

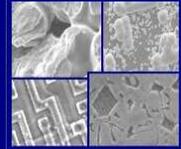


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO TIPO N COM
EMISSOR FORMADO COM BORO**

DIOGO LINO BRUSCHI

BACHAREL EM ENGENHARIA EM ENERGIA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2010

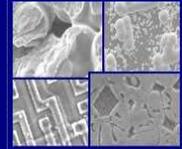


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO TIPO N COM EMISSOR FORMADO COM BORO

DIOGO LINO BRUSCHI

Bacharel em Engenharia em Energia e Desenvolvimento Sustentável

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADORA: PROFA. DRA. IZETE ZANESCO

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao projeto "Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos".

Porto Alegre

Janeiro, 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adriano Moehlecke

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Izete Zanesco

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Airton Cabral de Andrade

Faculdade de Física
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

“Só depois das florestas destruídas,
dos rios, lagos e mares poluídos,
das geleiras descongeladas,
da atmosfera contaminada,
do comprometimento da biodiversidade,
do último peixe morto,
perceberemos, então,
que o dinheiro não se come!”

Pensamento Indígena (Chefe Seattle)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os professores com que a vida me presenteou;

Aos que me deram a vida e me ensinaram a viver;

Aos que me proporcionaram a curiosidade e incentivaram a descoberta;

Aos que me ensinaram a ensinar aprendendo;

Aos que me responderam sem dar resposta;

E a todos que me ajudaram de alguma forma nesta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Todos que passaram por um trabalho semelhante sabem, neste momento, o que significa ser grato às pessoas que compartilharam das alegrias e das tristezas na evolução e na concretização deste trabalho.

Gostaria de começar agradecendo a meus pais, Ana Maria Bruschi e Vilmar Lino, pelo dom da vida, seus ensinamentos sábios e pela fé e amor depositados. Agradeço as minhas segundas mães Zeny e Luci. Minha namorada Dadá. Minhas primas e primos Renê, Bárbara, Cátia, Cláudia, Michele, Rafa, Polenta, Geovana, Kalani, Kamila, Mica, Gabriel, Dani e Lena. Muito obrigado por suas orações.

Aos queridos orientadores Adriano Moehlecke e Izete Zanesco pela amizade, paciência, auxílio, dedicação, compreensão e exigência antes e durante a execução desse trabalho, bem como seus ensinamentos do dia a dia que, certamente, servirão para a vida toda.

Aos meus colegas do NT-CB-SOLAR, Ana, Arthur, Dario, Eduardo, Elias, Filipe, Gabriel, Gabriela, Giovane, Jaqueline, Juliane, Matheus, Marcia, Moussa, Paula, Sérgio, Silvio, Rita, Rodrigo, Thiago e Vanessa muito obrigado pela amizade de vocês, pela ajuda, compreensão e empenho em cada momento.

Aos meus colegas da RODABEM, Anderson, Augusto, Caren, Carlos, Dieter, Dudu, Elisiane, Ervino, George, Guto, Jairo, Larissa, Leandro, Luciano, Márcio, Raquel, Rossana e Valteni muito obrigado pela amizade, ajuda, compreensão e empenho durante todo esse tempo.

Aos meus amigos de Esteio, Leandro, Norberto, Thiago, Napoleão e Nelson. Aos meus amigos, parceiros de praia, Djeisson, Samuca, Rafa, Fabinho. Aos meus amigos da Associação dos Amarelos. Muito obrigado pela amizade de vocês.

E agradeço a todos que de uma forma ou de outra contribuíram e acabaram me incentivando neste trabalho, principalmente, a PUCRS por ter me concedido a bolsa de estudos, pois sem ela esse trabalho não seria possível.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	155
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	166
2. PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	23
2.1. O Espectro Solar	23
2.2. Silício Tipo n e Silício Tipo p	24
2.3. Caracterização de Regiões Altamente Dopadas	27
2.4. Tempo de Vida dos Portadores Minoritários	28
2.5. <i>Gettering</i>	32
2.6. Curva Característica I-V de uma Célula Solar	34
3. A CÉLULA SOLAR	39
3.1. Evolução Histórica	39
3.2. Células Solares em Silício de Base n	41
3.3. Células Solares em Silício FZ tipo n	45
3.4. Dopagem p^+ Baseada em <i>spin-on</i> de Boro	47
4. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO	54
4.1. Introdução	54
4.2. Processo de Fabricação das Células Solares	55
4.2.1. Texturação	57
4.2.2. Limpeza Superficial.....	57
4.2.3. Oxidação.....	58
4.2.4. Deposição de Dopante e Resina.....	58
4.2.5. Difusão de Fósforo e Boro	61
4.2.6. Passivação.....	63

4.2.7. Filmes Antirreflexo	64
4.2.8. Processo de Metalização	65
4.2.9. Corte das Bordas com Radiação Laser	68
4.3 Otimização da Região p⁺ com Dopante PBF20	69
4.3.1. Influência da Temperatura de Difusão do Boro	69
4.3.2. Influência do Tempo de Difusão do Boro	73
4.3.3. Influência do Óxido Passivador	77
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Correlação entre a elevação da concentração de gás carbônico na atmosfera com a elevação da temperatura	16
Figura 2.1. Estrutura cristalina do silício.....	25
Figura 2.2. Silício tipo p (a) e tipo n (b), respectivamente	26
Figura 2.3. Ilustração da geração do par elétron-lacuna pelo modelo de bandas de energia	27
Figura 2.4. Equipamento WCT 1000, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários em substratos de silício	31
Figura 2.5. Curva I-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS	35
Figura 2.6. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medida.....	37
Figura 2.7. Circuito elétrico equivalente de uma célula solar	37
Figura 3.1. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x.....	40
Figura 4.1. Esquema de etapas do processo de fabricação utilizados para fabricação das células solares propostas neste trabalho.....	55
Figura 4.2. Formação do filme dopante pela técnica de <i>spin-on</i> , (a) o substrato é submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa, (c) difusão.....	59
Figura 4.3. Esquema da reflexão e transmissão da radiação em um filme fino	65
Figura 4.4. Esquema de um forno de esteira para secagem e queima das pastas de serigrafia.....	67
Figura 4.5. Resistência de folha em função da temperatura de difusão de boro (A linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha) 71	
Figura 4.6. Valores médios e máximos das eficiências alcançadas para cada temperatura de difusão de boro	72

Figura 4.7. Resistência de folha das regiões p^+ (a) e n^+ (b) no final do processamento, após a difusão de boro a 1000 °C, por 20 min.....	73
Figura 4.8. Resistência de folha da região p^+ em função da variação do tempo de difusão de boro a temperatura de 1000 °C (A linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha em função do tempo)	74
Figura 4.9. Valores médios e máximos das eficiências alcançadas para cada tempo de difusão de boro a 1000 °C.....	76
Figura 4.10. Resistência de folha das regiões p^+ (a) e n^+ (b) no final do processamento, após a difusão de boro a 1000 °C, por 30 min.....	76
Figura 4.11. Curva I-V da melhor célula solar p^+nn^+ , com difusão de boro a 1000 °C por 30 min	77

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1: Resultado de simulações e características elétricas da célula solar p^+nn^+ otimizada para $L_F = 100 \mu\text{m}$, $L_P = 100 \mu\text{m}$ e metalização por serigrafia. 54
- Tabela 4.2. Resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários para diversas temperaturas de difusão de boro 70
- Tabela 4.3. Valores médios das características elétricas de células solares p^+nn^+ com difusão de boro realizada a diferentes temperaturas..... 71
- Tabela 4.4. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de difusão de boro 72
- Tabela 4.5. Resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários para diversos tempos de boro realizado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 74
- Tabela 4.6. Valores médios dos principais parâmetros elétricos das células solares com difusão de boro realizada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 75
- Tabela 4.7. Características elétricas das melhores células fabricadas para diferentes tempos de difusão de boro a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 75
- Tabela 4.8. Características elétricas de células solares com e sem óxido passivador. Difusão de boro a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por 25 min 78

LISTA DE SÍMBOLOS

Si-FZ	Silício Monocristalino por fusão zonal flutuante	
Si-Cz	Silício Monocristalino Czochralski	
AM	Massa de ar	
E _g	Energia de <i>gap</i>	
k	Constante de Boltzmann	
T	Temperatura	(K)
m'	Excesso de portadores	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
U	Taxa de recombinação	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3 * \text{s}}\right)$
SRH	Schockley-Read-Hall	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
n ₀	Concentração de elétrons no estado de equilíbrio	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
n ₁	Concentração de elétrons nos centros de recombinação	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
p ₀	Concentração de lacunas no estado de equilíbrio	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
p ₁	Concentração de lacunas nos centros de recombinação	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
B	Constante	$\left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}\right)$
C _p	Constante	
C _n	Constante	
Si-mc	Silício multicristalino	
I	Corrente elétrica	(A)
I _o	Corrente de saturação	(A)
e	Carga do elétron	
V	Tensão	(V)
n	Fator de idealidade	
I _{SC}	Corrente de curto-circuito	(A)
V _{oc}	Tensão de circuito aberto	(V)
FF	Fator de forma	
I _{mp}	Corrente de máxima potência	(A)
V _{mp}	Tensão de máxima potência	(V)
J _{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito	(mA/cm ²)
P _M	Potência máxima	(W)
I _r	Irradiância solar incidente	(W/m ²)

