

# INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE POCl<sub>3</sub> NA FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR FRONTAL DE CÉLULAS SOLARES BASE N

**VANESSA ALVES GONÇALVES** (PUCRS) - vanessaalvesgonc@gmail.com

**Izete Zanesco** (PUCRS) - izete@pucrs.br

**Adriano Moehlecke** (PUCRS) - moehleck@pucrs.br

**Moussa ly ly** (PUCRS) - moussa.ly@pucrs.br

**Talles Alves Gonçalves** (PUC-RS) - talles.goncalves@acad.pucrs.br

**Bruno Krever Lopes** (pucrs) - bruno.lopes00@edu.pucrs.br

**Fábio André Biazetto** (PUCRS) - fabio.biazetto@outlook.com

## **Resumo:**

*Células solares de silício base n com emissor posterior de alumínio ou boro têm potencial de alcançar alta eficiência, apresentam baixa degradação à radiação solar e podem ser fabricadas com a tecnologia atual da indústria. Nesta estrutura de célula solar, o campo retrodifusor frontal (FSF - front surface field) é produzido pela difusão de fósforo, que em dispositivos base p, forma o emissor. O objetivo deste artigo é avaliar a influência da concentração de POCl<sub>3</sub> nas características do campo retrodifusor frontal de fósforo em células solares base n, por meio da análise da resistência de folha e do perfil de fósforo. A difusão do fósforo foi realizada na temperatura de 845 °C e variou-se a concentração de POCl<sub>3</sub> (CPOCl<sub>3</sub>) na câmara de processamento de 0,026 % a 0,064 %. As lâminas de Si foram colocadas com a face posterior juntas para reduzir a difusão de fósforo na face posterior onde será formado o emissor. Constatou-se que a resistência de folha no FSF de fósforo variou de  $(48 \pm 3) \Omega/\square$  a  $(72 \pm 3) \Omega/\square$ , com a redução da concentração de POCl<sub>3</sub> de 0,064 % e 0,026 %. A concentração em superfície (CS) variou de  $7,7 \times 10^{20}$  a  $1,0 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup> e observou-se a tendência de aumento de CS com o aumento da concentração de POCl<sub>3</sub>. Em relação ao perfil de fósforo verificou-se que, em geral, a concentração de fósforo em função da profundidade é maior para os perfis com maior CPOCl<sub>3</sub>. A concentração de POCl<sub>3</sub> afeta principalmente a concentração de fósforo próximo à superfície, e este parâmetro aumenta até a profundidade de aproximadamente 0,025 μm, formando a "camada morta". Na face posterior, constatou-se que a profundidade da região altamente dopada e a concentração em superfície são menores que os valores obtidos no campo retrodifusor frontal.*

**Palavras-chave:** *Células Solares, Campo Retrodifusor Frontal, Concentração de POCl<sub>3</sub>*

**Área temática:** *Conversão Fotovoltaica*

**Subárea temática:** *Materiais e Tecnologias de células para Conversão Fotovoltaica*

# INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE $\text{POCl}_3$ NA FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR FRONTAL DE CÉLULAS SOLARES BASE N

Vanessa Alves Gonçalves – vanessaalvesgonc@gmail.com

Izete Zanesco – izete@puhrs.br

Adriano Moehlecke – moehlecke@puhrs.br

Moussa Ly – moussa.ly@puhrs.br

Talles Alves Gonçalves – talles.goncalves@acad.puhrs.br

Bruno Krever Lopes – bruno.krever@acad.puhrs.br

Fábio André Biazetto – fabio.biazetto@acad.puhrs.br

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

**Resumo.** Células solares de silício base n com emissor posterior de alumínio ou boro têm potencial de alcançar alta eficiência, apresentam baixa degradação à radiação solar e podem ser fabricadas com a tecnologia atual da indústria. Nesta estrutura de célula solar, o campo retrodifusor frontal (FSF – front surface field) é produzido pela difusão de fósforo, que em dispositivos base p, forma o emissor. O objetivo deste artigo é avaliar a influência da concentração de  $\text{POCl}_3$  nas características do campo retrodifusor frontal de fósforo em células solares base n, por meio da análise da resistência de folha e do perfil de fósforo. A difusão do fósforo foi realizada na temperatura de 845 °C e variou-se a concentração de  $\text{POCl}_3$  ( $C_{\text{POCl}_3}$ ) na câmara de processamento de 0,026 % a 0,064 %. As lâminas de Si foram colocadas com a face posterior juntas para reduzir a difusão de fósforo na face posterior onde será formado o emissor. Constatou-se que a resistência de folha no campo retrodifusor frontal de fósforo variou de  $(48 \pm 3) \Omega/\square$  a  $(72 \pm 3) \Omega/\square$ , com a redução da concentração de  $\text{POCl}_3$  de 0,064 % e 0,026 %. A concentração em superfície ( $C_s$ ) de fósforo variou de  $7,7 \times 10^{20}$  a  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> e observou-se a tendência de aumento de  $C_s$  com o aumento da concentração de  $\text{POCl}_3$ . Em relação ao perfil de fósforo verificou-se que, em geral, a concentração de fósforo em função da profundidade é maior para os perfis com maior  $C_{\text{POCl}_3}$ . A concentração de  $\text{POCl}_3$  afeta principalmente a concentração de fósforo próximo à superfície, e este parâmetro aumenta até a profundidade de aproximadamente 0,025  $\mu\text{m}$ , formando a “camada morta”. Na face posterior, constatou-se que a profundidade da região altamente dopada e a concentração em superfície são menores que os valores obtidos no campo retrodifusor frontal e não se observou a “camada morta”.

**Palavras-chave:** Células Solares, Campo Retrodifusor Frontal, Concentração de  $\text{POCl}_3$

## 1. INTRODUÇÃO

As células solares típicas fabricadas pela indústria possuem emissor frontal de fósforo, estrutura  $n^+pp^+$  e são produzidas em substrato de silício tipo p crescido pelo método Czochralski (Si-Cz). O campo retrodifusor (BSF - *back surface field*) pode ser formado por boro ou por alumínio. Na indústria, o BSF de alumínio é produzido pela deposição da pasta por serigrafia e a queima é realizada em forno de esteira (Green, 2005; Battaglia *et al.*, 2016). Na atualidade, a célula solar base p com maior eficiência, de 23,95 %, foi produzida pela Jinko Solar. A empresa atribui a alta eficiência alcançada à otimização do emissor seletivo, à passivação com óxido de silício e à passivação na superfície posterior (Petrova, 2019). Este valor de eficiência foi certificado pelo the *Photovoltaic and Wind Power Systems Quality Test Center at the Chinese Academy of Sciences* (CAS). Em escala laboratorial, uma célula solar com estrutura PERC\* e área de 4 cm<sup>2</sup>, apresentou a eficiência de 25,0 % e foi produzida pela UNSW (*University of New South Wales*) (Green *et al.*, 2019). A célula solar de silício com maior eficiência já produzida foi desenvolvida por Yoshikawa K. *et al.* (2017), e atingiu a eficiência de conversão de 26,6 %, confirmada pelo *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems*. Esta célula solar foi desenvolvida mesclando a configuração de heterojunção com contatos posteriores. Este dispositivo é base n e foi produzido em Si-Cz com área de 180 cm<sup>2</sup>.

