
975	545	25,6	0,70	9,3
	549	25,0	0,71	9,7
	553	25,8	0,73	10,4
Média	549	25,5	0,71	9,8

Analisando a Tabela 11 constata-se que a maior eficiência das células foi de  $10,4 \%$ . A densidade de corrente de curto-circuito é menor que a esperada, provavelmente devido a qualidade da textura. O maior fator de forma é de  $0,74$ , típico para a metalização por serigrafia. No entanto, apresenta pouca uniformidade. Verifica-se também que a

temperatura de queima de pasta praticamente não influencia na performance da célula solar. A eficiência média foi de 9,6 % e 9,8% para a temperatura de 950 °C e 975 °C.

O processo de fabricação de células industriais de grande área apresenta maior dificuldade para obter eficiências significativas, devido a problemas de resistência série, homogeneidade das regiões dopadas, malha de metalização, etc.

Para comparar os resultados de células de 62 cm<sup>2</sup> com células de 4,16 cm<sup>2</sup>, o mesmo processo foi repetido, porém foram fabricadas 21 células solares de 4,16 cm<sup>2</sup>.

Na Tab. 12 mostram-se os resultados das curvas I-V das células processadas em uma lâmina e na Tab. 13 os valores médios das sete células fabricadas em cada lâmina. A maior eficiência é de 12,3 %, superior a eficiência de 10,4 % da célula de grande área. Também é importante observar que nas células de 4,16 cm<sup>2</sup>, as características elétricas apresentam pouca diferença. O valor médio da eficiência das células fabricadas em uma lâmina é de 11,8 %.

Tabela 12. Tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>sc</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares de 4,16 cm<sup>2</sup> processadas em uma lâmina.

Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA / cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
A	547	28,7	0,75	11,8
B	546	29,1	0,72	11,5
C	541	29,5	0,72	11,5
D	545	30,0	0,75	12,3
E	545	29,7	0,75	12,2
F	541	28,3	0,75	11,4
G	546	28,9	0,74	11,7

Tabela 13. Valores médios da tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>sc</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das sete células solares de 4,16 cm<sup>2</sup> processadas em cada lâmina.

Lâmina	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA / cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
B09	545 ± 2	29,2 ± 0,6	0,74 ± 0,01	11,8 ± 0,4
B10	538 ± 2	27,9 ± 0,8	0,75 ± 0,01	11,3 ± 0,4
B11	536,9 ± 0,2	27,9 ± 0,9	0,73 ± 0,05	11,3 ± 0,4

#### 4 CONCLUSÕES

Os efeitos de *gettering* e de contaminação foram avaliados por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários. Compararam-se os resultados para a difusão do dopante líquido PBF20 em forno convencional com tubos de carbetto de silício e de quartzo. Constatou-se que o tipo de tubo não interfere nos resultados. O tempo de vida dos portadores minoritários diminui de forma significativa após a difusão do dopante PBF20, devido à difusão de boro nas lâminas. Este resultado foi comprovado com a oxidação de lâminas em tubos de quartzo, nas quais o tempo de vida não foi alterado após a oxidação.

Para o processo de difusão do dopante líquido PBF20 em forno convencional com tubo de quartzo, verificou-se que o tempo de vida inicial nas amostras não influencia no valor do tempo de vida após a difusão. O processo foi implementado para lâminas Si-Cz e Si-Cz com *pre-gettering* no tubo 3 do forno. O tempo de vida dos minoritários final foi similar para todas as amostras, com valor médio de 11 μs.

Da otimização experimental da resistência de folha em lâminas de Si-Cz utilizando o processo de deposição do dopante por *spin-on* e posterior difusão em forno convencional, concluiu-se que a velocidade angular da lâmina durante a deposição do líquido dopante deve ser de 3000 rpm, para que haja uniformidade no perfil de dopagem. Após esta conclusão, a resistência de folha foi determinada experimentalmente em função da temperatura e tempo de difusão e verificou-se que para obter a resistência de folha para a região de BSF da ordem de 20 Ω/□, a difusão deve ser a 1000 °C, durante 30 minutos.