A	Área	(m ²)
I _L	Corrente elétrica do gerador	(A)
R _s	Resistência série	(Ω)
R _p	Resistência paralelo	(Ω)
R _□	Resistência de Folha	(Ω/□)
BSF	Campo retrodifusor	
AR	Antirreflexo	
MIS	Metal-isolante-semicondutor	
MINP	Metal-isolante-junção pn	
PESC	Célula solar com emissor passivado	
PCSC	Células solares de contatos pontuais	
PERL	Células emissor passivado e difusão posterior localizada	
PERF	Células de emissor passivado e junção posterior flutuante	
PERT	Célula emissor passivado e região posterior difundida	
BSC	Células de contatos enterrados	
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>	
HIT	<i>Heterojunction with Intrinsic Thin layer</i>	
NTSolar	Núcleo Tecnológico de Energia Solar	
DI	Água deionizada	
PVDF	Fluoreto de polivinilideno	
CTO	Oxidação térmica clássica	
RF	Rádiofrequência	
τ	Tempo de vida médio dos portadores minoritários	(μs)
τ_{SRH}	Tempo de vida devido a recombinação por defeitos	(μs)
τ_{rad}	Tempo de vida devido a recombinação de radiação	(μs)
τ_{Auger}	Tempo de vida devido a recombinação Auger	(μs)
τ_p	Tempo de vida das lacunas	(μs)
τ_n	Tempo de vida dos elétrons	(μs)
η	Eficiência	(%)
K	Fator de correção para medida de R _□	
C _s	Concentração de átomo em superfície	
x _j	Profundidade da junção pn	

RESUMO

BRUSCHI, Diogo L.. **Desenvolvimento de Células Solares em Silício Tipo n com Emissor Formado com Boro**. Porto Alegre. 2010. Dissertação de Mestrado na área de Energia Solar Fotovoltaica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O Sol é fonte de energia renovável e o seu uso para produzir energia elétrica é uma das alternativas promissoras para enfrentar os desafios energéticos e ambientais do novo milênio. O silício é o segundo material mais abundante da Terra. Este material é largamente usado na indústria de células solares e microeletrônica, apresenta baixos índices de contaminações e permite a fabricação de dispositivos de alta durabilidade. O Si 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, sobre silício crescido por fusão zonal flutuante (Si-FZ) tipo n, com metalização por serigrafia. A região p^+ foi produzida a partir de boro depositado por *spin-on* e difundido a alta temperatura em forno convencional. A dopagem da região p^+ foi otimizada considerando as características elétricas das células solares. A temperatura de difusão foi variada de 900 °C a 1020 °C e os tempos de 10 min a 40 min. A passivação de superfície foi implementada utilizando SiO_2 o que demonstrou não ser eficaz para reduzir a recombinação de superfície. Os melhores dispositivos foram fabricados com difusão de boro a 1000 °C por 30 min, sem passivação de superfície, atingindo-se eficiências de 14,6 %.

Palavras-Chaves: Células solares; Si-FZ tipo n; Dopagem; Boro.

ABSTRACT

BRUSCHI, Diogo L.. **Development of Solar Cells in n-Type Silicon with Emitter Formed with Boron**. Porto Alegre. 2010. Thesis of Master's degree in the area of Solar Energy Fotovoltaic. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The Sun is a renewable energy source and its use to produce electricity is one of the promising alternatives to address energy and environmental challenges of the new millennium. Silicon is second most abundant material in Earth. This material is widely used in the manufacturing of solar cells and microelectronic device and it presents low levels of contamination and allows the fabrication of high durability devices. The n-type Si is attracting worldwide interest because of its greater tolerance to impurities such as iron and oxygen, reduced degradation and increased lifetime of the minority carriers. This work focuses on developing a process to fabricate industrial solar cells p^+nn^+ , 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^+ region was formed by using boron spin-on dopant diffused in conventional furnaces at high temperature. Doping of p^+ region was optimized taking into account the solar cell electrical characteristics. Boro diffusion temperature was varied from 900 °C to 1020 °C and diffusion times from 10 min to 40 min. Surface passivation was implemented by using a SiO_2 layer and it was not effective to reduce the surface recombination. Best devices were fabricated with boron diffusion at 1000 °C by 30 min, achieving efficiencies of 14.6 %.

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

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A temperatura da Terra é resultado de um equilíbrio estabelecido entre a energia recebida do Sol e a energia irradiada pela Terra para o espaço. A radiação emitida pela Terra é fortemente afetada pela presença e composição da atmosfera. Se não tivéssemos atmosfera, como na Lua, a temperatura média na superfície da Terra seria de aproximadamente $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, uma concentração natural, aproximadamente 270 ppm, de dióxido de carbono na atmosfera mantém o aquecimento da Terra pelo efeito estufa. Por outro lado, o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera, como mostra a Figura 1.1 é um problema para a existência da vida na Terra [1].

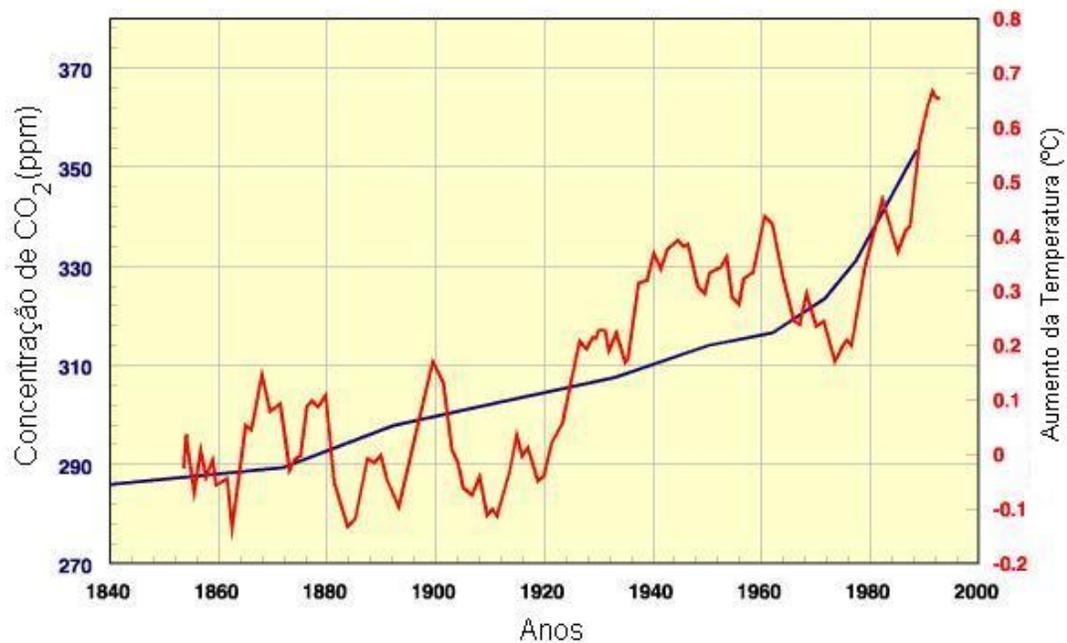


Figura 1.1. Correlação entre a elevação da concentração de gás carbônico na atmosfera com a elevação da temperatura [1].

O atual modelo de crescimento econômico gerou enormes desequilíbrios. Se, por um lado, nunca houve tanta riqueza no mundo, por outro lado, a miséria, a degradação ambiental e a poluição aumentam dia-a-dia. O aquecimento do planeta acentuou-se nos últimos anos. Diversas atividades humanas, como as agrícolas e industriais, são apontadas como vilãs, sendo a queima de combustíveis fósseis – petróleo, gás e carvão – a principal responsável pelo aumento de dióxido de carbono na atmosfera, o que contribui para o efeito estufa. Há um consenso de que a Terra não suportará o uso de petróleo no século 21 da mesma forma que no século passado [2]. Diante destas constatações, surge a idéia do desenvolvimento sustentável, buscando conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental e, ainda, com o fim da pobreza no mundo.

O termo “desenvolvimento sustentável” define as práticas de desenvolvimento que atendem às necessidades presentes sem comprometer as condições de sustentabilidade das gerações futuras. Em sentido amplo, a estratégia visa promover a harmonia entre os seres humanos e entre esses e a natureza [3].