Células solares base n com emissor posterior homogêneo de alumínio ou boro apresentam alta eficiência de conversão, baixa degradação à radiação solar e podem ser fabricadas com a tecnologia atual da indústria. Além disso, se for produzida com campo retrodifusor frontal, aumenta a tensão de circuito aberto. As características do campo

(\*) PERC (Célula solar com emissor e face posterior passivada – *passivated emitter and rear contact*); PERT (Célula solar com emissor passivado e região posterior totalmente difundida – *passivated emitter rear totally diffused*); PERL (Célula solar com emissor passivado e difusão posterior localizada – *passivated emitter and rear locally diffused*); MWT (Célula solar com contato metálico através do volume – *metalization-wrap-through*).

retrodifusor frontal (FSF – *frontal surface field*) em células solares base n assemelham-se àqueles do BSF em células de base p (Xi *et al.*, 2015).

A célula solar base n pode apresentar diferentes configurações: 1) emissor frontal e BSF (PERC, PERT, PERL e MWT)\*, 2) emissor posterior com campo retrodifusor frontal, como as células solares com emissor homogêneo posterior de alumínio ou boro e as células com contatos posteriores interdigitados (IBC - *interdigitated back contacts*) e 3) as células solares com heterojunção e camada fina intrínseca (HIT – *heterojunction with thin layer*). A célula solar com estrutura n<sup>+</sup>np<sup>+</sup> possui campo retrodifusor frontal de fósforo e emissor posterior de alumínio ou boro (Singha e Solanki, 2017).

O emissor de boro pode ser formado por diferentes métodos, como por exemplo, a partir de uma pasta serigráfica contendo sólidos como nitreto de boro, do diborano em fase gasosa, com um líquido contendo boro para ser utilizado com a técnica de *spin-on* e com o líquido tribrometo de boro, entre outros. Se for utilizada pasta serigráfica, a difusão do dopante é realizada em forno de esteira e se forem utilizados líquidos contendo boro, a difusão é implementada em forno com tubo de quartzo (Ghandhi, 1983; Mihaleitchi *et al.*, 2008; Singha e Solanki, 2017). Se o dopante for depositado pela técnica *spin-on*, a tensão de circuito aberto geralmente é maior comparada àquela de células solares com emissor de boro formado a partir da pasta de serigrafia (Mojrová *et al.*, 2016). Komatsu *et al.*, (2014) desenvolveram células solares com emissor de boro e eficiência de 18,3 % em área de 156 mm x 156 mm.

O campo retrodifusor ou emissor posterior de alumínio pode ser formado a partir de várias técnicas de deposição: por *spin-on*, por evaporação em alto vácuo, por *sputtering* e por serigrafia. Mas o método por serigrafia é o mais viável economicamente e está sendo utilizado na indústria (Tatsch, 2019). Wei *et al.*, (2015) produziram células solares com emissor posterior de alumínio formado por serigrafia e campo retrodifusor frontal de fósforo com área de 239 cm<sup>2</sup> e eficiência de 18,8 %. A tensão de circuito aberto alcançou o valor de 637 mV. Geralmente, a difusão de alumínio pode ser realizada em temperatura mais baixa que a difusão de boro, que pode chegar a 1000 °C.

Em células solares base n, a maior eficiência alcançada foi de 26,6 % com área de 180,4 cm<sup>2</sup> e estrutura com contatos posteriores interdigitados (IBC- *interdigitated back contact*) (Green *et al.*, 2019). As células solares base n apresentam menor suscetibilidade a impurezas contaminantes que as base p. Sabe-se que os portadores de carga minoritários são as lacunas em dispositivos base n e o Fe; (ferro intrínseco) é uma impureza normalmente existente. Também, se sabe que o fósforo produz *gettering* das impurezas indesejadas em Si-Cz (Cuevas *et al.*, 2002).

As células solares base n apresentam vantagens em relação as de base p, tais como, menor degradação com a iluminação por evitar a formação dos complexos B-O presentes em dispositivos base p, apresentar relativa tolerância às impurezas metálicas (Fe, Ni, Cu, etc.), apresentar menor probabilidade de recombinação dos portadores de carga minoritários por defeitos e apresentar menos suscetibilidade à discordâncias (Cotter *et al.*, 2006; Singha e Solanki, 2017). Portanto, a sensibilidade à impurezas indesejadas em dispositivos base n é menor e o Si cristalino tipo n tem potencial de resultar em células solares com maior eficiência (Cotter *et al.*, 2006; Lindroos *et al.*, 2016).

A difusão convencional para formar o emissor de fósforo é realizada com POCl<sub>3</sub>, introduzido em um tubo de quartzo onde se encontram as lâminas de Si. Este processo de difusão produz uma concentração de fósforo que varia com a profundidade, que é denominado de perfil de difusão e é dependente das condições do processo. A difusão de fósforo no silício cristalino ocorre de forma substitucional. O fósforo apresenta alta difusividade, então, comumente pode produzir uma junção p-n com maior profundidade.

A difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub> para produzir o campo retrodifusor frontal em células solares base n é similar a utilizada para formar o emissor de fósforo em dispositivos base p. Parâmetros como a temperatura e tempo do processo de difusão bem como a vazão dos gases e a concentração de POCl<sub>3</sub> no tubo de quartzo afetam as características do campo retrodifusor de fósforo. Quando as lâminas de Si são expostas a uma atmosfera de POCl<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, silicato de fósforo é formado, que é uma mistura de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub> (Chen *et al.*, 2011). Segundo Li *et al.*, (2017<sup>b</sup>), a difusão de fósforo com POCl<sub>3</sub> é realizada em duas fases e é representada pelas reações químicas simultâneas descritas nas Eq. 1, 2, 3 e 4 (Li *et al.*, 2017<sup>a</sup>). A primeira fase trata da deposição da camada de silicato de fósforo, que é a fonte de fósforo para a difusão no silício, como esquematizado na Fig. 1. Na segunda etapa ocorre a difusão de fósforo e reorganização dos átomos na superfície. Na presença de SiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em alta temperatura, formam-se diferentes composições de silicato de fósforo como representa a Eq. 4.



Outro problema que é decorrente da difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub>, na formação do emissor ou campo retrodifusor, é a presença do fósforo inativo (um precipitado), formando a denominada “zona morta”. Porém, a oxidação antes da deposição do fósforo, diminui esta camada de fósforo inativo. O fósforo inativo gera centros de recombinação dos portadores de carga minoritários e aumenta a corrente de saturação (Ghembaza *et al.*, 2012; Steyer *et al.*, 2015).

