

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DIFUSÃO DE BORO NA PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES $P^+NN^+$ EM SILÍCIO CRISTALINO

Diogo Lino Bruschi – diogobruschi@gmail.com

Adriano Moehlecke – moehleck@puccrs.br

Izete Zanescio – izete@puccrs.br

Rita de Cássia da Costa – ritinhac@terra.com.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.** O silício tipo n vem despertando o interesse mundial devido a sua maior tolerância a impurezas, tais como ferro e oxigênio, por apresentar degradação reduzida e maior tempo de vida dos portadores minoritários. 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 e com metalização por serigrafia. A região  $p^+$  foi produzida a partir de boro depositado por spin-on e difusão a alta temperatura em forno convencional. A temperatura do processo de difusão de boro foi otimizada no intervalo de 900 °C a 1020 °C considerando as características elétricas das células solares. Os melhores dispositivos foram fabricados com difusão de boro a 1000 °C por 20 min, atingindo-se uma eficiência de 14,6 %.

**Palavras-chave:** Células solares, Si-FZ tipo n, Dopagem, Boro.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A produção mundial de células solares vem crescendo a taxas elevadas na última década e em 2009 foram produzidos mais de 12 GW, sendo que as tecnologias baseadas em lâminas de silício cristalino dominam o mercado (Hirshman, 2010).

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, pois a resistência ao impacto de partículas ionizantes era o aspecto decisivo. 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. Estes substratos são dopados com fósforo e este tipo de silício é potencialmente mais estável que o atualmente utilizado que é dopado com boro. Além disso, resultados experimentais demonstram maior potencial para obter altas eficiências (Mulligan *et al.*, 2007 e Schmidt *et al.*, 2007).

Para produzir células em substratos n com junção pn na face frontal, se utiliza o boro como dopante para produzir o emissor  $p^+$ . A obtenção destas regiões dopadas 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 (Dhamrin *et al.*, 2007, Desrues *et al.*, 2007, Jourdan *et al.*, 2008, Pinto *et al.*, 2008).

O objetivo deste trabalho é apresentar um processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$  com dopagem de boro realizada por deposição de líquido dopante por *spin-on* e difusão em forno convencional de alta temperatura. Especificamente foi variada a temperatura do processo de difusão de boro e utilizaram-se parâmetros elétricos das células solares para comparar os processos. Foram fabricadas células solares pseudoquadradas de 80 mm x 80 mm (área de 61,58 cm<sup>2</sup>). Foi usado o dopante PBF20, da Filmtronics, depositado por *spin-on*, para formar a região  $p^+$  e a região  $n^+$  de campo retrodifusor (*back surface field*) foi formada com POCl<sub>3</sub>. As células solares foram metalizadas por serigrafia, com pastas de prata e prata/alumínio.

## 2. PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A Fig. 1 mostra o esquema do processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$  com o dopante PBF20, baseado na difusão de boro e fósforo em fornos de alta temperatura.

Inicialmente, as lâminas de silício monocristalino FZ, tipo n, de 100 mm de diâmetro, resistividade de 9 Ω.cm de são submetidas a etapa de texturação das superfícies em um banho de KOH, que possibilita reduzir a refletância das mesmas de 33 % para 11 %. Em seguida, é realizada uma limpeza RCA das lâminas baseada em soluções químicas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH e HCl. Então, as lâminas são introduzidas em um forno de alta temperatura, com câmara de quartzo, para oxidação das superfícies das lâminas. Este óxido tem a finalidade de proteger uma das faces das lâminas da difusão de fósforo. 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 resíduos de resina, é implementada uma limpeza RCA.