A energia é um setor estratégico, pois dela dependem diversas atividades humanas, sendo inimaginável, atualmente, ausentar-se de sua utilização. As fontes tradicionais de produção e uso de energia, como petróleo, gás e carvão, dão sinais claros de esgotamento e obrigam governos e empresas a buscarem novas soluções. Com a escassez destas reservas, o aumento de preço é inevitável e serve como argumento para que se comece a buscar outras formas de produzir a energia que se utiliza e de que se necessita [2]. Além disso, sabe-se que quanto maior o número de fontes de energia menor é o risco da escassez, pois a dependência de geração não se resume a somente um ou dois fatores determinantes e, sim, a um grupo de possibilidades energéticas, proporcionando uma maior segurança no seu fornecimento.

Tornar mais eficiente o uso das energias, o desenvolvimento de tecnologias baseada em fontes energéticas renováveis e o aproveitamento de fontes alternativas de energia, como a solar, a eólica, as marés, a ação das ondas, a biomassa e a geotérmica são estratégias para alcançar tais objetivos. Uma discussão em torno de

uma mudança no modelo de energia fóssil e nuclear para um sistema energético que inclua as energias renováveis, alternativas e limpas está se consolidando desde meados da década de 80. Considerando a demanda crescente de energia, as fontes renováveis se estabeleceram para complementar a matriz atual, fortalecendo e ampliando o sistema como um todo.

O Sol é fonte de energia inesgotável e o uso desta energia para produzir calor e energia elétrica é uma das alternativas energéticas promissoras para enfrentar os desafios do novo milênio. Cabe lembrar que a energia solar é abundante, renovável, gratuita, não poluente e nem prejudica o ecossistema.

A conversão fotovoltaica realizada por células solares é um método simples e limpo de aproveitar a energia do Sol. Tratam-se de dispositivos capazes de converter a radiação solar incidente diretamente em eletricidade, sem ruído, sem poluição, sem partes móveis, o que a torna uma fonte de energia robusta, confiável e duradoura [1].

A primeira célula solar de silício, com as principais características semelhantes às atuais, foi desenvolvida por Gerald Pearson, Calvin Fuller e Daryl Chapin em 1954 [4]. As células solares usadas para este fim são fabricadas em um substrato de material semicondutor, usualmente o silício transformado em lâminas. Este material é purificado a partir do quartzo, matéria prima usada na fabricação do vidro, das fibras óticas e silicone.

As características elétricas das células solares dependem de vários fatores como: estrutura atômica do material, profundidade das regiões dopadas, defeitos na rede cristalina, quantidade e tipo de impurezas, passivação de superfície, metalização, filmes antirreflexo, etc. Estes parâmetros combinados determinam a eficiência da célula solar. Portanto, para se obter uma célula solar com alta eficiência e baixo custo é necessário relacionar e otimizar estes fatores [5].

O ano de 1997 marcou uma taxa de crescimento de 38 % no mercado de células solares e módulos fotovoltaicos. Hoje as células solares são reconhecidas

não só como um meio para fornecer energia e aumentar a qualidade de vida para a população que não tem acesso à rede elétrica, mas, também, um meio de diminuir significativamente a incidência de danos ambientais causados pela produção de eletricidade convencional, em países industriais avançados [1].

A principal razão que limita a expansão da energia solar fotovoltaica no mercado é econômica: o relativo elevado custo do kWh, quando comparado com outras formas convencionais de produção de energia elétrica. Porém, é um dos modos de produção de energia elétrica que menos contamina o meio ambiente [6].

Para que a energia solar fotovoltaica seja introduzida na matriz energética de forma relevante é necessário obter altas eficiências de conversão fotovoltaica a baixo custo. Porém manter estas duas características em um mesmo dispositivo não é tarefa fácil. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são demasiado caras e as de baixo custo não alcançam eficiência satisfatória. As células fabricadas em níveis industriais apresentam eficiência entre 12 % e 15 % [7].

Na década de 1970, quando ocorreu a primeira crise do petróleo, iniciou-se a curva de crescimento da indústria de células solares no mundo. Naquela época, o parque industrial estava baseado no uso de lâminas de silício como matéria-prima e muitos pesquisadores e especialistas em planejamento colocavam que o futuro desta indústria estaria relacionado ao desenvolvimento de novos materiais e de tecnologias de filmes finos. Passaram-se mais de trinta anos e a indústria de células solares cresce a taxas de 40 % ao ano, com novas tecnologias de fabricação, maior automação e com custo da ordem de US\$ 3.25/W, dez vezes menores do que o custo em 1979. O silício cristalino é o material utilizado na fabricação destas células que alcançaram esta evolução. Embora outros materiais tenham sido apresentados nas últimas décadas, nenhum conseguiu substituir o silício [8].

Uma das tendências atuais é a utilização de silício de diferentes qualidades para fabricar células solares de alta eficiência. Utilizando silício monocristalino, já foram publicados resultados com eficiência de 24,7 % em nível de laboratório. Outra

tendência é o aumento da produção de células de alta eficiência empregando lâminas de baixo custo [9].

O interesse no silício tipo n está crescendo devido à problemas de degradação induzida pela radiação solar associados com boro e oxigênio na base. A história do desenvolvimento da célula solar é rica em exemplos de dispositivos tipo n, incluindo células de contato posterior em silício produzidos pela técnica da fusão zonal flutuante (Si-FZ) e células solares bifaciais. Uma eficiência de conversão acima de 20 % foi reportada para células processadas em silício Czochralski (Si-Cz) tipo n, fabricadas com difusão de boro na face frontal e fósforo na face posterior ou com heterojunções de silício amorfo. Para células solares em silício tipo n se tornarem uma alternativa prática em relação aos dispositivos em silício tipo p, que prevalecem hoje, alternativas à estrutura e processamento dos dispositivos são necessárias, sendo imperativo que estes conceitos sejam compatíveis com as fontes tecnológicas correntes e que elas sejam simples e de custo efetivo [10].

Wenhan et al. [4] apresentam alguns fatores que devem ser observados para a obtenção de células solares de alta eficiência:

- Alta densidade de trilhas ultrafinas, da ordem de micrometros. Possibilita assim a minimização de perdas por sombreamento e por resistência série. O uso de emissores seletivos também melhora a resposta espectral em comprimentos de onda próximos a região do azul;
- Ótima passivação. Minimiza a recombinação em superfície e a corrente elétrica de saturação no escuro, resultando em altas tensões de circuito aberto e aumento da probabilidade de coleta de portadores de carga gerados próximos à superfície;
- Comprimento de difusão dos portadores minoritários superior à espessura do material base. Em conjunto com a ótima passivação garante que a eficiência quântica interna se aproxime da unidade, em todos os comprimentos de onda;

- Baixa refletância, isto é, filmes finos e processos de texturação para garantir baixa refletância dos raios solares incidentes e alto aprisionamento destes no material base da célula solar.

A energia solar é uma solução viável para áreas afastadas e ainda não eletrificadas, especialmente num país como o Brasil onde existem altos índices de radiação solar em todo o território, e onde, devido à enorme extensão territorial, a distância encarece a viabilização convencional de redes elétricas. No Brasil, a produção de energia elétrica por meio da conversão fotovoltaica teve um impulso notável através de iniciativas de entidades governamentais e privadas [11]. Sendo assim, os investimentos nesta área estão em pleno crescimento, porém ainda não atingiram os níveis desejados. Atualmente a célula solar mais eficiente (17 %) no País foi desenvolvida pela equipe do Núcleo Tecnológico de Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS, coordenada pelo Professor Adriano Moehlecke e pela Professora Izete Zanesco [12]. Cabe observar que o NT-Solar está desenvolvendo vários processos de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos em nível pré-industrial e de laboratório. Este grupo desenvolveu um processo de fabricação de células solares de alta eficiência e insumos de baixo custo, bem como módulos fotovoltaicos concentradores com potencial de redução de custos. Atualmente, a equipe tem como uma das principais metas o desenvolvimento de uma linha de produção pré-industrial para fabricação de células solares e de módulos fotovoltaicos com tecnologia nacional.

O objetivo principal desta dissertação foi:

O desenvolvimento de um processo industrial de fabricação de células solares em Si-FZ, tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF20 da *Filmtronics* e passivação otimizada. O dopante PBF20 foi depositado pela técnica de *spin-on* e a difusão foi realizada em um forno convencional. Esta técnica foi realizada pela primeira vez no NT-Solar em substrato de Si tipo n. A área das células solares p^+nn^+ é de $61,58 \text{ cm}^2$, com metalização por serigrafia e região de campo retrodifusor (*back surface field*) formada com POCl_3 .