Portanto, para desenvolver uma célula solar base n com emissor posterior, que pode ser formado pela difusão de boro ou alumínio, é importante otimizar o campo retrodifusor frontal de fósforo. Com base neste fato, o objetivo deste artigo é avaliar a influência da concentração de POCl<sub>3</sub> presente no tubo de quartzo na formação do campo retrodifusor frontal de fósforo em células solares base n, analisando a resistência de folha e o perfil de difusão de

fósforo. Especificamente, analisou-se o FSF de fósforo para desenvolver células solares com estrutura  $n^+np^+$  e emissor posterior de alumínio ou boro.

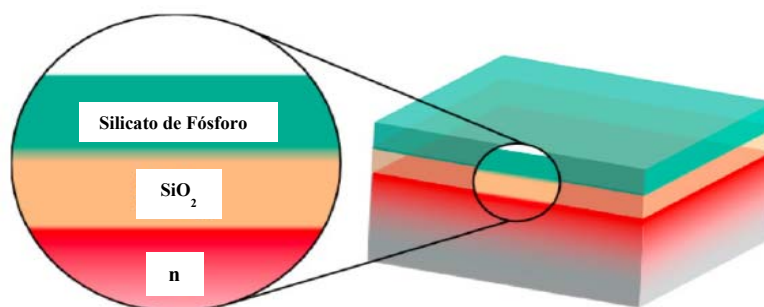


Figura 1 - Esquema da difusão de fósforo na superfície de uma lâmina de Si a partir de  $POCl_3$ , com oxidação prévia para diminuir o fósforo inativo. Adaptado de Werner *et al.*, (2017).

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foi variada a concentração de trióxido de cloro de fósforo na câmara de processamento de 0,026 % a 0,064 %, variando a vazão do gás ( $N_2$ ) de arraste que passa no  $POCl_3$  e entra no tubo de quartzo. Especificamente, a concentração de  $POCl_3$  ( $C_{POCl_3}$ ) foi de: 0,026 %, 0,030 %, 0,034 %, 0,038 %, 0,045 % e 0,064 %. Em cada processo de difusão foram utilizadas duas amostras. As vazões de  $N_2$  e de  $O_2$  para a oxidação e formação do  $P_2O_5$ , como representam as Eq. (1) a (4), foram mantidas constantes bem como a temperatura e tempo de difusão de fósforo. Foi variada a concentração de  $POCl_3$ , pois sabe-se que a razão entre  $POCl_3:O_2$  e a temperatura são importantes na dopagem de lâminas de Si com fósforo (Werner *et al.*, 2017). A Fig. 2 apresenta um esquema da sequência de etapas implementadas para preparar as lâminas de silício para a difusão de fósforo, as quais são: texturação, limpeza química RCA, difusão do fósforo e ataque do silicato de fósforo em HF (Gonçalves, 2013).

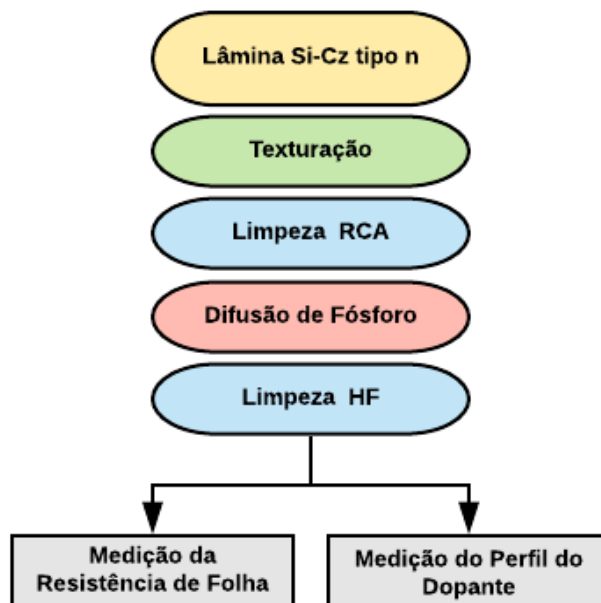


Figura 2 – Diagrama das etapas de preparação das lâminas de Si tipo n, difusão de fósforo para a formação do campo retrodifusor frontal e métodos de caracterização das amostras utilizados.

Para produzir as amostras foram utilizadas lâminas de Si-Cz tipo n, grau solar, com espessura de  $(200 \pm 20)$   $\mu m$  e com resistividade de aproximadamente 5  $\Omega.m$ . Inicialmente, as lâminas de Si foram submetidas ao processo de texturação em solução de hidróxido de potássio e água deionizada, otimizado em trabalhos anteriores (Mallmann, 2011; Sauaia, 2013). A seguir, as amostras foram submetidas a limpeza química RCA para prepará-las para a difusão de fósforo. A difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 845  $^{\circ}C$  (Zanesco e Moehlecke, 2012; Zanesco *et al.*, 2018). A estrutura das amostras produzidas é mostrada na Fig. 3.

O processo de difusão de fósforo está esquematizado na Fig. 4 e pode ser resumido nas seguintes etapas: 1) introdução de  $O_2$  na câmara de processamento por 15 minutos a 700  $^{\circ}C$ , 2) entrada das lâminas de Si-Cz, 3) rampa de aquecimento de 700  $^{\circ}C$  a 845  $^{\circ}C$  na presença de  $O_2$ , 4) introdução de  $N_2$ , mantendo a vazão de  $O_2$ , 5) passagem de  $N_2$  no recipiente com  $POCl_3$  para arraste de moléculas de  $POCl_3$  para dentro do tubo de quartzo, mantendo as vazões de  $O_2$

e  $N_2$  por 40 minutos, 6) rampa de resfriamento de  $845\text{ }^\circ\text{C}$  para  $700\text{ }^\circ\text{C}$  com  $N_2$  e 7) saída das lâminas de Si com o gás  $N_2$ . Para reduzir a difusão de fósforo na face posterior, as lâminas de Si foram colocadas juntas aos pares no suporte de quartzo para o processamento, a fim de proteger a face onde será formado o emissor posterior de alumínio ou boro (Rothhardt *et al.*, 2014). Após esta etapa, as amostras foram atacadas com ácido fluorídrico para retirar o silicato de fósforo até ficarem hidrófobas.

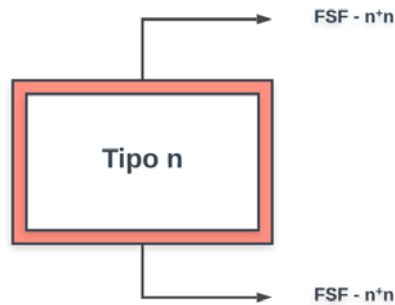


Figura 3 – Estrutura da amostra dopada com fósforo para a formação da região  $n^+$  em Si-Cz tipo n.

