

ANÁLISE DA RESISTÊNCIA DE FOLHA EM CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PRODUZIDAS EM FORNO COMPACTO DESENVOLVIDO COM TECNOLOGIA NACIONAL

Lucas Teixeira Caçapietra Pires da Silva – Lucas.Teixeira94@edu.pucrs.br

Izete Zanesco

Adriano Moehlecke

João Victor Zanatta Britto

Moussa Ly

Bruno Inácio da Silva Roux Leite

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

4.1. Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. A difusão de dopantes é uma etapa essencial no processo de fabricação de células solares de silício. O objetivo deste artigo é analisar a curva de aquecimento e a resistência de folha no emissor de fósforo e no campo retrodifusor de boro em células solares bifaciais PERT base p, produzidas em um forno compacto desenvolvido com tecnologia nacional (patente BR102012030601-8). Apresentam-se as dimensões da câmara de processamento de quartzo do forno compacto, bem como as taxas de aquecimento utilizadas no processo de difusão de fósforo a 845°C e de boro a 950 °C. As amostras de Si-Cz tipo p foram preparadas de acordo com o processo típico de produção de células solares bifaciais PERT. Para a difusão dos dopantes, foi utilizada a técnica de deposição por spin-coating. Mediu-se a resistência de folha nas lâminas de silício colocadas em diferentes posições na zona plana do forno compacto, para avaliar a uniformidade da difusão. O comportamento térmico durante a difusão de fósforo e de boro demonstrou controle adequado das rampas de aquecimento e da estabilidade da temperatura de difusão. Constatou-se que o processo de difusão de fósforo foi uniforme em relação à posição na zona plana, variando entre 157 e 178 Ω/sq , e a uniformidade foi maior que a obtida em forno convencional. A difusão de boro apresentou uniformidade em uma mesma lâmina de silício, com desvio padrão percentual variando entre 2% e 12 %, e foi menor que o obtido no emissor de fósforo, que variou entre 4% e 14%. Porém, verificou-se que a resistência de folha no campo retrodifusor foi uniforme somente em uma região da zona plana. Portanto, o forno compacto produzido com tecnologia nacional pode ser uma alternativa para a realização de processos de difusão de dopantes em lâminas de silício para produzir células solares bifaciais.

Palavras-chave: Células Solares Bifaciais, Resistência de Folha, Forno Compacto.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A produção de energia elétrica a partir de células solares de silício cristalino é um dos pilares tecnológicos responsáveis pelo crescimento do uso das energias renováveis nos últimos anos (Glunz e Feldmann, 2018). O relatório *International Technology Roadmap for Photovoltaic – ITRPV – (VDMA, 2023)* aponta que atualmente o mercado é dominado pelas células solares da família PERC (*passivated emitter and rear cell*), como as PERL (*passivated emitter and rear locally diffused*), as PERT (*passivated emitter rear totally-diffused*) e as TOPCon (*tunnel oxide passivated contact*). Conforme previsão, as células solares com campo retrodifusor (BSF – *back surface field*) de alumínio provavelmente não serão mais produzidas na indústria a partir de 2025. Em 2022, a parcela de mercado das células solares PERC fabricadas em silício crescido pela técnica Czochralski (Si-Cz) tipo p foi de 80%. Estima-se que nos próximos 10 anos, as células TOPCon produzidas em Si tipo n aumentarão sua parcela de mercado para 60%, tornando-se a tecnologia dominante após 2025. Além disso, cabe ressaltar que as células solares bifaciais dominam o mercado hoje em dia, com uma parcela de 70%, e há a perspectiva de crescimento para 90% até 2033. Podem ser utilizadas tanto em módulos bifaciais, quanto em módulo monofaciais, devido a adaptabilidade às linhas de produção da indústria. Entretanto, atualmente, a principal configuração fabricada pela indústria é a célula solar bifacial PERC base p produzida em lâminas de Si-Cz.

A célula solar, sendo um dispositivo complexo que converte a energia solar em energia elétrica, requer diversas etapas de fabricação. Uma das principais etapas, e necessária em qualquer das estruturas anteriormente mencionadas, é a difusão de dopantes. A difusão de dopantes em lâminas de silício ocorre pela introdução de impurezas (átomos) na rede cristalina do silício (Green, 1982), (Luque e Hegedus, 2011), (Würfel e Würfel, 2016). É uma etapa essencial na produção de células solares de silício cristalino. Com a difusão de dopantes é possível alterar as propriedades elétricas, físicas e até ópticas do material semiconductor (Barri *et al.*, 2021).

Lai *et al.* (2021), em concordância com o relatório ITRPV de 2023, apontam que o principal método de difusão de fósforo utiliza POCl_3 e fornos convencionais com tubo de quartzo. Por outro lado, em fornos do mesmo tipo, a difusão

de boro é realizada com BBr_3 (VDMA, 2023). Tomando como exemplo a fabricação de células solares bifaciais PERT base p, a dopagem de fósforo produz o emissor n^+ e a de boro produz o campo retrodifusor p^+ (Crestani *et al.*, 2020), sendo a medição da resistência de folha um dos principais métodos utilizados para caracterizar a região dopada de materiais semicondutores (Schroder, 2006).

Yan *et al.* (2015) utilizaram a técnica de difusão de fósforo em processo térmico com $POCl_3$ em seu trabalho, no qual descreveram uma técnica de passivação dos contatos de células solares com silício policristalino (Si-poli) e óxido de silício (Si-poli/ SiO_x), com base na deposição por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) de Si-poli intrínseco. As amostras utilizadas foram submetidas ao processo de difusão de fósforo com a temperatura variando entre 770 °C e 880 °C por 20 min (+10 min de predeposição, totalizando 30 min). A temperatura e o tempo de difusão foram otimizados de acordo com a espessura das camadas de óxido de silício e silício policristalino. Os contatos passivados com Si-poli/ SiO_x foram formados em uma célula solar base n, com emissor frontal formado pela difusão de boro. A tensão de circuito aberto (V_{OC}) foi de 674,6 mV, o fator de forma (FF) de 80,4% e a eficiência de 20,8%. Concluíram que a técnica estudada foi efetiva para a produção de células solares de alta eficiência.

De maneira semelhante, Sheng *et al.* (2019) estudaram o impacto da concentração de fósforo nos contatos passivados com Si-poli e SiO_2 em células solares base n. As concentrações do dopante fósforo em superfície utilizadas foram entre 9×10^{19} e $2,3 \times 10^{20}$ átomos/cm³ e variaram a espessura da camada de Si-poli de 30 a 200 nm. A difusão realizada neste estudo, tanto de boro para formar a junção pn frontal (900 a 980 °C, durante 45 min), como a de fósforo por $POCl_3$ na face posterior (825 a 865 °C, durante 50 min), foram realizadas em um forno convencional com tubo de quartzo, que também foi utilizado para a formação da camada de SiO_2 de 1,4 nm (605 °C por 10 min) em uma etapa anterior. Obtiveram como resultado que a dopagem com fósforo melhorou as características elétricas das células solares e a eficiência média alcançada foi de 22,52%, sendo que a melhor célula solar atingiu a eficiência de 23,04%.