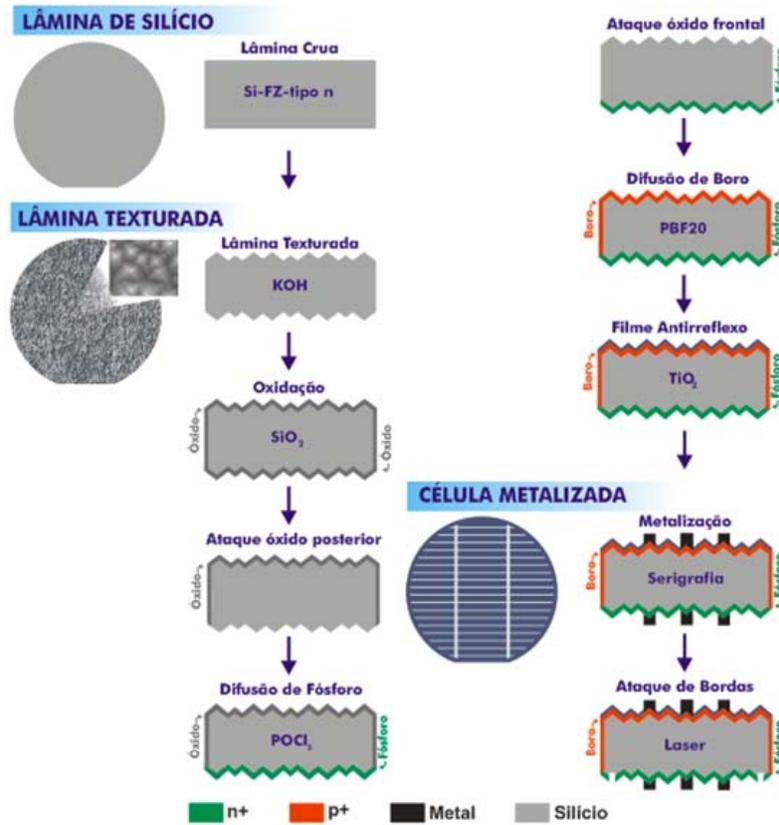


Figura 1 – Principais etapas implementadas para fabricação das células solares  $p^+nn^+$ .

A região do campo retrodifusor (BSF)  $n^+$  foi implementada com o dopante  $POCl_3$ . A região de BSF cria um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície. A região  $n^+$  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  $POCl_3$  no ambiente. Neste trabalho foram utilizadas regiões  $n^+$  de resistência de folha de 20 a 35  $\Omega/\square$ , valor que depende do processo de predeposição de fósforo e da difusão de boro realizada na continuação do processo esquematizado na Fig. 1 (Bruschi, 2010).

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.

O emissor  $p^+$  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 sua superfície. A seguir, a lâmina é colocada na estufa para a evaporação dos solventes durante 20 min a temperatura de 200 °C. A Fig. 2 ilustra as principais etapas deste processo.

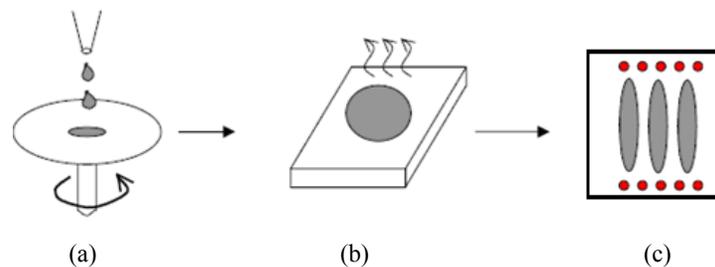


Figura 2 - Formação do filme dopante pela técnica de *spin-on*: (a) o líquido é gotejado sobre o substrato e este é submetido a altas rotações, (b) os solventes são evaporados em estufa e (c) realiza-se a difusão.

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 final de rotação, entre outros.

O dopante PBF20 é incolor e pouco viscoso, com isso é necessário bastante atenção e cuidado ao manuseá-lo, evitando sua deposição em locais que podem prejudicar o funcionamento da célula solar e a contaminação do local de trabalho. Portanto, a limpeza dos suportes do *spinner*, como sua base giratória, as pinças e os pratos utilizados na estufa, faz-se necessária. Esta limpeza é realizada com um banho em RCA durante 10 minutos seguida de enxágüe com água DI, devendo ser feita antes e depois dos procedimentos no *spinner*.