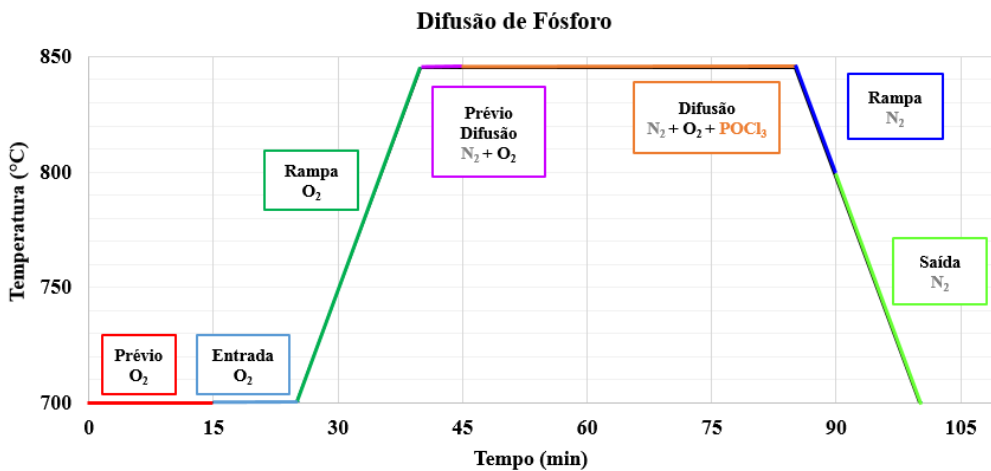


Figura 4 - Diagrama das etapas de difusão de fósforo.

Para medir a concentração do dopante em função da profundidade nas lâminas de Si foi utilizado o equipamento Wafer Profiler CVP21, produzido pela empresa alemã WEP (*Wolff für Elektronik- und Programmentwicklungen*), que utiliza a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage*) (Peiner *et al.* 1995). Para obter a concentração do dopante é medida a capacitância em função da tensão aplicada. A medição é automatizada e a amostra é destruída. A área de medição e ataque químico é fixa e definida pela geometria do anel de vedação.

O campo retrodifusor  $n^+$  de fósforo foi caracterizado também pela medição da resistência de folha. O equipamento utilizado para esta medição é a estação de quatro pontas. A técnica é baseada na aplicação de uma corrente elétrica fixa nos terminais externos e é realizada a medição da tensão elétrica entre os terminais internos. Com método mediu-se a resistência de folha do campo retrodifusor em 13 regiões em cada lâmina de silício processada. Calculou-se a média e o desvio padrão. Altos valores da resistência de folha estão associados a regiões menos dopadas e baixos valores correspondem a regiões mais dopadas.

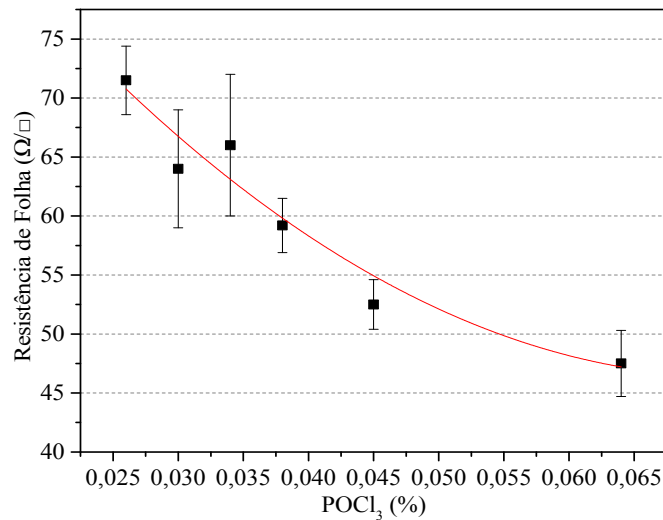
### 3. RESULTADOS E ANÁLISE

#### 3.1 Avaliação da resistência de folha

A Tab. 1 apresenta a resistência de folha obtida com os diferentes valores da concentração do  $POCl_3$  na face frontal das lâminas de Si, ou seja, na região do campo retrodifusor de fósforo. Ao analisar a resistência de folha, nota-se que a mesma apresenta uma tendência em diminuir com o aumento da concentração de  $POCl_3$  no tubo de quartzo, como indica a Figura 5. O menor e o maior valor médio foram de  $(48 \pm 3)\ \Omega/\square$  e de  $(72 \pm 3)\ \Omega/\square$ , obtidos com  $C_{POCl_3}$  de 0,064 % e 0,026 %, respectivamente. Este resultado é esperado porque quanto maior a concentração de  $POCl_3$  maior é a dopagem com fósforo e, conseqüentemente, menor é o valor da resistência de folha. Conforme as Eq. 1 e 4, relativas a difusão de fósforo, há uma relação com a concentração de  $POCl_3$ . Segundo a Lei de Henry, a concentração de fósforo na superfície de silicato de fósforo é proporcional à pressão parcial de  $POCl_3$  que é proporcional à concentração de  $POCl_3$  (Chen *et al.*, 2011).

Tabela 1. Resistência de folha na face frontal das lâminas de Si em função da concentração de  $\text{POCl}_3$  para formar o campo retrodifusor frontal de fósforo.

| $\text{POCl}_3$ (%) | Lâmina | $R_{\square P}$ ( $\Omega/\square$ ) | $R_{\square P}$ ( $\Omega/\square$ )<br>Média |
|---------------------|--------|--------------------------------------|---|
| 0,026               | 9      | $73 \pm 5$                           | $72 \pm 3$                                    |
|                     | 10     | $70 \pm 3$                           |   |
| 0,030               | 3      | $64 \pm 5$                           | $64 \pm 5$                                    |
| 0,034               | 10     | $66 \pm 6$                           | $66 \pm 6$                                    |
| 0,038               | 7      | $60 \pm 4$                           | $59 \pm 2$                                    |
|                     | 8      | $58 \pm 2$                           |   |
| 0,045               | 5      | $53 \pm 3$                           | $52 \pm 2$                                    |
|                     | 6      | $52 \pm 3$                           |   |
| 0,064               | 1      | $48 \pm 4$                           | $48 \pm 3$                                    |
|                     | 2      | $47 \pm 4$                           |   |

Figura 5 – Resistência de folha do campo retrodifusor frontal para células solares base n com emissor posterior em função da concentração de  $\text{POCl}_3$  no tubo de quartzo.

Os valores da resistência de folha medidos na face posterior da lâmina de Si, na qual será depositado o alumínio ou o boro para formar o emissor posterior homogêneo são apresentados na Tab. 2. É importante conhecer a resistência de folha e o perfil de dopagem de fósforo nesta região, pois afeta a formação do emissor de alumínio ou boro. Neste caso, o alumínio deve compensar a dopagem com fósforo.