No entanto, existem métodos alternativos que também são utilizados para realizar a difusão de dopantes em lâminas de silício. Pode-se citar a difusão por radiação laser, bastante utilizada principalmente para a formação de emissores seletivos; a implantação iônica, que resulta em precisão e homogeneidade, porém bastante onerosa; e outras, como a epitaxia e o método de deposição por *spin-coating*.

A técnica de deposição de dopantes por *spin-coating* e posterior difusão em passo térmico específico é, portanto, uma alternativa ao processo de difusão padrão por $POCl_3$ ou BBr_3 . O procedimento consiste na deposição de um líquido contendo o dopante desejado e solventes em um dos lados da lâmina de silício. O equipamento em questão se denomina *spinner*, no qual a lâmina de silício sobre a plataforma é colocada em rotação por um tempo determinado, a fim de obter a uniformidade desejada da distribuição do líquido, resultando em uma filme fino sobre a superfície. Deve ser feita a evaporação dos solventes em estufas antes de introduzir as lâminas de silício para o processo térmico de difusão, que pode ser em fornos com tubos de quartzo ou, por exemplo, por radiação laser. Esta técnica é financeiramente atraente, por exemplo, em comparação com a implantação iônica, que tem uma boa precisão, porém possui alto custo. Com o método de *spin-coating* é possível realizar a dopagem em lâminas de Si ou Ge, tipo p e tipo n, em fornos com tubos de quartzo (Boldrini *et al.*, 2017).

Garcia, Moehlecke e Zanesco (2018) aplicaram a técnica de *spin-coating* para produzir de células solares com emissor seletivo com regiões p^+ e p^{++} , formada pela difusão de boro por radiação laser e em forno com tubo de quartzo convencional. Concluíram que as características elétricas das lâminas de silício tipo n estão fortemente relacionadas ao número de passos térmicos em alta temperatura. Os dispositivos de emissor homogêneo formados por *spin-coating* apresentaram maior eficiência que os de emissor seletivo, chegando a eficiência da ordem de 14%. Em outro trabalho (Machado *et al.*, 2019) foram avaliados diferentes dopantes p^+ depositados pela técnica de *spin-coating*, sendo eles boro, gálio, gálio/boro, alumínio e alumínio/gálio, para avaliar se os quatro últimos poderiam substituir o boro. O estudo apontou que o gálio e o alumínio/gálio necessitam altas temperaturas e tempos de difusão para produzir perfis de dopagem adequados. O alumínio não produziu dopagem relevante e com gálio/boro foram obtidos perfis semelhantes aos de boro, podendo este, portanto, ser um candidato a substituir o boro na difusão pela técnica de *spin-coating*.

Com respeito à deposição de fósforo por *spin-coating*, Ding *et al.* (2021) utilizaram esta técnica para difundir fósforo em lâminas de silício tipo n. A solução de fósforo foi secada por diferentes processos: em temperatura ambiente por 10 min, a 90 °C por 10 min e a 200 °C por 5 min. A espessura média do filme foi de 260 nm após a secagem. Então, as amostras foram tratadas termicamente em forno com tubo de quartzo com a temperatura variando entre 900 °C e 1050 °C por 60 min e recozimento a 975 °C com o tempo variando de 30 min a 120 min. Depois da otimização, foi obtida uma V_{OC} implícita (estimada a partir da medida de tempo de vida dos portadores de carga minoritários) de 730 mV e uma resistência de contato de 4 m Ω .cm².

Lai *et al.* (2021) estudaram um método para melhorar a qualidade dos emissores dopados com fósforo (n^+) por *spin-coating* ao adicionar nanoesferas de SiO_2 no líquido dopante. Após a análise da uniformidade da resistência de folha, concluíram que o tamanho ideal das partículas de SiO_2 foi de 230 nm. Foram preparadas amostras sem a adição das nanoesferas. Obtiveram um aumento da eficiência de 40,54% (relativo) em relação ao processo sem as nanoesferas de SiO_2 , chegando a eficiência de 17,09% (absoluto). Com o processo de *spin-coating* desenvolvido, houve um aumento do tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 42 μ s para 56 μ s e uma redução da resistência de folha de 128,2 Ω /sq para 18,1 Ω /sq.

Conforme apresentado anteriormente, todas as técnicas de difusão de dopantes em lâminas de silício para produção de células solares requerem alta temperatura (entre 700 °C e 1100 °C) e, portanto, utilizam-se fornos com características específicas, que são importados no Brasil. Os fornos com câmara de quartzo, também chamados de fornos convencionais por serem o padrão da indústria. São unidades de processamento térmico que possuem uma câmara tubular onde ocorre

o aquecimento, que pode ser disposta horizontal ou verticalmente (Garcia, Moehlecke e Zanescio, 2013), (Thermcraft Inc., 2022). No processo de fabricação de células solares, os fornos convencionais são utilizados para os processos térmicos de difusão de fósforo, boro ou alumínio ou de crescimento de óxido de silício (Wu *et al.*, 2021). Contudo, podem ser utilizados equipamentos alternativos para realizar estes processos, como sistemas de radiação a laser, os fornos de processamento térmico rápido (RTP) e os fornos de esteira.

No Brasil, os fornos de difusão de dopantes em lâminas de silício são importados, principalmente da Europa, América do Norte e Ásia (More, 2021). Portanto, o desenvolvimento de um forno compacto para difusão de dopantes em lâminas de silício com tecnologia nacional para a produção de células solares é de interesse acadêmico e econômico. A construção do forno compacto nacional visa reduzir não apenas os custos de aquisição destes equipamentos, mas também diminuir os custos do processo de difusão, além de diminuir a área que este tipo de equipamento ocupa. Desta forma, o forno de difusão compacto permite maior mobilidade e redução de uso de espaço de sala limpa, em comparação com fornos convencionais de tubo de quartzo importados. Com base nestes fatos, o objetivo deste artigo é analisar a curva de aquecimento do forno compacto para difusão de dopantes desenvolvido com tecnologia nacional e a resistência de folha no emissor e no campo retrodifusor de células solares bifaciais PERT base p, produzida no forno. A partir da avaliação da resistência de folha é possível analisar a uniformidade da difusão de dopantes em lâminas de silício colocadas na zona plana do forno compacto.