Na fabricação de células solares foi implementada a difusão de boro e fósforo realizada em processos separados, com oxidação a 1000 °C para proteger a face com boro da difusão de fósforo. A resistência de folha da face com boro permaneceu similar ao valor antes da oxidação, com valor médio de (26 ± 1) Ω/□. Constatou-se que a maior eficiência das células de grande área é de 10,4 %. Obteve-se um fator de forma de 0,74, típico para metalização por serigrafia. A tensão de circuito aberto é similar à média das células com BSF comercialmente industrializadas. Verifica-se também que a temperatura da queima de pastas praticamente não interfere nos resultados, sendo a eficiência média de 9,6% para temperatura de 950 °C e 9,8 % para temperatura de 975 °C. Para comparação, o processo foi repetido para fabricar células de 4,16 cm<sup>2</sup>. A maior eficiência foi de 12,3 %, superior à eficiência de 10,4% nas células de grande área.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de estudos de mestrado e doutorado e a Companhia Estadual de Energia e Distribuição Elétrica (CEEE-D) pelos recursos financeiros para elaboração deste projeto.

### **REFERÊNCIAS**

- Desrues, T. Jourdan, J. Veschetti, Y. Monna, R. 2007. N-Type SI Solar Cells With B-doped Emitter Using Spin-on Dopants (SOD).. Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan.
- Filmtronics. 1999. Inc. Semiconductor Process Materials, Manual for spin-on diffusants, Pennsylvania.
- Filomena, G. 2007. Análise de Processos de Limpeza e Difusão na Fabricação de Células Solares. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Ghandhi, S .K. 1994. VLSI Fabrication principles: Silicon and Gallium Arsenide. New York, NY J. Wiley. 2° ed.834 p.
- Green, M.A., Zhao, J., Wang, A., Wenham, S.R. 1999. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 46, n. 10, pp. 1940-1947.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. 2008. Solar Cells Efficiency Tables (Version 31). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16, pp. 61-67.
- Kreinin, L. *et al.* 2000. Silicon Solar Cell with Back Surface Field Formed by Simultaneous Al and B Diffusion, 16<sup>th</sup> EPSEC, Vol. II, 1508-1512.
- Lee, J. Y. *et al.* 2004. Boron Back Surface Field Using Spin-on Dopants by Rapid Thermal Processing, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 44, n. 6, pp.1581-1586
- Münzer, K. A. Holderman, K. T. Schlosser, R. E. Sterk, S. 2000. High. Efficiency silicon solar cells for manufacturing. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, pp. 1185-1188.
- Ohtsuka, H. Sakamoto, M. Tsutsui, K. Yazawa, Y. 2000. Bifacial silicon solar cells with 21.3% front efficiency and 19.8% rear efficiency. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 8, pp. 385-390.
- Olainsen, B. R. Holt, A. Marstein, E. S. 2006. Optimization of a Firing Furnace. In: 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden. Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2006. p. 1083 – 1087.
- Pereira, M. S. 2007. Análise de Gettering por Alumínio no Processo de Fabricação de Células Solares. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Sinton, A. R., Cuevas, A. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority carrier im semiconductor from quase-steady-state photoconduance data. J. Appl. Physics, 69 (17), 1996. p. 2510-2512.
- Wehr, G. 2008. Otimização das regiões dopadas e desenvolvimento de células solares industriais em substratos de silício multicristalino. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**Abstract.** *The goal of this paper was to optimize experimentally and analyze the boron back surface field and the existence of gettering and contamination as well as to develop a process to produce  $n^+ pp^+$  solar cells. The deposition of the PBF20 liquid dopant by spin-on was carried out on the rear face in a conventional diffusion furnace. Solar cells of 62 cm<sup>2</sup> and 4.16 cm<sup>2</sup> were fabricated on Si-Cz substrates. The effects of gettering and contamination were evaluated by measuring the minority carrier lifetime. It was verified that the kind of diffusion tube, the value of the inicial minority carrier lifetime and the kind of silicon wafer do not interfere in the value of the minority carrier lifetime after diffusion of the PBF20 dopant, with final average value around 11  $\mu$ s for all samples. The sheet resistance shown that the angular velocity to carrier out the dopant deposition can be 3000 rpm. The sheet resistance of 20  $\Omega/\square$  can be obtained with the temperature diffusion of 1000 °C during 30 minutes. A process was developed to fabricate solar cells with boron on rear face formed by PBF20 liquid dopant diffusion in conventional furnace. The highest efficiency of the industrial solar cells was 10,4 % with a fill factor of 0,74, typical for screen-printing metallization . For solar cells with 4,16 cm<sup>2</sup> and the same metallization the better efficiency was 12,3 %.*

**Key words:** *Solar Cell, Gettering, Contamination, Back Surface Field.*