As vantagens de utilização dos dopantes líquidos são a fácil aplicação e controle da dopagem (profundidade da junção e concentração do dopante na superfície), além de ser uma técnica de difusão de baixo custo. A maioria dos dopantes necessita ser armazenada em baixa temperatura em um refrigerador e devem ser retirados no mínimo 24 horas antes de realizar o processo de deposição na lâmina para que o mesmo possa entrar em equilíbrio térmico com o ambiente, não ocorrendo condensação da umidade do ar ambiente dentro do recipiente e o mesmo deve ser agitado para homogeneizar a solução minutos antes de seu uso.

Após a secagem do dopante líquido, a difusão de boro é executada em um forno de alta temperatura tipicamente usado na fabricação de células solares. 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 rapidez.

Baseado em simulações de células solares  $p^+nn^+$  com metalização serigráfica realizadas com programa computacional desenvolvido no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS e o programa PC-1D, no âmbito do projeto financiado pelo Ministério de Minas e Energia intitulado “Implementação de Duas Unidades Geradoras de Energia Elétrica com Módulos Fotovoltaicos Eficientes” (Zanesco, Moehlecke e Mallman, 2009), 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 (2008) e Costa (2009) sobre difusão de boro baseada em *spin-on*, fixou-se 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, realiza-se a limpeza RCA e deposita-se um filme antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície  $p^+$ , com o auxílio da evaporadora de filmes finos em alto vácuo. Então, é realizada a metalização por serigrafia em ambas as faces das células solares. Para finalizar, as bordas são cortadas ou isoladas por meio de radiação laser para obter células solares de  $61,58 \text{ cm}^2$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de determinar experimentalmente a melhor temperatura para difusão de boro em células solares  $p^+nn^+$  metalizadas por serigrafia, 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  $1020^\circ\text{C}$ . Foram fabricadas e caracterizadas 42 células solares pseudoquadradas de  $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ , com área de  $61,58 \text{ cm}^2$ , sobre silício tipo n, FZ.

A resistência de folha da região  $p^+$  ( $R_{\square}$ ) e o tempo de vida dos portadores minoritários foram medidos após a difusão de boro. O primeiro foi determinado pela técnica denominada de quatro pontas e o segundo parâmetro pela técnica do decaimento da fotocondutividade.

A Tab. 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 o 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 (CP4). Durante a medida, a lâmina permanece imersa em HF 40% 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 estimar a resistência de folha e o tempo de vida dos minoritários após a difusão de boro.

Tabela 1. Resistência de folha ( $R_{\square}$ ) e tempo de vida dos portadores minoritários para diversas temperaturas de difusão de boro.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$R_{\square}$ Média ( $\Omega/\square$ )	Tempo de Vida ( $\mu\text{s}$ )
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

Observa-se que após o processamento das lâminas de silício, que passam por três passos térmicos de alta temperatura, o tempo de vida 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  $9 \Omega.\text{cm}$ ,

apresentam comprimentos de difusão de 374  $\mu\text{m}$ , maior que a espessura da lâmina. Também é importante colocar que quanto maior a temperatura do processo de difusão de boro, menor é 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.

A resistência de folha da região  $p^+$  em função da temperatura é apresentada na Fig. 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 Fig. 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 Fig. 4 apresenta os valores de resistência de folha medidos nos treze pontos sobre a lâmina de silício, para a região  $p^+$ , para o processo de difusão de boro a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , por 20 min.

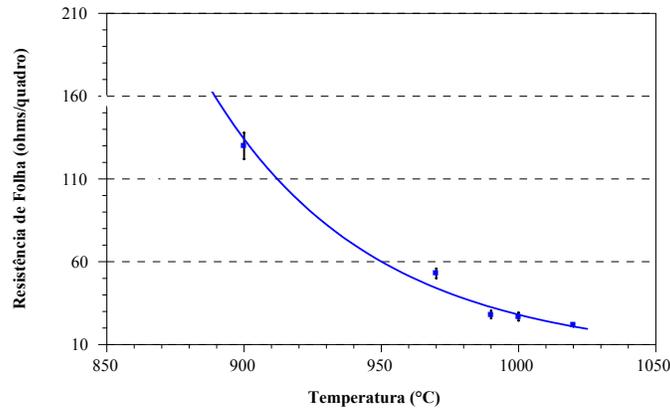


Figura 3 - Resistência de folha em função da temperatura de difusão de boro. A linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha.