Tabela 2. Resistência de folha e concentração em superfície de fósforo na face posterior da lâmina de silício em função da concentração de  $\text{POCl}_3$ .

| $\text{POCl}_3$ (%) | Lâmina | $R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ ) | $R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )<br>Média |
|---------------------|--------|------------------------------------|---|
| 0,026               | 9      | $73 \pm 4$                         | $72 \pm 3$                                  |
|                     | 10     | $70 \pm 3$                         |   |
| 0,030               | 3      | $63 \pm 5$                         | $63 \pm 5$                                  |
| 0,034               | 10     | $66 \pm 5$                         | $66 \pm 5$                                  |
| 0,038               | 7      | $61 \pm 3$                         | $60 \pm 2$                                  |
|                     | 8      | $59 \pm 2$                         |   |
| 0,045               | 5      | $53 \pm 3$                         | $52 \pm 3$                                  |
|                     | 6      | $52 \pm 4$                         |   |
| 0,064               | 1      | $49 \pm 3$                         | $48 \pm 3$                                  |
|                     | 2      | $47 \pm 4$                         |   |

A tendência da diminuição do valor encontrado para a resistência de folha conforme aumenta-se a concentração de  $\text{POCl}_3$ , repetiu-se também na face posterior das lâminas de silício e os valores foram similares aos medidos na face frontal. O menor e o maior valor médio encontrados para a resistência de folha foram de  $(47 \pm 4) \Omega/\square$  e de  $(72 \pm 3) \Omega/\square$ . Portanto, a posição das lâminas de Si no forno de processamento com a face posterior juntas para reduzir a difusão de fósforo praticamente não afetou a resistência de folha.

### 3.2 Avaliação da concentração em superfície e profundidade do campo retrodifusor

Na Tab. 3 apresenta-se a concentração em superfície de fósforo medida na face em que será formado o campo retrodifusor frontal. Os valores de  $C_S$  variaram de  $7,7 \times 10^{20}$  a  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Ao comparar os valores médios, com exceção do valor correspondente a  $C_{POCl_3} = 0,034$  %, observa-se a tendência de aumento de  $C_S$  com a concentração de  $POCl_3$ , como mostra a Figura 6.

Tabela 3. Concentração em superfície de fósforo na face frontal das lâminas de Si em função da concentração de  $POCl_3$  para formar o campo retrodifusor frontal de fósforo.

| $POCl_3$ (%) | Lâmina | $C_S$ (átomos/cm <sup>3</sup> ) | $C_S$ (átomos/cm <sup>3</sup> ) Média |
|--------------|--------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 0,026        | 9      | $7,3 \times 10^{20}$            | $7,7 \times 10^{20}$                  |
|              | 10     | $8,2 \times 10^{20}$            |                                       |
| 0,030        | 3      | $8,0 \times 10^{20}$            | $8,1 \times 10^{20}$                  |
| 0,034        | 10     | $1,0 \times 10^{21}$            | $1,0 \times 10^{21}$                  |
| 0,038        | 7      | $9,3 \times 10^{20}$            | $9,8 \times 10^{20}$                  |
|              | 8      | $1,0 \times 10^{21}$            |                                       |
| 0,045        | 5      | $1,0 \times 10^{21}$            | $9,5 \times 10^{20}$                  |
|              | 6      | $8,6 \times 10^{20}$            |                                       |
| 0,064        | 1      | $7,4 \times 10^{20}$            | $1,0 \times 10^{21}$                  |
|              | 2      | $1,4 \times 10^{21}$            |                                       |

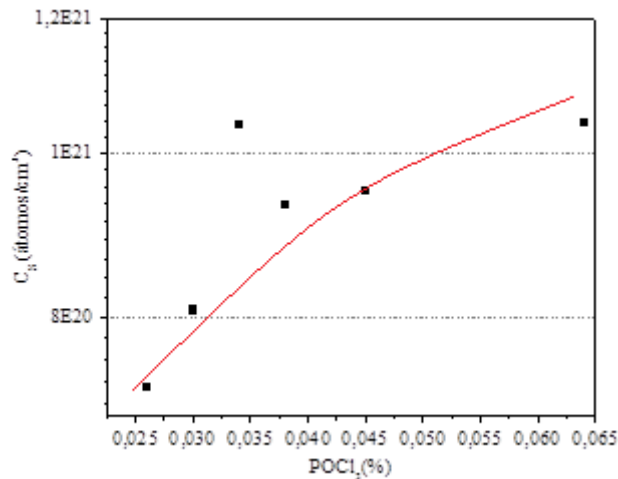


Figura 6 – Concentração média em superfície de fósforo em função da concentração de  $POCl_3$  na face do campo retrodifusor frontal.

Na Fig. 7 (a) e (b) comparam-se os perfis de difusão de fósforo produzidos com as diferentes  $C_{POCl_3}$ . Na Fig. 7 (b) mostram-se os perfis somente na região próxima à superfície, ou seja, até a profundidade de  $0,1 \mu\text{m}$ , destacados na Fig. 7 (a). Verifica-se que, em geral, a concentração de fósforo é maior em todos os valores da profundidade para os perfis produzidos com maior  $C_{POCl_3}$  e se mantém maior para a concentração de  $POCl_3$  de  $0,064$  %. Nota-se ainda que, a concentração de  $POCl_3$  afeta principalmente a concentração de fósforo próximo à superfície, como mostra a Fig. 7 (b). A concentração de fósforo aumenta até a profundidade de aproximadamente  $0,025 \mu\text{m}$  e, então, começa a decrescer. Como explicado por Cousins e Cotter (2006), esse fósforo inativo que é formado principalmente na região de pico de profundidade de  $0,025 \mu\text{m}$  é derivado da dopagem acima da solubilidade limite do fósforo. O problema principal formado por esta região chamada de “camada morta”, ou seja, eletricamente inativa, são os centros de recombinação dos portadores de carga minoritários. Da Fig. 7 (a) também pode ser verificado que a profundidade do campo retrodifusor frontal é de aproximadamente  $0,45 \mu\text{m}$ .

Para avaliar a variação da difusão de fósforo no mesmo processo, na Fig. 8 comparam-se o perfil de fósforo de duas amostras diferentes e produzidas com as mesmas concentrações de  $POCl_3$ . Das Fig. 8 (a), (b) e (c) nota-se que para as menores concentrações de  $POCl_3$  os dois perfis medidos são similares, indicando que a uniformidade do processo é adequada. No entanto, para o maior valor de  $C_{POCl_3}$  avaliado ( $0,064$  %), observou-se uma variação da concentração de fósforo em torno de  $18$  % entre as duas medidas. Isto pode ser devido ao problema de homogeneidade do  $POCl_3$  no tubo do forno para maiores concentrações de  $C_{POCl_3}$ .

Foi avaliado também o perfil de dopagem de fósforo na face posterior, onde será formado o emissor de alumínio ou boro. Devido às características do perfil, não foi possível medi-lo para todos os valores de  $C_{\text{POCl}_3}$ . Na Fig. 9 (a) mostram-se duas medições do perfil de fósforo para a concentração de  $\text{POCl}_3$  de 0,064 %. A profundidade da região altamente dopada é da ordem de 0,3  $\mu\text{m}$ . A concentração em superfície média foi de  $6,5 \times 10^{19}$  átomos/ $\text{cm}^3$ .