2. METODOLOGIA

2.1 Dimensões da zona plana do forno compacto e taxas de aquecimento

O forno compacto desenvolvido com base na patente BR102012030601-8 (Zanescio e Moehlecke, 2021) propicia um ambiente adequado em alta temperatura, necessário para a difusão de dopantes em lâminas de silício cristalino. O forno em questão realiza o aquecimento por meio de resistências elétricas distribuídas regularmente. O controle de temperatura é realizado por meio do controlador universal PID (*proportional–integral–derivative*) Novus N1200. O controlador de temperatura envia um sinal de 0 a 100% da sua potência, para as resistências elétricas para aumentar a temperatura, de acordo com a programação desejada.

Para criar a atmosfera livre de impurezas indesejadas para os processos de difusão de dopantes, foi projetada uma câmara de quartzo sob medida para o forno compacto. Suas dimensões podem ser comparadas com o tamanho da câmara de processamento de um forno convencional na Fig. 1. Apesar de se tratar de um forno compacto e, por consequência, uma câmara de quartzo compacta, é possível processar lâminas de silício de até 156 mm x 156 mm.

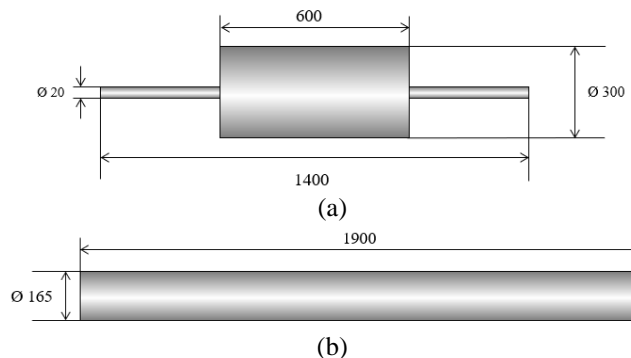


Figura 1 – Comparação das dimensões da câmara de quartzo (a) do forno compacto e (b) do forno convencional para difusão de dopantes. Dimensões em milímetros.

Considerando apenas o volume útil da câmara de processamento, isto é, a zona plana, tem-se um volume de aproximadamente 40 litros. Foram projetados também dois tubos para a entrada e extração dos gases utilizados nos processos de difusão, tendo ambos 400 mm de comprimento (totalizando 1400 mm da peça inteira), com um diâmetro de 20 mm. Os tubos mencionados são integrados aos armários de gases, que são estruturas de aço que abrigam também os medidores e controladores de vazão e demais tubulações.

As amostras foram posicionadas em um suporte (*carrier*) de quartzo localizado na zona plana. As lâminas foram espaçadas de uma maneira pré-determinada e suas posições foram classificadas por letras de referência, para que seja possível avaliar o resultado da difusão em função da posição na zona plana, ou seja, mais perto da entrada dos gases ou da saída dos gases, pois o ideal é que a difusão seja uniforme em toda a zona plana. Na Fig. 2 ilustra-se a posição das lâminas de silício na zona plana durante a difusão do dopante. Desta maneira, é possível verificar se a posição tem influência na resistência de folha.

Em relação ao processo térmico, a temperatura de difusão de fósforo foi de 845 °C e a de boro de 950 °C (Zanescio e Moehlecke, 2015). Para atingir estas temperaturas, é necessária também a programação das chamadas rampas de aquecimento, que elevam a temperatura interna do forno até a temperatura de difusão desejada, de maneira controlada. Um resumo das taxas de aquecimento utilizadas é mostrado na Tab. 1. Para a difusão de fósforo, foi programada,

primeiramente, uma rampa inicial de 20 minutos, para o aquecimento desde a temperatura ambiente até 700 °C. Depois, foi executada uma segunda rampa de 10 min até 845 °C, permanecendo nesta temperatura por 20 min. A programação terminou após esta etapa e o resfriamento foi realizado de forma natural. Da mesma forma, para a difusão de boro, foi programada a primeira rampa de aquecimento de 20 min para atingir a temperatura de 700 °C e a segunda taxa de aquecimento foi de 25 min para atingir a temperatura de 950°C, permanecendo nesta temperatura também por 20 min.

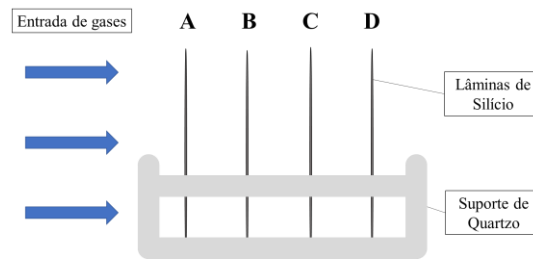


Figura 2 – Esquema do suporte (*carrier*) de quartzo, especificando as posições das lâminas de silício e a direção do fluxo de gases empregada.

Tabela 1 – Taxas de aquecimento utilizadas nos processos de difusão de fósforo e de boro.

DOPANTE	RAMPAS	Δ TEMPERATURA	TEMPO	TAXA DE AQUECIMENTO
Fósforo	Rampa 1	de 20 até 700 °C	25 min	27,2 °C/min
	Rampa 2	de 700 até 845 °C	10 min	14,5 °C/min
Boro	Rampa 1	de 20 até 700 °C	20 min	34,0 °C/min
	Rampa 2	de 700 até 950 °C	25 min	10,0 °C/min

2.2 Processo de produção das amostras

Para a preparação das amostras para a difusão de fósforo, foram utilizadas lâminas de silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski (Si-Cz), tipo p, grau solar, orientação dos planos {100}, espessura de (200 ± 30) μm , diâmetro de $(100 \pm 0,5)$ mm e resistividade de base variando de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$, denominadas de Si-Ax. Para avaliar os resultados da difusão de boro no forno compacto, utilizaram-se lâminas de silício Si-Ax e lâminas de Si-Cz fornecidas por outro fabricante, denominadas de Si-SQ, que possuem as seguintes características: orientação dos planos {100}, espessura de (560 ± 25) μm e afinadas para (200 ± 30) μm , diâmetro de $(100 \pm 0,5)$ mm e resistividade de base variando de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Na Fig. 3 resumem-se as etapas de preparação das amostras. Primeiramente, foi realizada a texturação das lâminas de Si com solução de KOH e água deionizada, a fim de diminuir a refletância e aumentar o aprisionamento de radiação solar ao se formarem micropirâmides na superfície. Foi realizada uma limpeza RCA como etapa prévia ao processo de difusão, a fim de retirar impurezas indesejadas, incluindo as remanescentes da etapa de texturação.

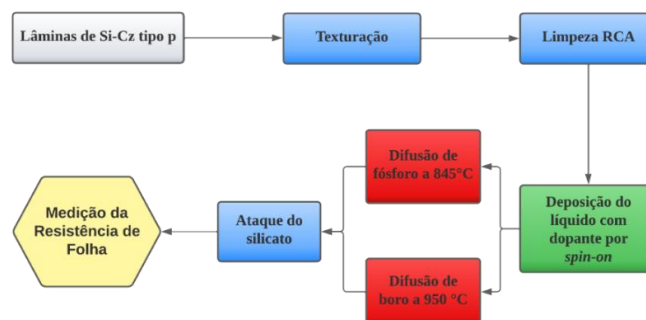


Figura 3 – Fluxograma dos processos para a preparação das lâminas de silício e método de caracterização.