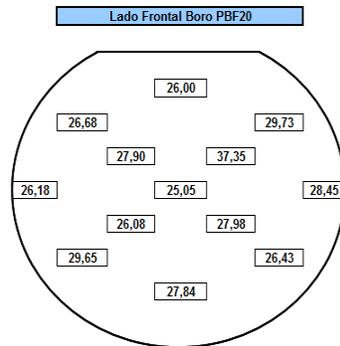


Figura 4 – Distribuição das resistências de folha (em  $\Omega/\square$ ) da região  $p^+$  após a difusão de boro a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , por 20 min.

A Tab. 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  $^{\circ}\text{C}$ ). 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  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , b) 5 células para  $T = 970^{\circ}\text{C}$ , c) 2 células para  $T = 990^{\circ}\text{C}$ , d) 15 células para  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  e e) 5 células para  $T = 1020^{\circ}\text{C}$ .

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

A Tab. 3 apresenta as características elétricas das melhores células de cada lote processadas em cada temperatura de difusão de boro. Observa-se comportamento similar ao comentado em relação aos valores médios, destacando a

elevada  $J_{sc}$  da melhor célula com difusão de boro a 900 °C. Contudo, a melhor célula foi obtida para este processo a temperatura de 1000 °C.

A Fig. 5 resume o comportamento da eficiência frente a temperatura de difusão de boro. Com temperatura de difusão acima de 1000 °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 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 (°C)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
900	32 ± 6	535 ± 60	0,60 ± 0,09	10,9 ± 3,0
970	26 ± 4	589 ± 8	0,692 ± 0,015	10,5 ± 2,0
990	31,0 ± 0,4	582 ± 12	0,720 ± 0,02	13,0 ± 0,8
1000	31,8 ± 0,6	586 ± 15	0,741 ± 0,02	13,8 ± 0,7
1020	30,4 ± 0,2	595 ± 2	0,743 ± 0,006	13,4 ± 0,1

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

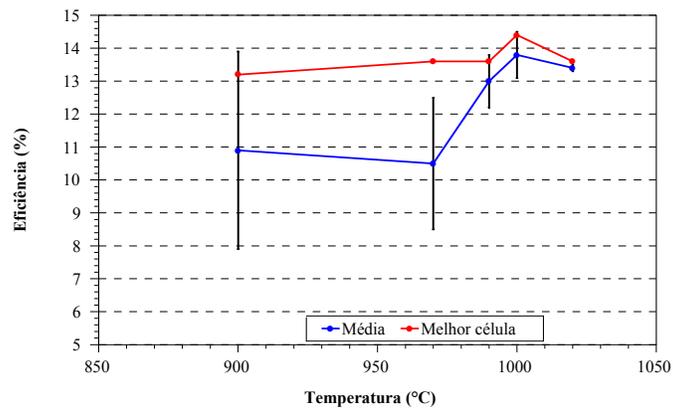


Figura 5 - Valores médios e máximos das eficiências das células solares para cada temperatura de difusão de boro.

A Fig. 6 apresenta a curva característica J-V (densidade de corrente – tensão elétrica) da melhor célula solar fabricada com difusão de boro a 1000 °C. Comparado com dispositivos semelhantes fabricados em outros laboratórios, mas passivados com  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , observa-se que os valores obtidos foram muito próximos. Por exemplo, Desrués et al. (2007), 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%.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi implementado 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 de difusão de boro.

Em relação às medidas de resistência de folha, observou-se que considerando a otimização baseada em simulações de células solares  $p^+nn^+$  metalizadas por serigrafia, seria necessária uma temperatura de difusão da ordem de 970 °C. 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 analisadas, 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 melhor célula produzida apresentou os seguintes parâmetros elétricos:  $V_{OC} = 598$  mV,  $J_{SC} = 32,7$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,747 e  $\eta = 14,6$  %.