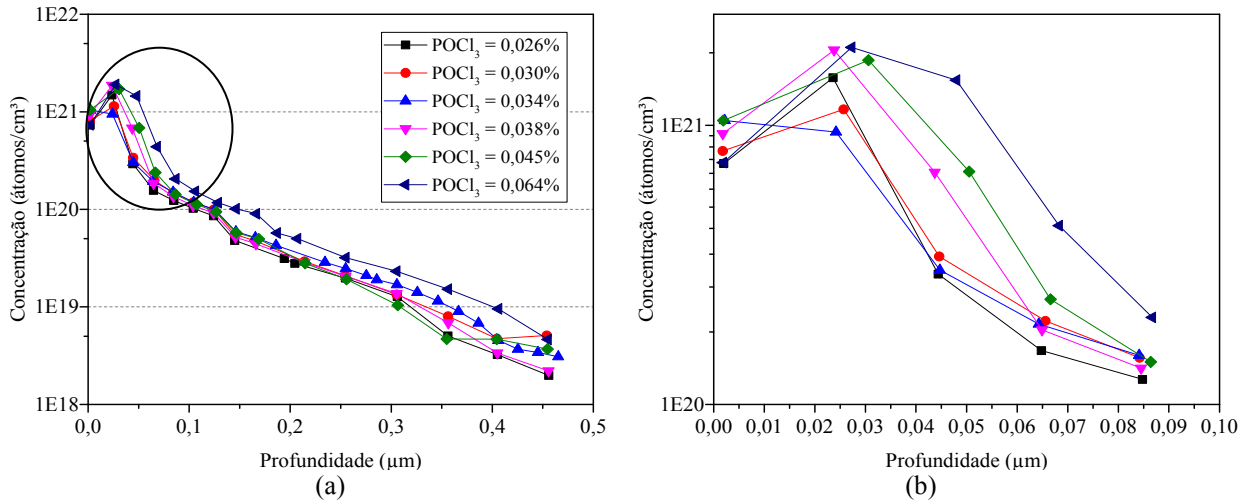


Figura 7 – (a) Perfil de dopagem de fósforo em função da variação da concentração de  $\text{POCl}_3$  do campo retrodifusor frontal. (b) Destaque do perfil de dopagem do ítem (a) até 1  $\mu\text{m}$  de profundidade.

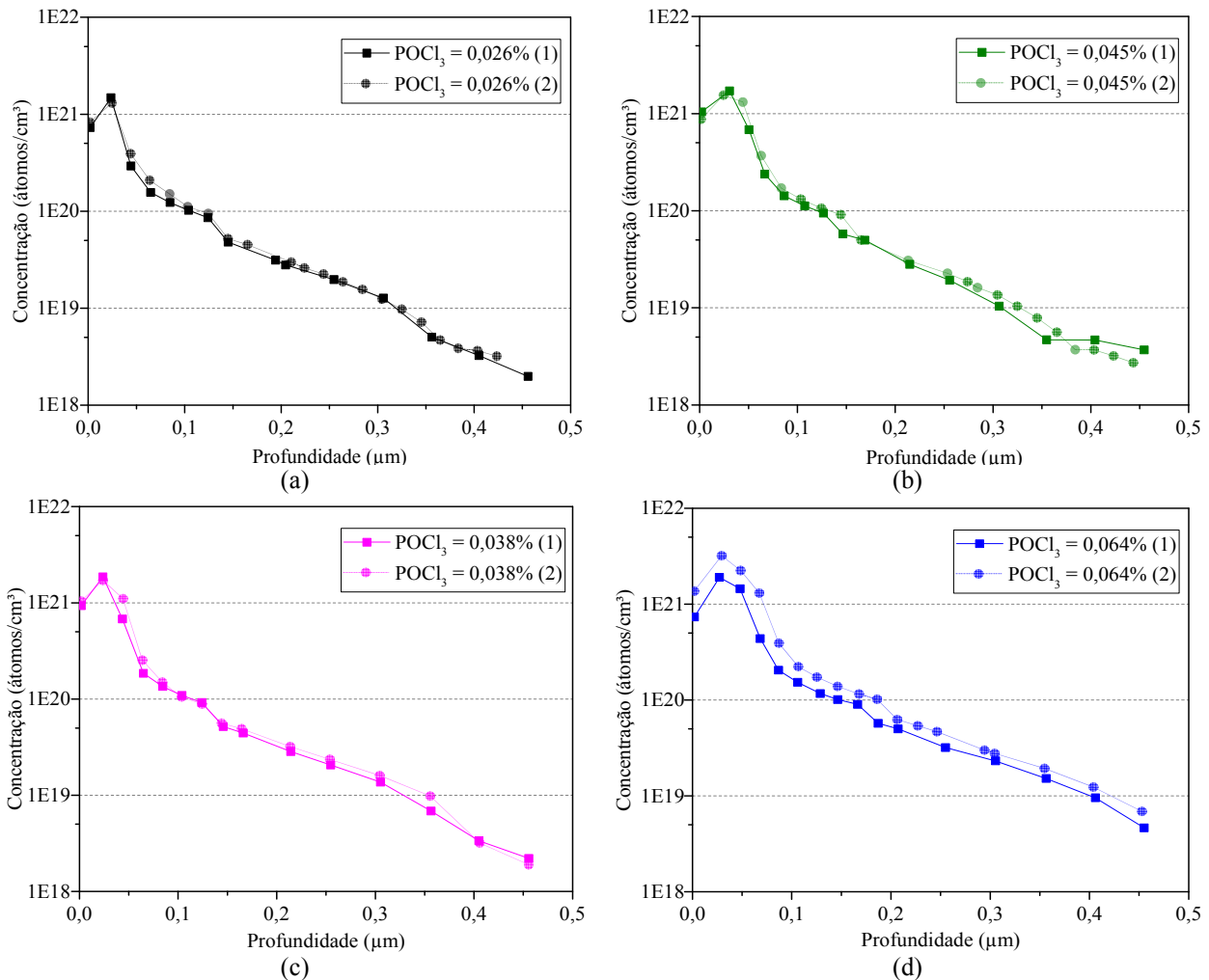


Figura 8 – Comparação do perfil de dopagem de fósforo em diferentes amostras com a mesma concentração de  $\text{POCl}_3$  para diferentes valores de  $C_{\text{POCl}_3}$ : (a) 0,026 %, (b) 0,045 %, (c) 0,038 % e (d) 0,064 %.



O perfil produzido na face frontal (campo retrodifusor) e na face posterior da lâmina de Si (onde será formado o emissor de Al ou B) são comparados na Fig. 9 (b) para  $C_{\text{POCl}_3} = 0,064\%$ . A concentração de superfície da face posterior foi menor, de  $5,3 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>, em comparação com o valor de  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> da  $C_S$  de fósforo no FSF. Portanto, ocorreu uma diminuição da  $C_S$  e não se observa a “camada morta” (Wolf e Tauber, 2000). Era esperado que ocorresse uma menor difusão na face posterior, devido a colocação das lâminas no forno com as faces posteriores juntas aos pares. O valor de  $C_S$  no campo retrodifusor frontal, de  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>, é similar ao obtido no emissor de fósforo em lâminas de Si-Cz tipo p (Crestani *et al.*, 2018).