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolvimento do processo completo para fabricação de células solares p^+nn^+ , com o dopante PBF20;
- Otimização da difusão de boro baseada em *spin-on*, variando a Temperatura e o Tempo do processo;
- Implantação da passivação de superfície com óxido de silício;
- Fabricação e caracterização de células solares.

2. PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

2.1 O Espectro Solar

O Sol está continuamente liberando uma enorme quantidade de energia radiante para o sistema solar. A Terra recebe uma pequena fração dessa energia, aproximadamente 1367 W em cada metro quadrado, considerando uma superfície perpendicular aos raios solares na parte externa da atmosfera da Terra. A atmosfera absorve e reflete parte desta radiação. Ainda assim, o montante da energia do Sol que atinge a superfície da Terra a cada hora é maior do que a quantidade total de energia que toda a população da Terra utiliza em um ano [1].

Ao contrário do que se possa pensar, a radiação solar na região sul do Brasil, considerando-se a incidência em uma superfície com ângulo de inclinação ótimo, tem um valor elevado, similar a de certos locais do norte ou nordeste. Como exemplo, podemos comparar a irradiação média diária sobre uma superfície inclinada em Porto Alegre (4,1 kWh/m² dia) com a obtida em Manaus (3,7 kWh/m² dia) e em Belém (4,2 kWh/m² dia) [11].

A irradiância solar no nível do mar, ao meio-dia, em um dia com céu claro pode chegar a 1000 W/m². Quanto mais baixo o Sol em relação ao zênite (ponto superior da esfera celeste, segundo a perspectiva de um observador estacionado em um plano sobre a Terra), a radiação solar passa através de uma maior espessura de ar. Normalmente a irradiância disponível na superfície da Terra é inferior a 1000 W/m² [1].

Os cientistas estabeleceram o espectro da radiação solar padrão na superfície da Terra: AM1,5G, onde G é abreviação de "global" e inclui a radiação

direta e radiação difusa. O espectro AM1,5D inclui apenas radiação direta. O número "1,5" indica a massa de ar, definida como a trajetória dos raios solares em relação à trajetória destes, quando o Sol está no zênite do observador.

O espectro padrão fora da atmosfera da Terra é denominado de AM0. Neste caso, a radiação solar não passa através da atmosfera. AM0 é normalmente utilizado para prever o desempenho de células e módulos fotovoltaicos no espaço. A irradiância para o espectro AM1,5D é aproximadamente 28 % menor que a correspondente ao espectro AM0, onde 18 % é absorvida e 10 % é dispersada. A irradiância para o espectro AM1,5G é 10 % maior do que a irradiância para o espectro AM1,5D. O espectro padrão AM1,5G está "normalizado" para a irradiância de 1000 W/m^2 [1].

A energia do Sol é vital para a vida na Terra. Ela determina a temperatura na superfície da Terra e fornece, praticamente, toda a energia que impulsiona sistemas e ciclos naturais globais. Algumas outras estrelas são enormes fontes de energia sob a forma de raios-X e de sinais de rádio. No entanto, a luz visível representa apenas uma fração do total do espectro da radiação solar. Os raios ultravioleta e infravermelho também são partes importantes do espectro solar [1].

Células solares respondem de forma diferente aos diferentes comprimentos de onda, ou cores, da radiação solar. Por exemplo, silício cristalino é sensível a todo o espectro visível, além de uma parte do espectro infravermelho. A radiação solar que não é convertida em energia elétrica é transformada em calor. Cabe ressaltar que a eficiência da célula solar de silício cristalino diminui com o aumento da temperatura.

2.2 Silício Tipo n e Silício Tipo p

O silício é o material mais utilizado pela indústria de módulos fotovoltaicos, não somente pelo fato de ser o segundo material mais abundante na Terra, mas pela larga experiência alcançada pela indústria de microeletrônica e de células solares,

por seu baixo índice de contaminação do meio ambiente e por sua alta durabilidade [8].

A estrutura atômica dos materiais é complexa, mas sabe-se que elétrons orbitam ao redor do núcleo atômico e não podem ter qualquer energia, apenas valores discretos denominados de níveis de energia 1s, 2s, 3s, etc. Quando os átomos de silício se unem a outros átomos de silício, estes compartilham elétrons de suas últimas camadas, formando ligações covalentes, muito estáveis e fortes. Estes agrupamentos de átomos podem tomar uma forma ordenada dando lugar a um sólido com a estrutura cristalina representada esquematicamente na Figura 2.1.

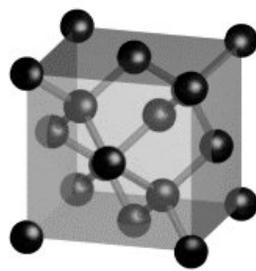


Figura 2.1. Estrutura cristalina do silício.

Da mesma forma que os elétrons em um átomo não podem ter qualquer energia, os elétrons em um cristal só podem assumir determinados níveis de energia. No entanto, o que antes em um átomo era um único nível, agora será um conjunto de níveis muito próximos, chamado de banda de energia. Da mesma forma que os últimos níveis de energia em um átomo definem as propriedades químicas do átomo, as últimas bandas de energia definem as propriedades eletrônicas de um cristal. A última banda de energia ocupada (total ou parcialmente por elétrons) recebe o nome de banda de valência e a próxima banda é denominada de banda de condução. São separadas por uma energia denominada de energia de *gap* (E_g).

Em geral, o aumento de temperatura fornece a alguns elétrons energia suficiente para se desligarem dos átomos. Convencionalmente, na teoria dos semicondutores, estes elétrons livres são associados aos níveis energéticos da banda de condução. As ligações covalentes que se encontram incompletas são denominadas de lacunas. Em um semiconductor intrínseco, o número de elétrons é

igual ao número de lacunas, que depende exponencialmente de $-E_g/kT$, onde T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann. Portanto, o número de portadores de carga aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura em um semiconductor. O número de elétrons livres ou lacunas no material é denominado de concentração intrínseca. Quando um semiconductor é iluminado com fótons com uma energia maior que a energia do *gap*, sua condutividade aumenta. Isto se deve ao aumento de portadores de carga no material.

Nos semicondutores, alguns átomos que constituem a rede cristalina, podem se agrupar com outros átomos, denominados de impurezas. Estas podem ser de dois tipos: impurezas doadoras, se em sua última camada possuem um elétron a mais que os átomos que constituem a rede e impurezas aceitadoras, se possuem um elétron a menos. Esta distribuição pode ser melhor compreendida a partir da Figura 2.2 a e b [1].

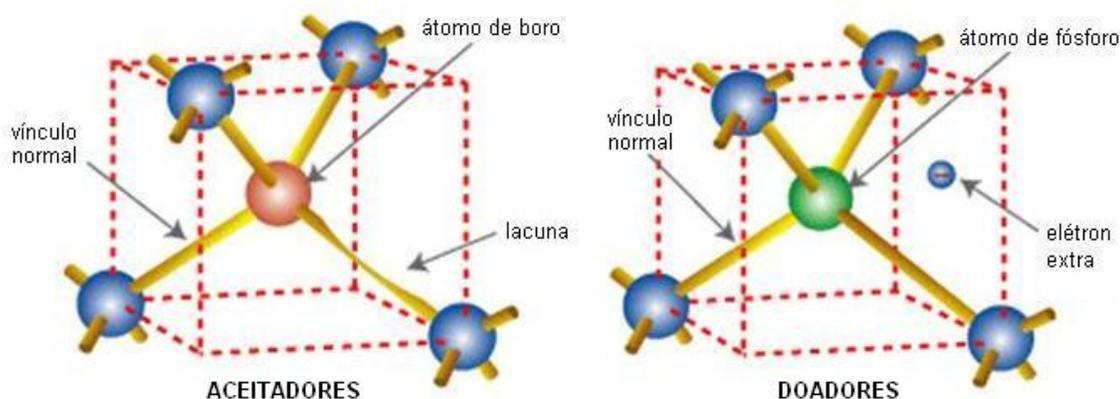


Figura 2.2. Silício tipo p (a) e tipo n (b), respectivamente [1].

Quando em um semiconductor são introduzidas impurezas doadoras, um elétron está fracamente ligado e os outros elétrons realizam ligações covalentes com os átomos do semiconductor. Se for introduzido um número de impurezas adequado (maior que a concentração intrínseca do semiconductor) é possível determinar o número de elétrons no semiconductor a partir do número de impurezas. Diz-se que o semiconductor é extrínseco e, neste caso, do tipo n.

De forma análoga, quando em um semicondutor introduzem-se impurezas aceitadoras, uma ligação covalente fica incompleta formando uma lacuna. Este tipo de semicondutor é denominado tipo p.