Para realizar a difusão de fósforo, foi depositada a solução líquida P509 (fabricante *Filmtronics*) com 10,5 % de concentração de fósforo e 5 % de SiO_2 em uma das faces da lâmina de Si pela técnica de *spin-coating* (Zenzen, 2008). Com o mesmo método e utilizando o líquido dopante PBF20, com concentração de 8% de boro, foi realizada a deposição do líquido com boro nas amostras (Garcia, 2016), (Biazetto, 2019), (Crestani, 2021). Este procedimento consiste em rotacionar o substrato de silício contendo a solução líquida com o dopante em um equipamento denominado *spinner* (marca *Laurell*), produzindo uma fina e uniforme camada em uma das superfícies da lâmina de silício. Antes da introdução

das amostras no forno, foi feita a evaporação dos solventes em uma estufa (marca *Quimis*) a 200 °C. Posteriormente, as amostras foram introduzidas no forno compacto ou no forno convencional com tubo de quartzo para realizar a difusão de fósforo a 845 °C e de boro a 950 °C, controlando-se a vazão de N₂ e O₂, de acordo com as taxas de aquecimentos descritas anteriormente. Por fim, foi removido o silicato de fósforo e de boro crescidos durante a difusão em ataque químico com solução de ácido fluorídrico e realizada a medição da resistência de folha.

Para comparação da resistência de folha produzida no forno compacto, foram realizados processos de difusão no forno convencional com tubo quartzo. Portanto, foram realizados quatro processos: difusão de fósforo no forno compacto e no forno convencional e difusão de boro nos dois fornos. Com estes quatro processos, foi possível comparar a variação da resistência de folha na zona plana de ambos os fornos.

2.3 Métodos de caracterização

Mediu-se a temperatura de aquecimento em função do tempo no forno compacto até atingir a temperatura de 845 °C, utilizada para a difusão de fósforo. A curva obtida foi comparada com o resultado do aquecimento até a temperatura de 950 °C usada para a difusão de boro.

Para avaliar a uniformidade da difusão na zona plana e em uma lâmina de silício, mediu-se a resistência de folha (R_{sq}). É um método de caracterização de materiais semicondutores e está relacionado diretamente com a dopagem do material. Uma resistência de folha baixa indica uma alta concentração da impureza e vice-versa (Schroder, 2006), (Gonçalves *et al.*, 2020). É determinada com o método das quatro pontas, com a medição da corrente elétrica (I) e da tensão aplicada (V) por meio de ponteiras. A resistência de folha foi calculada pela Eq. (1).

$$R_{sq} = \frac{4,532 \times V}{I} \quad (1)$$

O equipamento utilizado para esse tipo de caracterização é do fabricante *Lucas Signatone*, modelo S-301-6. Também foi usado um módulo para testes elétricos RM3 (*Jandel*).

A medição da resistência de folha foi realizada em 13 regiões distintas da lâmina de silício, distribuídas em toda a superfície da amostra. Foi calculada a média e o desvio padrão dos resultados obtidos em cada amostra para avaliar a uniformidade da difusão em cada lâmina de silício. A comparação da resistência de folha média das amostras em diferentes posições permitiu avaliar a uniformidade da difusão na zona plana.

3. RESULTADOS E ANÁLISE

3.1 Curva de aquecimento para formar o emissor e o campo retrodifusor de células solares bifaciais

O objetivo principal do forno compacto é propiciar um ambiente com controle de gases, de temperatura e de impurezas. Para atingir a temperatura para a difusão do dopante, são necessárias rampas de aquecimento. Na Fig. 4 e na Fig. 5 mostram-se as curvas de aquecimentos para o processo de formação do emissor n⁺ de fósforo e do campo retrodifusor p⁺ de boro, respectivamente. Para a difusão de dopantes em lâminas de silício, é essencial que o controle de temperatura seja adequado, respeitando as taxas de aquecimentos mencionadas na Tab. 1. A Fig. 4 apresenta o comportamento térmico do forno compacto para atingir a temperatura de 845 °C para o processo de difusão de fósforo. Observa-se a primeira rampa com taxa de aquecimento maior (27,2 °C/min) até a temperatura de 700 °C. Foi realizada uma segunda rampa com taxa de aquecimento menor (14,5 °C/min) e foram necessários 10 minutos para atingir a temperatura de 845 °C, para a difusão de fósforo.

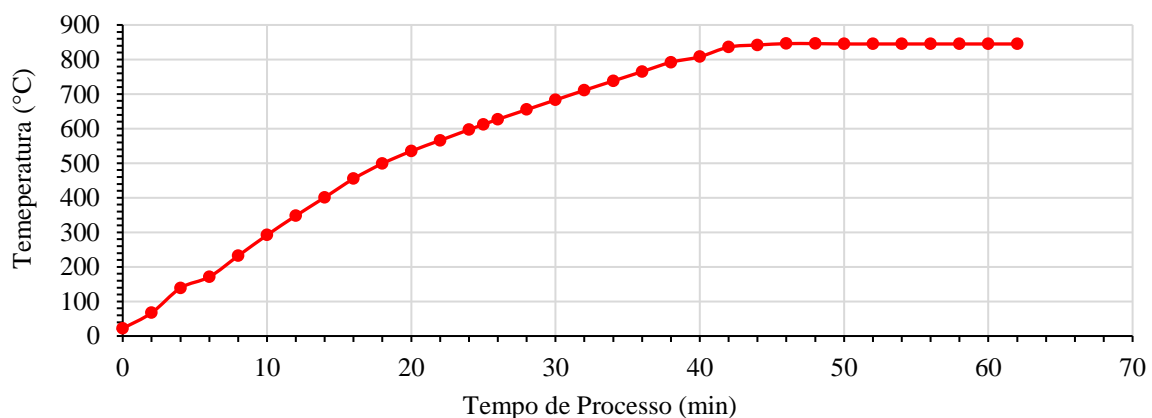


Figura 4 – Curva de aumento da temperatura em função do tempo para atingir a temperatura de 845 °C para formar o emissor n⁺ de fósforo.

É possível perceber uma pequena oscilação na temperatura abaixo dos 300 °C. Este comportamento é normal e esperado devido ao método PID de controle de temperatura utilizado no forno compacto. Por causa das características de funcionamento do controlador de temperatura e, uma vez que a potência necessária para realizar o aquecimento em temperaturas menores que 300 °C é baixa, a temperatura no forno ultrapassa o valor do *setpoint*. Depois de algumas iterações, o sistema de controle ajusta a temperatura do forno para o valor programado. Por fim, é possível observar que a temperatura de difusão de fósforo de 845 °C foi mantida estável durante 20 min, que é o tempo necessário para obter a resistência de folha no emissor n⁺ de fósforo.