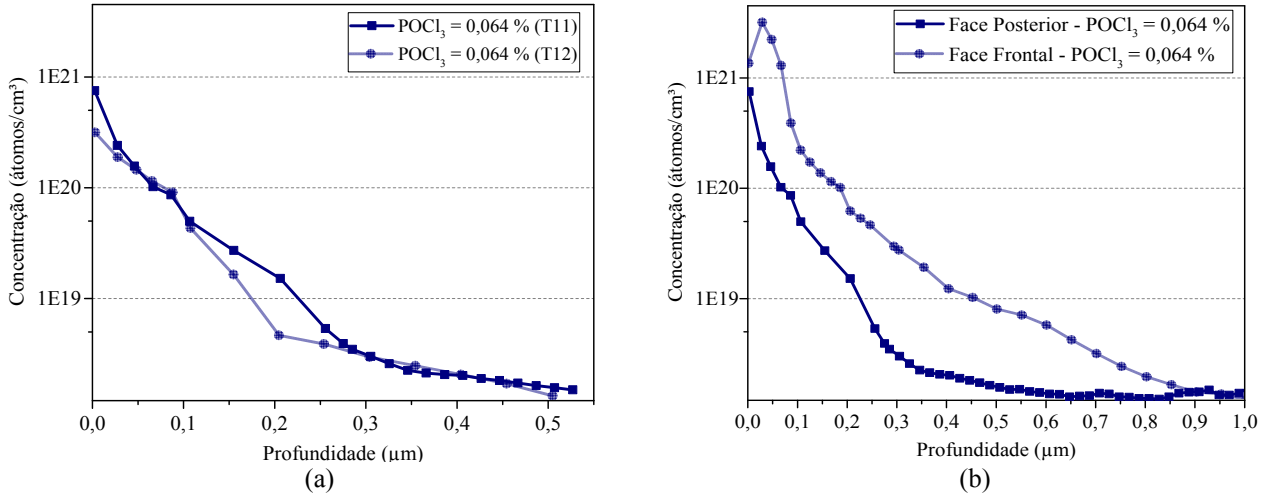


Figura 9 – (a) Perfil de fósforo medido em diferentes amostras na face posterior das lâminas de Si-Cz tipo n produzido com concentração de  $\text{POCl}_3$  de 0,064 % e (b) comparação do perfil de fósforo no campo retrodifusor frontal e na face posterior onde será formado o emissor posterior de alumínio ou boro.

#### 4. CONCLUSÕES

A resistência de folha no campo retrodifusor frontal de fósforo variou de  $(48 \pm 3) \Omega/\square$  a  $(72 \pm 3) \Omega/\square$ , com a redução da concentração de  $\text{POCl}_3$  no tubo de processamento de 0,064 % e 0,026 %. Na face posterior, onde será formado o emissor de Al, verificou-se a mesma tendência da resistência de folha e os valores encontrados foram similares aos medidos na face frontal.

No FSF, a concentração em superfície de fósforo variou de  $7,7 \times 10^{20}$  a  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> e observou-se a tendência de aumento de  $C_S$  com o aumento da concentração de  $\text{POCl}_3$ . A profundidade do campo retrodifusor frontal foi de aproximadamente 0,45 μm. Em relação ao perfil de fósforo verificou-se que, em geral, a concentração de fósforo é maior em todos os valores da profundidade para os perfis produzidos com maior  $C_{\text{POCl}_3}$ . Constatou-se que, a concentração de  $\text{POCl}_3$  afeta principalmente a concentração de fósforo próximo à superfície, e este parâmetro aumenta até a profundidade de aproximadamente 0,025 μm formando a “camada morta”e, então, começa a decrescer.

Verificaram-se variações nos perfis de fósforo somente para o maior valor de  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,064 %. Para as outras concentrações de  $\text{POCl}_3$  avaliadas, os perfis de fósforo medidos em diferentes amostras foram similares.

A partir do perfil de fósforo produzido na face posterior da lâmina de Si (onde será formado o emissor de Al ou B) constatou-se que a profundidade da região altamente dopada e a concentração em superfície são menores que os valores obtidos no campo retrodifusor frontal. Para  $C_{\text{POCl}_3} = 0,064\%$ , a concentração em superfície de fósforo na face posterior foi menor, de  $5,3 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>, em comparação com o valor de  $1,0 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> no FSF. Portanto, constatou-se que na face posterior ocorreu uma diminuição da concentração em superfície de fósforo e não se observou a “camada morta” na face posterior.

Concluiu-se que valores da concentração de  $\text{POCl}_3$  no intervalo de 0,026 % a 0,064 % podem ser utilizados para formar o campo retrodifusor frontal em células solares base n, com emissor posterior, porém, o valor adequado dependerá da pasta condutiva de prata a ser utilizada para formar a malha metálica. Também se constatou que a colocação das lâminas de Si com a face posterior juntas na câmara de processamento reduz a difusão de fósforo na face posterior, o que facilita na formação do emissor de Al por serigrafia.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Itaipu Binacional, LAR, C.VALE, COPACOL, SEBRAE/PR e OCEPAR pela subvenção do projeto de P&D intitulado “Implantação de Unidades de

Geração Distribuída de Energia Elétrica a Partir de Sistemas Fotovoltaicos em Propriedades Rurais”, Convênio nº 4500040746.