Ao incidirmos radiação solar de um determinado comprimento de onda em um semicondutor, ocorre transferência de energia dos fótons para os elétrons, que se tornam livres [13]. Portanto, diz-se que o elétron passa da banda de valência para a banda de condução, gerando, assim, um par elétron-lacuna, conforme mostra a Figura 2.3.

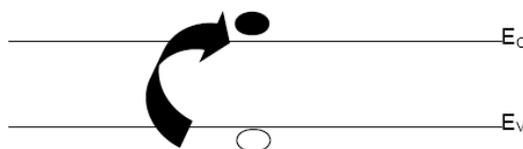


Figura 2.3. Ilustração da geração do par elétron-lacuna pelo modelo de bandas de energia. [15].

O processo inverso também existe e um elétron livre pode ser capturado por uma lacuna. Diz-se, então, que se produziu a recombinação de um par elétron-lacuna. Estes processos ocorrem continuamente de forma dinâmica em um semicondutor. Um semicondutor se encontra em equilíbrio (isolado do exterior em um tempo infinito) quando o número de processos de geração por unidade de tempo é igual ao número de processos de recombinação.

A junção p-n, em um semicondutor, origina um campo elétrico com sentido do lado n para o lado p que separa os pares elétron-lacuna. As lacunas são direcionadas para a região tipo p. Os elétrons são orientados para o lado n. Se neste dispositivo incidir radiação e o mesmo for conectado a um circuito externo obtêm-se, então, uma corrente elétrica e uma diferença de potencial [13].

2.3 Caracterização de Regiões Altamente Dopadas

As regiões altamente dopadas para formar a junção pn podem ser caracterizadas pela resistência de folha. Este parâmetro está diretamente relacionado a concentração de átomos em superfície (C_s) e a profundidade da junção pn (x_j) [14].

Os sistemas típicos de medição de resistência de folha possuem um cabeçote com quatro pontas espaçadas igualmente e conectadas a uma fonte de corrente elétrica controlada. As duas pontas mais externas aplicam uma corrente elétrica determinada previamente pela fonte. Esta corrente elétrica transcorre pela lâmina de silício. Entre as duas pontas das extremidades, mais duas pontas estão conectadas para a medição da tensão elétrica do sistema. Para uma lâmina de silício onde a espessura (e) é muito menor que o seu diâmetro, a resistividade (ρ) é dada por:

$$\rho = V.I^{-1}.e.K \quad (2.1)$$

onde V é a tensão medida, I é a corrente aplicada e K é um fator de correção determinado pela razão entre o diâmetro da lâmina e distância entre as pontas. Para difusões rasas, a resistência de folha (R_{\square}) é dada pela equação simplificada:

$$R_{\square} = 4,532V.I^{-1} \quad (2.2)$$

As lâminas provenientes do processo de difusão, tanto de fósforo quanto de boro, devem passar por ataque químico de HF, enxágüe em H₂O DI por no mínimo três vezes, mais secagem com N₂. É importante ressaltar que o ataque químico que envolve o dopante boro tende a levar mais tempo para alcançar o ponto de hidrofobia. Após o processo de limpeza, as lâminas devem ser levadas para a medição de resistência de folha.

2.4 Tempo de Vida dos Portadores Minoritários

Em uma célula solar, a eficiência está diretamente relacionada com o tempo de vida, que é uma magnitude de caráter estatístico e que representa o tempo em que os portadores minoritários demoram em se recombinar, a partir do momento que foram gerados os pares elétron-lacuna. Quanto maior o tempo de vida, maior será a probabilidade de coleta dos pares elétron-lacuna, e, conseqüentemente, maiores

serão a corrente e a tensão [15]. No estado de equilíbrio, os processos de geração e recombinação encontram-se nivelados.

O tempo de vida se define como o quociente entre o excesso de portadores (m') e a taxa de recombinação (U). Expressando de outra forma, na situação de equilíbrio, a concentração de excesso de portadores é igual ao produto do número de portadores que se recombinam na unidade de tempo pelo tempo de vida médio (τ) de cada portador [15].

$$m' = U * \tau \quad (2.3)$$

cujas unidades são: $m' = \frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}$; $U = \frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3 * \text{s}}$ e $\tau = \text{s}$.

O tempo de vida dos minoritários pode ser considerado como resultado de três fenômenos diferentes aos quais se associa um tempo de vida particular [15]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (2.4)$$

cujas unidades são: $\tau, \tau_{SRH}, \tau_{rad}$ e $\tau_{Auger} = \text{s}$.

O primeiro termo da Equação 2.4 é o tempo de vida dos minoritários devido a recombinação por defeitos, denominado de *Schokley-Read-Hall* (SRH), que se define como [15]:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p * (n_0 + n_1 + m') + \tau_n * (p_0 + p_1 + m')}{p_0 + n_0 + m'} \quad (2.5)$$

cujas unidades são: τ_{SRH}, τ_p e $\tau_n = \text{s}$; m', n_0, n_1, p_0 e $p_1 = \frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}$.

onde: n_0 é a concentração de elétrons no estado de equilíbrio, p_0 é a concentração de lacunas no estado de equilíbrio, n_1 é a concentração de elétrons nos centros de recombinação e p_1 é a concentração de lacunas nos centros de recombinação [15].

O segundo termo é o tempo de vida de recombinação por radiação τ_{rad} e é inversamente proporcional à concentração de portadores [15]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B * (p_0 + n_0 + m')} \quad (2.6)$$

onde B é uma constante e as unidades são: $\tau_{rad} = s$; p_0, n_0 e $m' = \frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}$.

O terceiro termo é associado à recombinação Auger, τ_{Auger} , no qual a energia resultante da recombinação de dois portadores proporciona um terceiro. Essa recombinação é inversamente proporcional ao quadrado da concentração dos portadores [15]:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p * (p_0^2 + 2 * p_0 * m') + C_n * (n_0^2 + 2 * n_0 * m' + m'^2)} \quad (2.7)$$

onde C_p e C_n são constantes e as unidades são: $\tau_{Auger} = s$; p_0, n_0 e $m' = \frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3}$.

Esses três fenômenos de recombinação colaboram de forma muito desigual para a recombinação total no substrato de uma célula solar. A recombinação por radiação é desprezível para substratos de Si. A recombinação Auger está sempre presente, mas devido à dependência com o inverso do quadrado da concentração de portadores, só adquire importância em substratos muito dopados ou com injeção muito alta. Para substratos de células solares de baixa dopagem, a recombinação Auger é desprezível. A recombinação SRH está presente sempre que existem

impurezas ou defeitos na rede cristalina. Este mecanismo de recombinação estará, portanto, sempre presente e será dominante em substratos de células solares [16].

Os processos de difusão de fósforo e boro e também de oxidação podem introduzir defeitos/impurezas na lâmina, mas, ao mesmo tempo, também podem realizar mecanismos de “*gettering*”, cujo assunto será abordado a seguir. As características elétricas das células solares são uma boa indicação do grau de contaminação existente no substrato ao final do processo, porém não indicam em que etapas ocorreram as contaminações.

O tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de silício antes e após os processos de oxidação, difusão de fósforo e difusão de boro pode ser medido utilizando a técnica do decaimento da fotocondutividade. No NT-Solar/PUCRS, usa-se esta técnica com o equipamento WCT-100 da empresa *Sinton Consulting*, ilustrado na Figura 2.4.

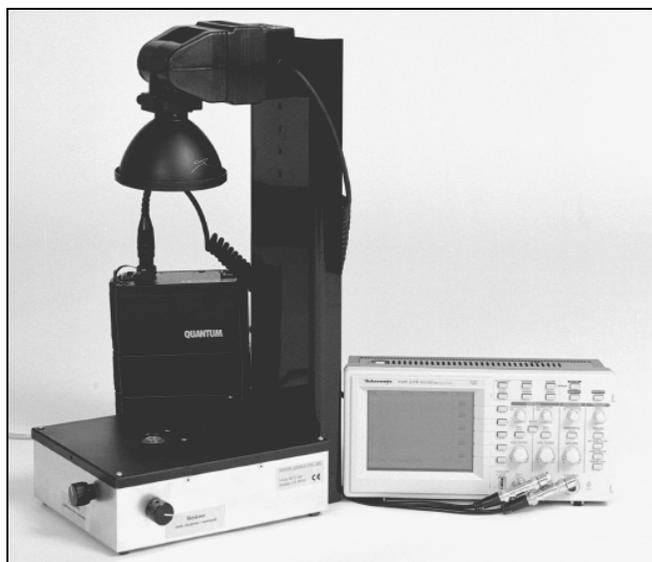


Figura 2.4. Equipamento WCT 1000, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários em substratos de silício [15].

Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de rádio-frequência (RF). Então, ilumina-se a lâmina com luz pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade

do material semicondutor, o que gera uma diferença de potencial medida em um osciloscópio. Ao retirar a luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombina na amostra. Para que a medição do tempo de vida seja determinada com baixa incerteza, o período do pulso de radiação deve ser muito menor que o tempo de recombinação dos portadores.