A curva de aquecimento para o processo de difusão de boro, responsável pela formação do campo retrodifusor p⁺, pode ser vista na Fig. 5. Neste caso, a temperatura atingida foi de 950 °C e se utilizaram as taxas de aquecimento apresentadas também na Tab. 1.

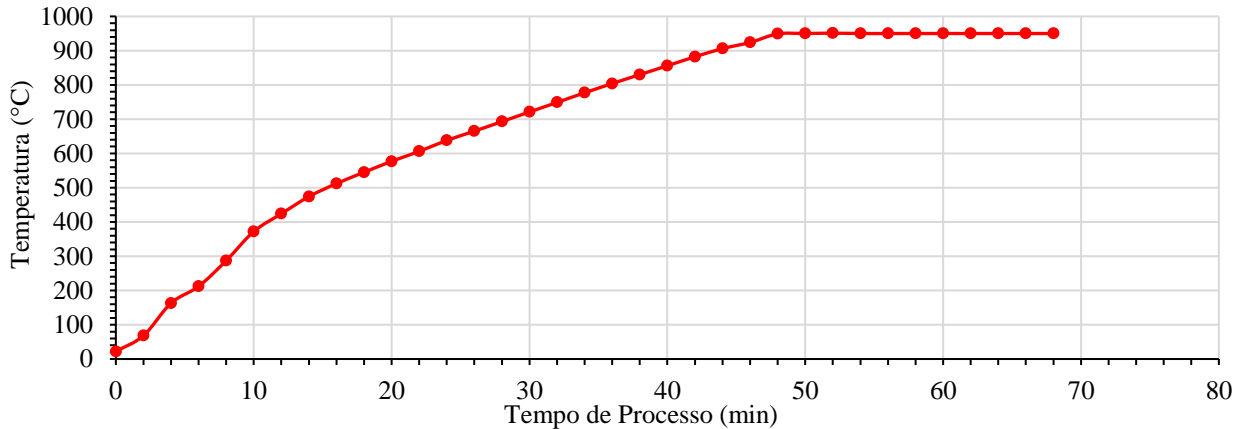


Figura 5 – Curva de aquecimento em função do tempo até a temperatura de 950 °C para o processo de produção do campo retrodifusor p⁺ de boro.

Nota-se que, na primeira rampa, a taxa de aquecimento (34 °C/min) é maior que a representada na Fig. 4, usada no processo de difusão de fósforo (27,2 °C/min). Porém, neste caso, a segunda taxa de aquecimento é mais lenta (10 °C/min), sendo necessária para atingir a temperatura de 950 °C e mantê-la estável por 20 minutos. Neste caso, também se observa a oscilação inicial até 300 °C. De modo geral, o controle da temperatura foi alcançado, principalmente em relação à estabilidade da temperatura em 950 °C, que é um dos principais parâmetros do processo de difusão.

3.2 Análise da resistência de folha no emissor

A resistência de folha em cada amostra após o processo de difusão de fósforo no forno compacto é apresentada na Tab. 2. Ao analisar a resistência de folha média nas lâminas de silício em relação à posição no forno, nota-se que variou de 157 Ω/sq a 178 Ω/sq. O valor máximo em uma amostra foi de 184 Ω/sq (amostra 6) e o valor mínimo foi de 148 Ω/sq (amostra 10). Nas amostras mais afastadas da entrada dos gases, obteve-se o menor valor médio (157 Ω/sq), indicando maior concentração do dopante. Em contrapartida, as amostras na posição mais próxima da entrada dos gases apresentaram os maiores valores. Já nas amostras nas posições centrais na zona plana, os valores foram próximos, de 161 – 165 Ω/sq. Portanto, pode-se concluir que a difusão de fósforo na zona plana do forno compacto produziu um emissor com uniformidade na zona plana.

Tabela 2 – Resistência de folha no emissor n⁺ de fósforo em função da posição das lâminas de silício no suporte dentro do forno compacto.

POSIÇÃO	LÂMINA DE SILÍCIO	RESISTÊNCIA DE FOLHA (Ω/sq)	RESISTÊNCIA DE FOLHA MÉDIA (Ω/sq)
A	5	171 ± 13	178 ± 14
	6	184 ± 12	
B	7	167 ± 12	161 ± 18
	8	154 ± 21	
C	9	182 ± 8	165 ± 21
	10	148 ± 14	
D	14	159 ± 11	157 ± 14
	15	156 ± 17	

Em relação ao desvio padrão da resistência de folha, que indica a uniformidade em uma mesma lâmina de silício, os valores encontrados variaram de 8 a 21 Ω/sq (absoluto), correspondendo a 4 % e 14 %, respectivamente. Nas amostras

colocadas nas posições centrais, o desvio padrão da resistência de folha média ficou entre 18 Ω/sq e 21 Ω/sq , representando um valor máximo de 13 %, superior aos valores encontrados nas lâminas de silício nas extremidades da zona plana que foi de 14 Ω/sq (9 %). A partir destes resultados, pode-se concluir que há uniformidade da difusão de fósforo em uma lâmina de silício, independentemente da posição na zona plana do forno compacto.

3.3 Análise da resistência de folha no campo retrodifusor

A difusão de boro no forno compacto, para formar o campo retrodifusor p^+ , foi realizada em lâminas de Si de dois fabricantes diferentes. Em cada posição na zona plana, foi colocada uma lâmina de silício de cada fabricante. A resistência de folha é mostrada na Tab. 3.

Tabela 3 – Resistência de folha no campo retrodifusor p^+ de boro em função da posição das lâminas de silício no suporte dentro do forno compacto.

POSIÇÃO	LÂMINA DE Si-SQ	RESISTÊNCIA DE FOLHA (Ω/sq)
A	SQ3+	190 \pm 10
B	SQ15+	116 \pm 8
C	SQ12+	129 \pm 9
D	SQ6+	185 \pm 22
POSIÇÃO	LÂMINA DE Si-Ax	RESISTÊNCIA DE FOLHA (Ω/sq)
A	Ax10	158 \pm 3
B	Ax1	45 \pm 1
C	Ax13	103 \pm 2
D	Ax12	110 \pm 12

Em relação aos resultados obtidos nas lâminas de silício Si-SQ, pode-se perceber que as amostras nas duas posições centrais apresentaram os menores valores da resistência de folha, de 116 Ω/sq e 129 Ω/sq , e os menores desvios padrão absolutos de 8 – 9 Ω/sq , correspondendo a 7 %. As amostras nas extremidades da zona plana, que estavam próximas à entrada ou à saída dos gases, apresentaram os maiores valores de 190 e de 185 Ω/sq , além de desvio padrão absoluto de 10 Ω/sq e 22 Ω/sq , respectivamente. Em termos percentuais, o maior desvio padrão ocorreu na amostra da posição D, com 12 %. Como consequência, constata-se que a concentração do dopante foi menor nas extremidades da zona plana. Nestas lâminas de silício, pode-se concluir que a difusão de boro foi uniforme na região central da zona plana e nesta região também há uniformidade da resistência de folha em cada uma das amostras, embora a maior uniformidade em uma lâmina de silício, isto é, o menor desvio padrão de 5 %, tenha ocorrido na amostra próxima da entrada dos gases (posição A).