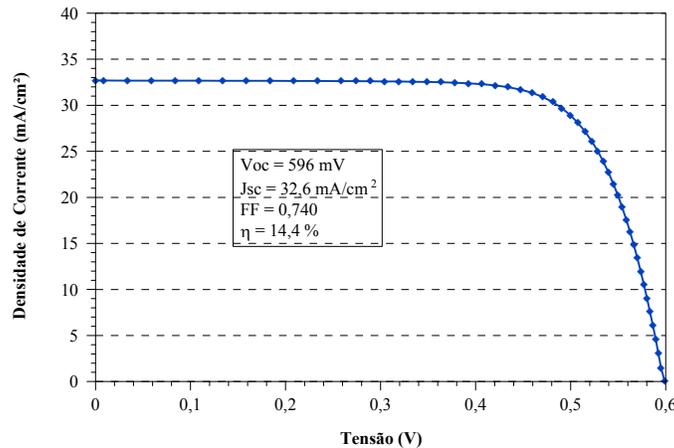


Figura 6 - Curva característica J-V da melhor célula solar  $p^+nn^+$  fabricada com difusão de boro a 1000 °C.

### 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 das células solares.

### REFERÊNCIAS

- Bruschi, D.L., 2010. Desenvolvimento de Células Solares em Silício Tipo n com Emissor Formado com Boro. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Costa, R.C., 2009. Desenvolvimento de Processos Industriais de Fabricação de Células Solares Bifaciais em Silício Cz. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Desrués, T., Jourdan, J., Veschetti, Y., Monna, R., 2007. N-type Si solar cells with B-doped emitter using spin-on dopants. Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, p. 1209-1212.
- Dhamrin, M. et. al., 2007. Realization of High Minority-Carrier Properties in Low-Resistivity n-Type Multicrystalline Silicon, Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, pp. 1151-1154.
- Hirshman, W. P., 2010. Surprise, surprise. Solar cell production for 2009 hits 12 GW, an incredible 56-percent increase over 2008. Photon International, pp.176-199.
- Jourdan, J.; Veschetti, Y.; Dubois, S.; Desrués T.; Monna, R., 2008. Formation of boron-doped region using spin-on dopant: Investigation on the impact of metallic impurities. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 16, pp. 379-387.
- Mulligan, W. et. al., 2007. Low Cost, High Volume Production of > 22 % Efficiency Silicon Solar Cells, Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, pp. 816-819.
- Pinto, J.L.; Pereira, M.S.; Zanesco, I.; Moehlecke, A., 2008. Análise da Contaminação e do Campo Retrodifusor em Células Solares Dopadas com Boro, II CBENS - II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES, Florianópolis.

- Schmidt, J. et. al., 2007. n-Type Silicon - The Better Material Choice for Industrial High-Efficiency Solar Cells?, Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, pp. 998-1001.
- Zanesco, I.; Moehlecke, A.; Mallmann, A.P., 2009. Implementação de Duas Unidades Geradoras de Energia Elétrica com Módulos Fotovoltaicos Eficientes, Convênio Ministério de Minas e Energia MME-008/2005, Porto Alegre: PUCRS. Relatório de Atividades (27/12/2005 a 01/07/2009). 135p.

#### **INFLUENCE OF BORON DIFFUSION TEMPERATURE FOR PRODUCTION OF P<sup>+</sup>NN<sup>+</sup> CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS**

**Abstract.** *The n-type silicon is attracting worldwide interest because of its greater tolerance to impurities such as iron and oxygen, reduced degradation and increased minority carrier lifetime. This work focuses on developing a process to fabricate industrial solar cells p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup>, pseudo-square of 80 mm x 80 mm, by using float zone silicon (FZ-Si) n-type, with metal grid deposited by screen-printing. The p<sup>+</sup> region was formed by boron spin-on dopant diffused in conventional tube furnaces at high temperature. Boron diffusion temperature was optimized in the range from 900 °C to 1020 °, taking into account the electrical characteristics of solar cells. Best devices were fabricated with boron diffusion at 1000 °C by 20 min, achieving an efficiency of 14.6 %.*

**Key words:** *Solar cells; Silicon FZ n-type; Doping; Boron.*