Obtém-se uma curva da densidade de portadores minoritários em função do tempo de vida dos portadores minoritários. Esta curva indica o valor do tempo de vida dos portadores minoritários para o valor do nível de injeção de portadores característico da lâmina em análise.

Neste trabalho a medição de tempo de vida dos portadores minoritários foi realizada em todos os testes realizados. Para isso, as lâminas passaram por um banho de CP4 de 1700 ml (1162 ml de HNO_3 , 387 ml de CH_3COOH e 151 ml de HF) por 8 minutos. Logo em seguida as lâminas foram postas, uma a uma, sobre o equipamento WCT 1000 e imersas em HF 40 % para a realização da medição através do processo de decaimento da fotocondutividade.

2.5 *Gettering*

No ambiente industrial, quando são utilizados substratos que contêm mais defeitos e impurezas indesejadas, tais como Si-Cz e silício multicristalino (Si-mc), além da contaminação, impurezas e defeitos se deslocam, interagem e se transformam com o aumento da temperatura. A solução é integrar passos de *gettering* na fabricação para reduzir o impacto da contaminação e aprimorar os tratamentos térmicos para as características particulares do substrato. O processo de *gettering* elimina ou reduz impurezas contaminantes na lâmina, neutralizando o efeito da redução do tempo de vida dos portadores minoritários [17]. Os processos de *gettering* podem ser classificados em três categorias: intrínseco, extrínseco e químico. Exemplos de *gettering* extrínseco são a difusão de fósforo e alumínio [18].

Os processos de *gettering* podem ser esquematizados da seguinte maneira:

(i) liberação de impurezas metálicas (tais como impurezas substitucionais e

precipitadas), (ii) formação de uma camada, onde as impurezas ficaram aprisionadas, (iii) difusão das impurezas até esta camada, (iv) captura das impurezas [18].

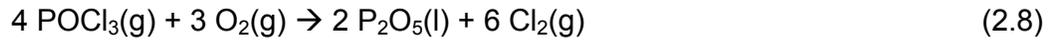
O *gettering* por fósforo é obtido a partir de uma fonte de oxiclreto de fósforo líquido - POCl_3 , geralmente em condições de supersaturação (isto é, acima da solubilidade sólida no silício). Após o processo em altas temperaturas, durante o resfriamento da lâmina, as impurezas, precipitam em defeitos cristalinos, discordâncias e precipitados de outros átomos [19]. Porém, esta difusão em condições de supersaturação cria uma camada morta de fósforo eletricamente inativo próximo à superfície, reduzindo a resposta na região do ultravioleta das células [17].

Em alguns processos foi verificado que durante os passos de oxidação e difusão de fósforo há degradação do tempo de vida dos portadores minoritários, valores estes que são recuperados com a difusão de alumínio na região posterior, atingindo valores suficientemente altos para obter células solares de alta eficiência [20].

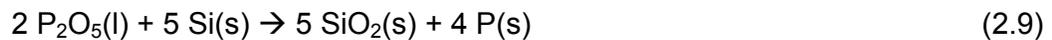
O alumínio também produz *gettering*. A deposição de alumínio no silício também pode ser realizada com diferentes técnicas (*sputtering*, evaporação em vácuo ou serigrafia). A difusão ocorre em temperaturas acima do ponto eutético, sendo formada uma camada líquida Al-Si. Nesta região, as impurezas tendem a segregar devido ao aumento da solubilidade da liga, permanecendo nesta camada durante o resfriamento, o que conduz a um aumento do tempo de vida dos minoritários na lâmina após o processo [17].

O método mais utilizado para a formação da região n^+ em células solares de silício é a difusão de fósforo a partir de oxiclreto de fósforo líquido em tubo de quartzo. Uma vez que as lâminas são posicionadas no tubo, o forno é aquecido até a temperatura desejada antes que qualquer processo ocorra. Durante o estágio inicial da difusão, comumente referenciada como pré-deposição, um gás portador (geralmente N_2) passa por um borbulhador contendo POCl_3 líquido. O gás portador

alimenta o POCl_3 líquido para o tubo de processamento, onde reage com O_2 suprido externamente para formar P_2O_5 [21]:



O suprimento de POCl_3 é eventualmente removido para controlar a espessura do crescimento. A difusão de fósforo nas superfícies toma lugar com a redução de P_2O_5 pelo silício, de acordo com [21]:



Durante a reação é liberado cloro no tubo de quartzo, o que propicia um ambiente limpo devido ao fato de o cloro ser um agente de extração de possíveis impurezas metálicas presentes no forno [22].

2.6 Curva Característica I-V de uma Célula Solar

Quando não iluminadas, as células solares funcionam como um diodo, devido a barreira de potencial existente no semiconductor. A Equação 2.10 apresenta a relação entre a corrente elétrica e a tensão nos terminais de um diodo:

$$I = I_0 * \left(\exp \frac{e * V}{n * k * T} - 1 \right) \quad (2.10)$$

onde I é a corrente de injeção que atravessa a junção, I_0 é a corrente de saturação e representa os portadores livres que podem fluir através da junção superando a barreira de potencial, e é a carga do elétron, V é a tensão, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e n é o fator de idealidade (geralmente entre 1 e 2) [23]. As unidades referentes a esta fórmula são: I e $I_0 = \text{A}$; $V = \text{V}$ e $T = \text{K}$.

Entretanto, ao se iluminar estes dispositivos, a absorção dos fótons resulta na criação de pares elétron-lacuna em excesso. O campo elétrico criado pela junção p-n faz com que os elétrons em excesso migrem para a região n e as lacunas para

região p. Essa separação de cargas resulta em uma diferença de potencial V na junção [24].

A característica corrente-tensão, I-V, de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro com a corrente gerada pela radiação solar. A radiação solar tem o efeito de deslocar a curva I-V para baixo, para o quarto quadrante [24].

A corrente de curto-circuito (I_{SC}) ou a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η) são todos parâmetros determinados a partir da curva I-V. A Figura 2.5 ilustra uma curva de densidade de corrente em função da tensão de uma célula solar típica, sob condições padrão internacionalmente estabelecidas, as quais são: temperatura da célula de 25 °C, irradiância incidente de 1000 W/m² e espectro da radiação incidente AM1,5G [24].

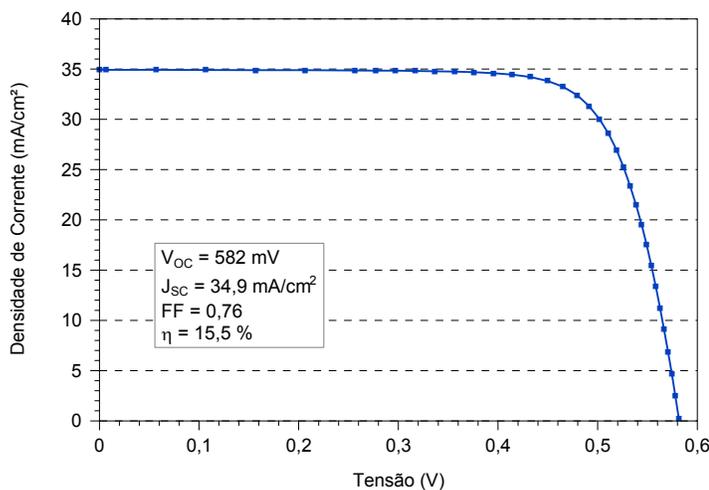


Figura 2.5. Curva I-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS.

Se o circuito externo tiver resistência nula, a corrente será máxima (corrente de curto-circuito), como mostra a Figura 2.5. Quando a resistência da carga aumenta, a corrente externa termina por cair a zero e chega-se à tensão de circuito aberto. Nesta situação, os elétrons acumulam-se no lado n da junção (as lacunas no lado p) e polarizam a junção no sentido oposto ao do campo elétrico interno. A tensão máxima que a célula pode produzir corresponde àquela em que a corrente gerada pela luz equilibra exatamente a corrente inversa (corrente de recombinação). A

potência máxima produzida pela célula solar ocorre quando o produto da corrente pela tensão for o maior possível. O fator de forma (FF) é utilizado como quantificação da forma da curva característica I-V da célula solar. O produto $I_{mp} * V_{mp}$ que dá a potência máxima, onde I_{mp} é a corrente elétrica no ponto de máxima potência e V_{mp} é a tensão no ponto de máxima potência. Este é menor que o produto da maior corrente que se pode extrair da célula (I_{SC}) pela maior tensão (V_{OC}), pois no máximo destes pontos há curto-circuito e tensão aberta respectivamente. Esses produtos se aproximam mais, quanto mais retangular for a característica I-V da célula. O FF das células solares possui, em média, valores que ficam entre 0,70 e 0,80 e ele é definido por:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (2.11)$$

cujas unidades são: I_{mp} e $I_{SC} = A$; V_{mp} e $V_{OC} = V$.