Para cada posição avaliada, a resistência de folha no campo retrodifusor de boro obtida nas lâminas de silício Si-Ax foi menor que os valores encontrados nas amostras Si-SQ, indicando que a concentração do dopante é maior nas lâminas de silício Si-Ax. Nestes substratos (Si-Ax), nota-se que o desvio padrão foi menor e pode-se constatar que houve maior uniformidade da resistência de folha na região p^+ em cada uma das amostras. Com exceção da amostra próxima a saída dos gases (posição D), que resultou no desvio padrão de 12 Ω/sq (11 %), nas outras lâminas de silício Si-Ax os valores encontrados foram menores, entre 1 Ω/sq e 3 Ω/sq , ou seja, variou de 1,9 % até 2,2 %. Em uma das amostras na região central (posição B), a resistência de folha foi de 45 Ω/sq , sendo este valor bem menor que os outros. Nas amostras nas posições C e D os resultados foram próximos de 103 – 110 Ω/sq . Portanto, em relação à difusão de boro, verificou-se que há uniformidade da difusão em uma lâmina de silício, porém há variação significativa da resistência de folha obtida em substratos de diferentes fabricantes. Uma hipótese, é que a qualidade do substrato inicial pode afetar a resistência de folha da região com o campo retrodifusor de boro. Em relação à posição na zona plana, verificou-se que há uniformidade da resistência de folha somente em uma região.

3.4 Comparação da resistência de folha produzida no forno compacto e no forno convencional de difusão

Para comparação da resistência de folha produzida no forno compacto, foram realizados os processos de difusão de fósforo e de boro em um forno convencional com tubo de quartzo, padrão industrial, nas mesmas temperaturas de 845 °C e 950 °C, respectivamente. Neste caso, as amostras também foram preparadas a partir da metodologia esquematizada na Fig. 3. Estes resultados possibilitam comparar a uniformidade da difusão de fósforo e de boro produzida no forno compacto em relação àquela obtida em um forno padrão de processamento, como mostram a Fig. 6 e a Fig. 7, respectivamente.

Com a difusão de fósforo no forno convencional, obtiveram-se valores da resistência de folha no emissor que variaram entre 114 Ω/sq e 140 Ω/sq . A média da R_{sq} para as posições determinadas foi de 140 Ω/sq , 126 Ω/sq , 123 Ω/sq e 120 Ω/sq , respectivamente. Com exceção das lâminas de silício mais próximas da entrada dos gases, há uniformidade na R_{sq} . O desvio padrão médio das amostras foi de 27 Ω/sq até 35 Ω/sq (absoluto), sendo de 22 % a 25 %, demonstrando menor uniformidade da difusão em lâminas de silício individuais do que a apresentada pelas amostras processadas no forno compacto. Ressalta-se que o maior desvio percentual ocorreu na amostra na posição D, com 28 %. Este resultado

está ilustrado na Fig. 6, onde as barras do desvio padrão, são menores para as amostras do forno compacto. Em comparação, a resistência de folha obtida na região n^+ no forno convencional foi um pouco menor do que os valores encontrados no processo no forno compacto, para cada posição dentro da zona plana. Estas diferenças indicam que há mais concentração de fósforo nas amostras processadas no forno convencional.

No processo de difusão de boro conduzido no forno convencional, pode-se notar que, para os dois grupos de lâminas de silício, a difusão de boro foi uniforme na zona plana com valores baixos de resistência de folha, indicando alta concentração de boro. As lâminas Si-SQ apresentaram valores de resistência de folha de 49,6 Ω/sq a 57,6 Ω/sq , com desvio padrão menor que 2 Ω/sq , independentemente da posição na zona plana. Este resultado indica alta uniformidade da difusão de boro em uma mesma lâmina de silício. Nas lâminas Si-Ax há maior concentração do dopante, com valores entre 26,7 Ω/sq e 29,3 Ω/sq , com desvio padrão que não ultrapassou 0,4 Ω/sq . Resumindo, a difusão de boro no forno convencional foi mais uniforme na região da zona plana e em uma mesma lâmina de silício em comparação com os valores obtidos no forno compacto.

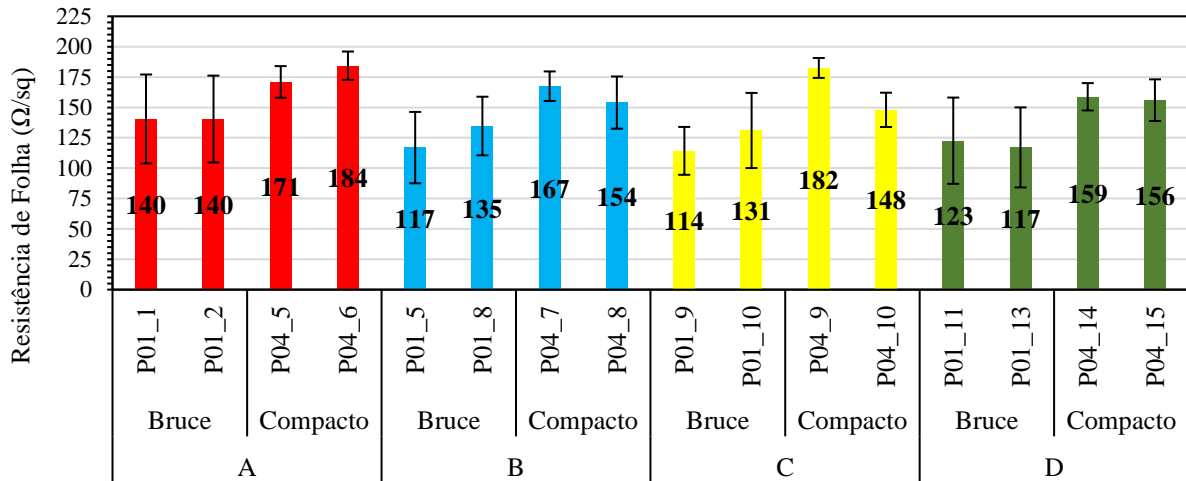


Figura 6 – Comparação entre os resultados obtidos da resistência de folha no emissor n^+ de fósforo produzido no forno compacto nacional e no forno convencional (Bruce) de difusão com tubo de quartzo.