## REFERÊNCIAS

- Battaglia, C., Cuevas, A., Wolf, S. D., 2016. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspective, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1552–1576.
- Chen, R., Wagner, H., Dastgheib-Shirazi, A., Kessler, M., Zhu, Z., Altermatt, P. P., Dunham, S. T., 2011. Understanding Phosphosilicate Glass (PSG) Deposition via  $\text{POCl}_3$  for control of emitter profiles. In: 21<sup>st</sup> Crystalline Silicon Workshop at The National Renewable Energy Laboratory (NREL), Julho de 2011, pp. 1–3.
- Cotter, J. E.; Guo, J. H.; Cousins, P. J.; Abbott, M. D.; Chen, F.W.; Fisher, K.C., 2006. P-type versus n-type silicon wafers: prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, n. 8.
- Cousins, P. J.; Cotter, J. E., 2006. The influence of diffusion-induced dislocations on high efficiency silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, n. 3, pp. 457–464.
- Crestani, T.; Zanesco, I.; Moehlecke, A.; Ly, M., 2018. Análise do perfil de boro para produção de células solares base p com redução de etapas térmicas. *Acta de la XLI Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 6, pp. 03.159-03.170. Impreso en la Argentina. ISBN 978-987-29873-1-2.
- Cuevas, A.; Kerr, M. J.; Samundsett, C.; Ferrazza, F.; Coletti, G., 2002. Millisecond minority carrier lifetimes in n-type multicrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, vol. 81, n. 26, pp. 4952– 954.
- Ghandhi, S. K., 1983. *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, John Wiley & Sons.
- Ghembaza, H.; Zerga, A.; Saïm, R., 2012. Effects of thickness and chemical quality of  $\text{SiO}_2$  barrier on  $\text{POCl}_3$  diffusion during the formation of emitter. *Energy Procedia*, vol. 18, pp. 733–740, DOI 10.1016/j.egypro.2012.05.089.
- Gonçalves, V. A., 2013. Desenvolvimento de células solares: influência do processo de formação do campo retrodifusor com pasta de alumínio, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Green, M. A., 2005. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, pp. 447-455.
- Green, M. A.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Ho – Baillie, A. W.Y., 2019. Solar cell efficiency tables (version 54). *Prog Photovolt Res Appl.*, vol. 27, pp. 565–575.
- Komatsu, Y.; Vlooswijk, A. H. G.; Venema, P. R.; Romijn, I. G., 2014. The potential advantage of industrially processed boron emitters compared to phosphorus emitters. *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 241- 246.
- Li, H.; Kim, K.; Hallam, B.; Hoex, B.; Wenham, S.; Abbott, M., 2017<sup>a</sup>.  $\text{POCl}_3$  diffusion for industrial Si solar cell emitter formation. *Front. Energy*, vol. 11, n. 1, pp. 42– 51, DOI 10.1007/s11708-016-0433-7.
- Li, H.; Ma, F-J.; Hameiri, Z.; Wenham, S.; Abbott, M., 2017<sup>b</sup>. On elimination of inactive phosphorus in industrial  $\text{POCl}_3$  diffused emitters for high efficiency silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 171, pp. 213–221.
- Lindroos, J.; Savin, H., 2016. Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 147, pp. 115–126.
- Mallmann, A. P., 2011. Otimização por simulação e desenvolvimento de células solares com emissor posterior formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira, Tese de Doutorado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Mihailetchi, V. D.; Geerligts, L. J.; Komatsu, Y.; Buck, T.; Röver, I.; Wambach, K.; Knopf, C.; Kopecek, R., 2008. High efficiency industrial screen printed n-type mc-Si solar cells with front boron emitter. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, DOI: 10.1109/PVSC.2008.4922846.
- Mojrová, B.; Comparotto, C.; Kopecek, R.; Mihailetchi, V. D., 2016. Optimization of boron diffusion for screen printed n-PERT solar cells. *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 474– 478.
- Peiner, E.; Schlachetzki, A.; Kruger, D., 1995. Doping profile analysis in Si by electrochemical capacitance-voltage measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 576–580.
- Petrova, V., 2019. JinkoSolar reaches 23.95% efficiency for p-type mono c-Si cells. Disponível em: <<https://renewablesnow.com/news/jinkosolar-reaches-2395-efficiency-for-p-type-mono-c-si-cells-612365/>>. Acesso em: 03 setembro 2019.
- Rothhardt, P.; Meier, S.; Maier, S.; Jiang, K.; Wolf, A.; Biro, D., 2014. Characterization of  $\text{POCl}_3$ -Based Codiffusion Processes for Bifacial N-Type Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, n.3, pp. 827– 833.
- Sauaia, R. L., 2013. Development and analysis of silicon solar cells with laser-fired contacts and silicon nitride laser ablation, Tese de Doutorado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Singha, B.; Solanki, C. S., 2017. N-type solar cells: advantages, issues, and current scenarios. *Materials Research Express*, v. 4, pp. 1–9.
- Steyer, M.; Dastgheib-Shirazi, A.; Hahn, G.; Terheiden, B., 2015. New method for determination of electrically inactive phosphorus in n-type emitters. *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 316–320.
- Tatsch, P. J., 2019. Deposição de Filmes Finos. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em: 06 setembro 2019.
- Wei, Y.; Li, P.; Wang, Y.; Tan, X.; Song, C.; Lu, C.; Zhao, Z.; Liu, A., 2015. Quality improvement of screen-printed Al emitter by using  $\text{SiO}_2$  interfacial layer for industrial n-type silicon solar cells. *Solar Energy*, vol. 118, pp. 384-389.

- Werner, S.; Mourad, S.; Hasan, W.; Wolf, A., 2017. Structure and composition of phosphosilicate glass systems formed by  $\text{POCl}_3$  diffusion. *Energy Procedia*, v. 124, pp. 455 – 463.
- Wolf, S.; Tauber, R. N., 2000. *Silicon Processing for the VLSI Era: Volume 1 – Process Technology (Second Edition)*, Lattice Press.
- Xi, X.; Chen, X.; Zhang, S.; Li, W.; Shi, Z.; Li, G., 2015. The investigation on the front surface field of aluminum rear emitter n-type silicon solar cells. *Solar Energy*, vol. 114, pp. 198–205.
- Yoshikawa, K.; Yoshida, W.; Irie, T.; Kawasaki, H.; Konishi, K.; Ishibashi, H.; Asatani, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K., 2017. Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thinfilm Si technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 173, pp. 37–42.
- Zanescio, I., Moehlecke, A., 2012. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. Relatório Final de Projeto FINEP, Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08.
- Zanescio, I., Crestani, T., Moehlecke, A., Aquino, J., Razera, R. A. Z., Model, J. C. M., Ly, M., Gonçalves, V. A., 2018. Desenvolvimento da célula solar com maior eficiência no Brasil com processo Industrial. In: VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Gramado, 17-20 abril de 2018, pp. 1-9.

### INFLUENCE OF $\text{POCl}_3$ CONCENTRATION ON FORMATION OF FRONTAL SURFACE FIELD SOLAR CELLS BASE N-TYPE

**Abstract.** *The n-type silicon solar cell with aluminum or boron rear emitter has potential to achieve high efficiency. This device presents low light-induced degradation and can be manufactured using the current industry technology. In this solar cell structure, the front surface field (FSF) is produced by the phosphorus diffusion, which forms the emitter in p-type solar cells. The goal of this paper is to evaluate the influence of  $\text{POCl}_3$  concentration on the characteristics of the phosphorus front surface field in n-type solar cells by analyzing the sheet resistance and phosphorus profile. Phosphorus diffusion was performed at the temperature of 845 °C and the concentration of  $\text{POCl}_3$  ( $C_{\text{POCl}_3}$ ) in the processing quartz tube was ranged from 0.026 % to 0.064 %. The Si wafers were placed with the rear face together to reduce the phosphorus diffusion on the rear face where the emitter will be formed. The sheet resistance in the phosphorus front surface field ranged from  $(48 \pm 3) \Omega/\square$  to  $(72 \pm 3) \Omega/\square$ , with the reduction of the  $\text{POCl}_3$  concentration from 0.064% and 0.026%. The phosphorus surface concentration ranged from  $7.7 \times 10^{20}$  to  $1.0 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> and the surface concentration tends to increase with the increasing of the  $\text{POCl}_3$  concentration. The phosphorus concentration profile is higher for the profiles produced with higher  $C_{\text{POCl}_3}$ . The concentration of  $\text{POCl}_3$  mainly affects the phosphorus concentration near the surface, and this parameter increases to a depth of approximately 0.025  $\mu\text{m}$ , forming the “dead layer”. In the rear face, the depth of the heavily doped region and the surface concentration are lower than the values obtained in the front surface field and the “dead layer” was not observed.*

**Key words:** *Solar Cells, Front Surface Field,  $\text{POCl}_3$  Concentration*