Quanto mais retangular for a curva de uma célula solar, isto é, quanto maior for o FF, maior será a eficiência da mesma. A eficiência (η) de uma célula solar é definida como a razão entre a potência elétrica produzida sob condições padrão de medida e a potência da radiação solar incidente, conforme descrito na equação abaixo [24]:

$$\eta = \frac{P_M}{I_r * A} \quad (2.12)$$

cujas unidades são: $\eta = \%$; $P_M = W$; $I_r = W/m^2$ e $A = m^2$, onde P_M é a potência máxima, I_r é a irradiância solar incidente e A é área da célula.

A medição da característica J-V é realizada em um simulador solar. O simulador solar tem por finalidade simular a radiação solar a fim de possibilitar a caracterização das células solares dentro de um ambiente fechado, ou seja, não necessitando a luz solar para efetuar sua mensuração. A célula solar é colocada sobre uma plataforma metálica, conforme mostra a Figura 2.6, para realizar o

contato elétrico e térmico. A parte posterior da célula foi fixada sobre esta plataforma metálica por meio de vácuo. Os contatos elétricos na face frontal são realizados por meio de ponteiras.

Com um programa computacional, uma fonte de tensão/corrente e multímetros aplica-se uma diferença de potencial e mede-se a corrente elétrica e a tensão elétrica, com a célula sob iluminação.

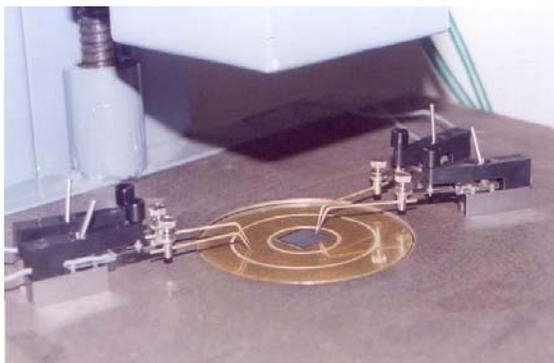


Figura 2.6. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medida [15].

Uma célula solar pode ser representada por um gerador de corrente elétrica de valor I_L , um diodo de junção p-n de corrente de saturação I_0 , fator de idealidade n , uma resistência série R_S e uma resistência em paralelo R_P , como mostra a Figura 2.7 [15].

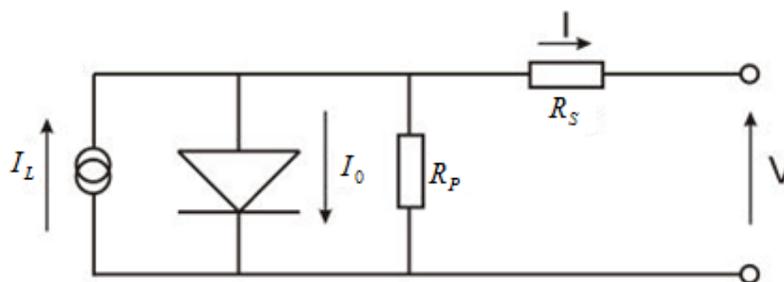


Figura 2.7. Circuito elétrico equivalente de uma célula solar [24].

A resistência paralelo tem sua maior influência na região de altas tensões, onde a corrente gerada pela célula é muito pequena. A origem desta resistência deve-se a discordâncias ou fronteiras de grãos, quando existirem, e por perfurações da junção o que ocasionam correntes de fuga pelas bordas da célula solar. A

resistência série tem sua origem nos contatos metálicos com o semicondutor, no próprio material semicondutor (resistência lateral do emissor e resistência da base) e a resistência das trilhas metálicas que constituem a malha de metalização. Portanto, se forem consideradas as resistências série e paralela, a Equação 2.10 torna-se [15]:

$$I = I_L - I_0 \cdot \exp\left[\frac{e \cdot (V + I \cdot R_s)}{n \cdot k \cdot T} - 1\right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_p} \quad (2.13)$$

cujas unidades são: I , I_L e $I_0 = A$; $V = V$; R_s e $R_p = \Omega$ e $T = K$.

O principal efeito da resistência paralela é o de reduzir a tensão de circuito aberto e o fator de forma. A resistência série também reduz o fator de forma, mas, ao contrário da resistência paralela, influencia principalmente na corrente de curto-circuito [15].

3. A CÉLULA SOLAR

3.1 Evolução Histórica

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 pelo físico francês Edmund Becquerel quando observou uma diferença de potencial entre dois eletrodos em uma célula eletroquímica sob iluminação. Somente em 1883 C. E. Fritz considerou o potencial de uma célula solar como uma forma viável de converter radiação solar em energia elétrica. Nesta época os dispositivos tinham eficiências menores que 1 % [4].

A história das células solares de silício data de mais de 50 anos atrás, no início da década de 50 com o desenvolvimento dos processos de crescimento e purificação do silício e estudos de difusão de dopantes a altas temperaturas para formação da junção p-n, juntamente com o aparecimento dos primeiros dispositivos bipolares fabricados em silício. Através das décadas seguintes, diferentes estruturas e métodos de fabricação foram estudados e implementados [4].

A difusão em alta temperatura foi historicamente uma das etapas mais importantes e mais usadas no processamento e fabricação de células solares e circuitos integrados. Em 1954, Pearson, Fuller e Chappin (*Bell Laboratories*), fabricaram células solares em silício monocristalino dopada com lítio. Caracterizava-se pelos contatos na parte posterior, eliminando o efeito de sombra e simplificando a interconexão entre as células. Porém, por ser de emissor tipo p, apresentava altas perdas por resistência na parte frontal. A eficiência era da ordem de 4,5 % [4].

Por volta de 1960, todos os esforços estavam voltados ao setor espacial, que exigia células resistentes às radiações ionizantes, sem dar demasiada ênfase aos custos. Então, a primeira célula solar para uso espacial a qual possuía os contatos metálicos na parte frontal foi desenvolvida. Foi iniciado o uso de substratos com alta

resistividade e emissores muito dopados e muito profundos, na tentativa de evitar curtos-circuitos provindos dos contatos metálicos, obtidos a partir de técnicas de evaporação de metais em alto vácuo. Além disso, era depositada uma camada de monóxido de silício (SiO) como filme antirreflexo. Esta estrutura ainda é básica para as células solares industriais atuais [4].

Já em 1970 surgiu a idéia da deposição de alumínio sobre a região posterior da célula. O alumínio produzia um campo retrodifusor, o qual foi denominado de BSF, do termo em inglês *Back Surface Field*, por meio de uma camada altamente dopada p^+ [4].

Em 1973, nos laboratórios COMSAT (*Maryland*, Estados Unidos), iniciou-se o emprego da fotolitografia no processo de metalização dos contatos frontais, permitindo a redução da largura e da distância entre os mesmos, o que conseqüentemente reduziu a resistência série.

Desta forma, evitou-se a necessidade de uma alta dopagem de fósforo na face frontal, eliminando a camada morta da superfície e permitindo produzir junções pouco profundas. O resultado foi o aumento da resposta espectral para comprimentos de onda na região do azul. Ao mesmo tempo, avançaram as pesquisas dos filmes antirreflexo, com o emprego de óxido de titânio, dando à célula uma coloração violeta e chegando a eficiências de 16 % [4].

Seguindo ainda a linha de melhoramentos na eficiência da célula, em 1974, aplicou-se um ataque anisotrópico na superfície da lâmina de silício com orientação (100). Este processo é conhecido como texturação e a superfície resultante é ilustrada na Figura 3.1.

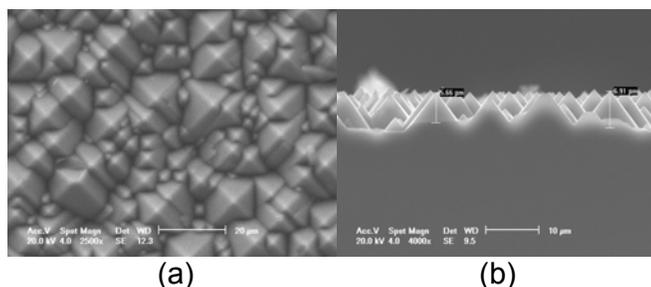


Figura 3.1. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x [43].

Com o ataque anisotrópico em solução do KOH e isopropanol é possível a formação de micropirâmides. O objetivo desta técnica foi aumentar o aprisionamento da luz incidente, através de múltiplas reflexões, que acarreta em uma maior absorção da radiação solar no material. As células de superfície texturada foram denominadas “células negras”. Rittner e Arndt obtiveram, em 1976, uma eficiência de 17 %. Então, as tecnologias de fabricação ficaram estagnadas até por volta da metade da década de 1980 [4].