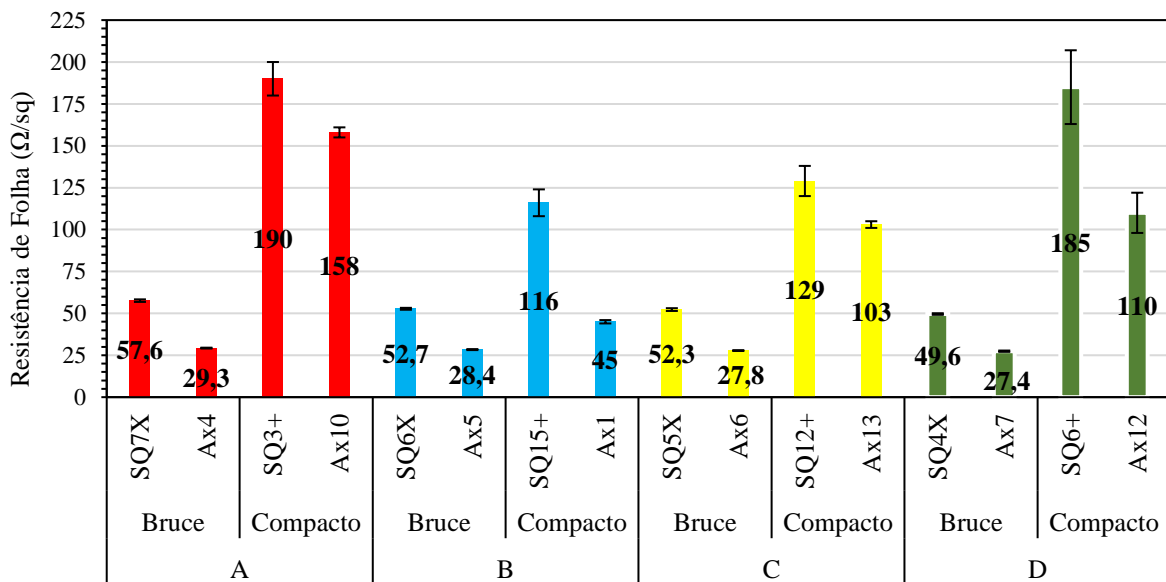


Figura 7 – Comparação entre os resultados obtidos da resistência de folha no campo retrodifusor p^+ de boro produzido no forno compacto nacional e no forno convencional (Bruce) de difusão com tubo de quartzo.

4. CONCLUSÕES

Com relação ao forno compacto desenvolvido com tecnologia nacional, concluiu-se que sua principal função, que é proporcionar um ambiente adequado em alta temperatura durante os processos de difusão de dopantes, foi cumprida. As

curvas de aquecimento, tanto para a difusão de fósforo quanto para a difusão de boro, foram realizadas e controladas de acordo com a programação. As temperaturas de difusão de 845 °C (fósforo) e de 950 °C (boro) foram mantidas estáveis por 20 min, conforme a programação estabelecida.

Analisou-se a uniformidade da difusão de fósforo e de boro para formar o emissor e o campo retrodifusor em células solares bifaciais, produzida na zona plana de um forno compacto desenvolvido com tecnologia nacional. Verificou-se que a resistência de folha nas lâminas de silício dopadas com fósforo e processadas no forno compacto foi mais uniforme que a obtida no forno convencional, com resultados variando entre 157 Ω/sq (posição próxima à saída dos gases) e 178 Ω/sq (posição próxima à entrada dos gases). Estes valores foram um pouco maiores que os obtidos no forno convencional, no qual a resistência de folha no emissor variou entre 114 Ω/sq e 140 Ω/sq. Constatou-se, portanto, que há menor concentração de fósforo no emissor produzido no forno compacto. A uniformidade da difusão de fósforo em uma lâmina de silício foi maior no forno compacto que a obtida no forno convencional, pois o desvio padrão foi de 8 a 21 Ω/sq (percentual de 4% até 14%), menor que o desvio padrão nas amostras processadas no forno convencional, que foi de 27 Ω/sq a 35 Ω/sq (percentual de 22% até 28%).

A difusão de boro para formar o campo retrodifusor no forno compacto apresentou uniformidade somente em uma parte da zona plana. Nas amostras Si-SQ, na região central da zona plana, a resistência de folha foi de 116 – 129 Ω/sq e foi maior do que os valores encontradas nas lâminas de silício Si-Ax, que foi de 103 – 110 Ω/sq. Porém, nestas amostras (Si-Ax), verificou-se uma elevada variação da resistência de folha no campo retrodifusor. Além disso, a resistência de folha foi maior que a encontrada nas lâminas de silício processadas no forno convencional, indicando que houve menor concentração de boro. A uniformidade da difusão de boro em cada lâmina de silício foi maior nas amostras Si-Ax, com desvio padrão de 1 Ω/sq e 12 Ω/sq (percentual de 2% a 11%), em comparação com os valores entre 8 e 22 Ω/sq (5% e 12%) encontrados nas lâminas Si-SQ. Também se verificou que a uniformidade da resistência de folha produzida no forno compacto foi menor que a obtida no forno convencional.

Portanto, pode-se concluir que há uniformidade da difusão de fósforo na zona plana do forno compacto e em cada lâmina de silício processada. A resistência de folha da região p⁺ do campo retrodifusor de boro apresentou maior uniformidade em uma lâmina de silício que a difusão de fósforo, porém houve alta variação na zona plana. Este resultado pode ter sido causado pela vazão dos gases, que deve ser ajustada para o forno compacto. Por fim, os valores da resistência de folha no forno compacto estão de acordo com os resultados reportados pela literatura para a produção de células solares bifaciais, entre 60 e 130 Ω/sq (Ryu *et al.*, 2018), (Cheng *et al.*, 2022) e (Siddiqui *et al.*, 2022). Destaca-se que o relatório ITRPV indica um aumento deste parâmetro nos próximos anos até aproximadamente 200 Ω/sq, para o emissor de fósforo em células de silício base p, e até 185 Ω/sq para o emissor de boro em dispositivos base n (VDMA, 2023).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela subvenção dos projetos de P&D.

REFERÊNCIAS

- Barri, C., Mafakheri, E., Fagiani, L., Tavani, G., Barzaghi, A., Chrastina, D., Fedorov, A., Frigerio, J., Lodari, M., Scotognella, F., Arduca, E., Abbarchi, M., Perego, M., Bollani, M., 2021. Engineering of the spin on dopant process on silicon on insulator substrate, *Nanotechnology*, vol. 32, n. 2, pp. 9.
- Biazetto, F. A., 2019. Otimização das Regiões Altamente Dopadas de Células Solares Bifaciais Base n e Análise da Passivação. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre.
- Boldrini, V., Carturan, S. M., Maggioni, G., Napolitani, E., Napoli, D. R., Camattari, R., Salvador, D. D., 2017. Optimal process parameters for phosphorus spin-on-doping of germanium, *Applied Surface Science*, vol. 392, pp. 1173-1180.
- Cheng, H., Liu, W., Liu, Z., Yang, Z., Ma, D., Du, H., Luo, J., Xing, H., Liao, M., Zeng, Y., Yan, B., Ye, J., 2022. Emitter formation with boron diffusion from PECVD deposited boron-doped silicon oxide for high-efficiency TOPCon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 240, n. February, pp. 111713.
- Crestani, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Ly, M., Freiberger, M., 2020. Análise da Junção Flutuante no Campo Retrodifusor de Boro em Células Solares PERT Bifaciais, *Revista Brasileira de Energia Solar*, vol. XI, n. 1, pp. 68-78.
- Crestani, T., 2021. Desenvolvimento de Células Solares Bifaciais PERT Base p com Junção Flutuante e Análise da Passivação, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre.
- Ding, Z., Yan, D., Stuckelberger, J., Phang, S. P., Chen, W., Samundsett, C., Yang, J., Wang, Z., Zheng, P., Zhang, Z., Wan, Y., Macdonald, D., 2021. Phosphorus-doped polycrystalline silicon passivating contacts via spin-on doping, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 221, n. March, pp. 110902.

- Garcia, S. B., Moehlecke, A., Zanesco, I., 2012. Desenvolvimento de um forno para fabricação de células solares de silício, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, vol. 9, n. 2, pp. 109-116.
- Garcia, S. B., Moehlecke, A., Zanesco, I., 2018. Análise de Células Solares p^+nn^+ em Silício Grau Solar com Emissor Obtido por BBr_3 , VII CBENS – VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Gramado.
- Glunz, S. W., Feldmann, F., 2018. SiO_2 surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, n. February, pp. 260-269.
- Gonçalves, V. A., Zanesco, I., Moehlecke, A., Ly, M., Gonçalves, T. A., Lopes, B. K., Biazetto, F. A., 2020. Influência da Concentração de $POCl_3$ na Formação do Campo Retrodifusor Frontal de Células Solares Base n, *Revista Brasileira de Energia Solar*, vol. XI, n. 2, p. 140-149.
- Green, M., 1982. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*, Prentice Hall.
- Lai, B., Shen, H., Hu, D., Gu, H., Huo, X., Xu, Y., 2021. Enhanced performance of solar cell with n^+ emitter by SiO_2 nanospheres assisted liquid phosphorus diffusion, *Solar Energy*, vol. 222, n. October 2020, pp. 230-234.
- Luque, A.; Hegedus, S., 2011. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons.
- Machado, T. C. P. A., Moehlecke, A., Zanesco, I., Ly, M., Mognol, E. F., 2019. Avaliação de diferentes dopantes depositados por spin-on para produzir o emissor p^+ em células solares de silício, *Revista Brasileira de Energia Solar*, Ano 10, vol. 10, n. 1, pp. 11-16.
- More, A., 2021. *Diffusion Furnace Market Statistics 2021: Industry Size, Top Manufacturers, Segmentation, Demand, Opportunities and Growth Rate Till 2026*, Absolute Reports.
- Ryu, K., Madani, K., Rohatgi, A., Ok, Y., 2018. High efficiency screen-printed n-type silicon solar cell using co-diffusion of APCVD boron emitter and $POCl_3$ back surface field, *Current Applied Physics*, vol. 18, n. 2, pp. 231-235.
- Sheng, J., Ma, Z., Cai, W., Ma, Z., Ding, J., Yuan N., 2019. Impact of phosphorus diffusion on n-type poly-Si based passivated contact silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 203, n. March, pp. 110120.
- Shroder, D. K., 2006. *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons.
- Siddiqui, A., Bektaş, G., Nasser, H., Turan, R., Usman, M., 2022. Impact of ion implantation and annealing parameters on bifacial PERC and PERT solar cell performance, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 53, n. February, pp. 102583.
- Thermcraft Inc. (Estados Unidos), 2022. Why use A Diffusion Furnace? Thermcraft Inc..
- VDMA (Alemanha) (org.), 2021. *International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): 2020 results*. 12. ed. Frankfurt Am Main: Vdma E. V, 84 p.
- Wu, K., Huang, E., Wang, M., Zheng, M., 2021. Job scheduling of diffusion furnaces in semiconductor fabrication facilities, *European Journal of Operational Research*, vol. 301, pp. 141-152.
- Würfel, P., Würfel, U., 2016. *Physics of Solar Cells - From Basic Principles to Advanced Concepts*, Wiley – VCH.
- Yan, D., Cuevas, A., Bullock, J., Wan, Y., Samundsett, C., 2015. Phosphorus-diffused polysilicon contacts for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 142, pp. 75-82.
- Zanesco, I., Moehlecke, A., 2015. Células solares de alta eficiência com emissores seletivos. Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio CEEE-D nº 9942400. pp. 210.
- Zanesco, I., Moehlecke, A., 2021. BR 10 2012 030601 8 Forno e Método para Processamento de Lâminas de Silício. Titular: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. BR n. PI102012030601.
- Zenzen, E. A., 2008. Desenvolvimento de Técnicas para Processamento de Emissores Seletivos em Células Solares, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre.

SHEET RESISTANCE ANALYSIS OF BIFACIAL SOLAR CELLS PRODUCED IN A COMPACT FURNACE DEVELOPED WITH NATIONAL TECHNOLOGY

Abstract. Dopant diffusion is an essential step in the manufacturing process of silicon solar cells. The aim of this article is to analyze the heating curve and sheet resistance of the phosphorus emitter and boron back surface field in p-PERT bifacial solar cells, produced in a compact furnace developed with national technology (patent BR102012030601-8). The dimensions of the quartz processing tube and the heating rates used in the diffusion process of phosphorus at 845°C and boron at 950°C are presented. Si-Cz samples were prepared following the typical production process for p-PERT bifacial solar cells. Spin-coating technique was employed for dopant deposition. Sheet resistance was measured in silicon wafers placed at different positions in the flat zone to assess diffusion uniformity. Heating curves for phosphorus and boron diffusion demonstrated proper control of heating ramps and diffusion temperature stability. The phosphorus diffusion process was uniform with respect to the position in the flat zone, ranging between 157 – 178 Ω/sq , and the uniformity exceeded that obtained in a conventional furnace. Boron diffusion exhibited uniformity for a given silicon wafer, with a percentage standard deviation ranging between 2% and 12%, lower than that obtained in the phosphorus emitter, which ranged between 4% and 14%. However, the sheet resistance uniformity of the boron back surface field occurred only in a specific region of the flat zone. Therefore, the nationally developed compact furnace can be used as an alternative for producing dopant diffusion processes in silicon wafers to manufacture bifacial solar cells.

Keywords: Bifacial Solar Cells, Sheet Resistance, Compact Furnace.