As principais estruturas desenvolvidas a partir de 1983 [4] foram:

- MIS – Contatos metálicos por efeito túnel;
- MINP – Camada tipo n pouco dopada na superfície frontal (18 %);
- PESC – Emissor passivado (20 %);
- PCSC – Passivação de toda superfície e contatos pontuais;
- PERL – Pirâmides invertidas e emissores seletivos (24,7 %);
- PERF – Junção posterior flutuante (24 %);
- PERT – Camada tipo p pouco dopada na superfície posterior (24,5 %);
- BSC – Contatos enterrados (20,6 %).

3.2 Células Solares em Silício de Base n

As primeiras células solares foram fabricadas em substratos de silício tipo n no início da década de 1950. Entretanto, logo foi verificado que células tipo p possuíam maior estabilidade frente a danos da radiação espacial. Quando o uso espacial era a única aplicação para estas células, o silício tipo p substituiu o tipo n para a fabricação destes dispositivos. Esta tradição vem sendo mantida até hoje, provavelmente sem muitas razões científicas claras [25].

O mercado de células solares atualmente sofre devido a elevada demanda de silício tipo p. Com a entrada e melhor aproveitamento do silício tipo n, para fabricação destes dispositivos, este problema poderia ser resolvido. Além disto, há algumas técnicas de purificação, por rota metalúrgica, que mais facilmente o produzem [26]. Além do mais, o silício tipo n tolera impurezas tais como Fe e O

muito melhor que o silício tipo p. Conseqüentemente, silício tipo n pode apresentar comprimentos de difusão e tempos de vida maiores e degradação reduzida por não possuir complexos boro-oxigênio, comparado ao material tipo p de mesma qualidade.

Células solares com regiões p^+ localizadas na face posterior foram estudadas por Meyer e colaboradores [27]. Em seu trabalho, resolveram os principais problemas relativos a difusão de boro, ou seja, a redução da concentração de átomos em superfície e a degradação do tempo de vida dos portadores minoritários devido as discordâncias geradas pela camada rica em boro (*boron rich layer*). Para produzir as difusões localizadas foi usada uma camada isolante de nitreto de silício depositada por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Atingiram-se eficiências de 20,4% em células fabricadas com substratos de silício FZ tipo n, com malha metálica de Al depositada por evaporação em alto vácuo

Estudos de R. Kopecek, em substrato tipo n, apresentaram dois conceitos em células solares que foram desenvolvidos para este tipo de material: (i) estrutura n^+np^+ com emissor posterior de Al e BSF de fósforo, atingindo 16,4 % de eficiência e (ii) estrutura p^+nn^+ com BSF de fósforo e emissor frontal de boro, atingindo 17,1 % de eficiência. Uma vantagem adicional do dispositivo com boro na parte frontal é sua bifacialidade. Os resultados foram obtidos de células solares metalizadas por serigrafia e com áreas em torno de 150 cm² [26].

O campo retrodifusor, também denominado de BSF (*Back Surface Field*) tem como objetivo minimizar a recombinação de portadores minoritários no contato posterior. Um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários é criado, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície e a resistência de contato entre a base e a malha de metalização. Este efeito é conseguido por meio de uma difusão de fósforo em lâmina tipo n ou com uma difusão de boro ou alumínio em lâminas tipo p. As células com BSF apresentam tensão elétrica superior às células sem BSF [28].

As estruturas de células tipo n são exploradas somente por alguns grupos de pesquisa. Após décadas de pesquisa e desenvolvimentos, a *SunPower* e a *Sanyo*

produziram células de contato posterior localizado de alta eficiência e a célula HIT (*Heterojunction with Intrinsic Thin layer*) em substratos de silício tipo n. Ambas as estruturas têm apresentado eficiências acima de 21 %. Estas também são as mais altas eficiências comercialmente viáveis de células de silício para aplicação terrestre [25].

As dificuldades no processamento do emissor tipo p pararam diversas pesquisas em torno das células em lâminas tipo n. Na Universidade de *New South Wales*, foi desenvolvido um emissor p^+ de boro com BBr_3 , que resultou em alto tempo de vida dos portadores minoritários. Entretanto, as células com emissor de boro na superfície frontal de uma célula PERT sofreram severa degradação sob irradiância de 1000 W/m^2 ao longo do tempo. O emissor dopado com boro foi transferido para a superfície posterior das células, eliminando completamente os problemas de degradação nestas células tipo n. Suas performances foram também consideravelmente melhoradas, ambas para substratos FZ e Cz [25].

Estudos demonstraram a contaminação das lâminas de silício por átomos de ferro, provenientes da solução para a deposição do líquido dopante contendo o boro. Este fato foi verificado para lâminas do tipo p. No entanto, o material do tipo n é, geralmente, menos afetado por essas impurezas e defeitos do que o material do tipo p, mantendo elevado o tempo de vida dos minoritários [29].

O processo de fabricação de células solares em Si tipo n com emissor posterior de Al é quase idêntico ao processo padrão de serigrafia para Si tipo p, com filme antirreflexo (AR) de SiN_x formado por PECVD e pode ser fabricado com as linhas de produção existentes. Uma desvantagem é a necessidade de material de alta qualidade. A razão entre comprimento de difusão e espessura do substrato deve ser maior que 2,5 para garantir que a performance do dispositivo não seja limitada pela qualidade do substrato. Para materiais de menor qualidade, o conceito de emissor frontal de boro deve ser utilizado. Uma vantagem adicional deste último processo é a fabricação de células bifaciais, que, associados a concentradores de radiação aumentam a potência total produzida [30].

Recentemente, aumentou o interesse em pesquisas para substratos de silício tipo n para produzir células solares de alta eficiência. Isto deve-se a descoberta da degradação da performance em células de substratos de Si-Cz tipo p dopados com boro e que, posteriormente, estudos de J. Schmidt *et al.* destacaram que tal degradação resultava da reação do boro com oxigênio em substratos Cz tipo p. Utilizando substratos de silício tipo n espera-se evitar tal problema de degradação [31].

O fato de não possuir complexos boro-oxigênio possibilita maiores tempos de vida e degradação reduzida, o que torna interessante a utilização de lâminas de Si de base n em comparação ao Si de base p. As células solares comerciais de alta eficiência são feitas de Si-Cz base n e alcançam eficiências de aproximadamente 20 % na produção em massa. Junto a isso, como um subproduto da indústria microeletrônica, o Si base n pode ser um bom suprimento para fabricação de células solares. As condições de processo para células solares em Si base n estão sobre investigação, através de pesquisas, por causa do aumento do interesse neste substrato [29].

O trabalho de Geerling *et al.* [32] apresenta resultados de células solares de estrutura p^+nn^+ . As células com difusão de boro na face frontal baseada em BBr_3 atingiram eficiências de 16,5 % para silício Cz (lâmina de 144 cm^2) e 14,7 % para silício multicristalino (lâmina de 100 cm^2), com superfície frontal passivada com SiO_2+SiN_x . Sem passivação de superfície, as células fabricadas sobre lâminas multicristalinas apresentaram eficiências de 12,6 %.

Com este mesmo tipo de substrato, foram fabricadas células solares com difusão de boro baseada em *spin-on* e processo térmico em forno de esteira e atingiram-se eficiências de 11,2 %. Ficou evidente que o nitreto de silício não passiva adequadamente a superfície de regiões p^+ e que a combinação de óxido de silício e nitreto de silício melhora a resposta espectral para comprimentos de onda curtos e, desta forma, incrementa a corrente de curto-circuito e a eficiência das células solares.

3.3 Células Solares em Silício FZ tipo n

Na técnica por fusão zonal flutuante (*Float Zone*) para crescimento do cristal, um lingote sólido de silício altamente purificado e policristalino, é fundido por aquecimento indutivo. Este monocristal possui uma contaminação muito menor de impurezas indesejáveis em comparação com o silício crescido em cadinho de quartzo pela técnica Cz, particularmente oxigênio e carbono, que são incorporados quando o método Cz é utilizado.

Como não há utilização de cadinho ou outros componentes aquecidos na técnica FZ, purezas muito altas e baixos níveis de defeitos podem ser atingidos no material de base. Este material de base pode ter a introdução controlada de defeitos específicos ou impurezas, incluindo tamanho de grão, defeitos intersticiais e defeitos por resfriamento rápido [33].

O principal ponto positivo destas características obtidas por esta técnica de Fusão Zonal Flutuante são os elevados valores de tempo de vida dos portadores minoritários. Uma vez que as impurezas presentes no semicondutor tendem a criar centros de recombinação diretamente ou em defeitos no semicondutor, o valor de τ é intimamente relacionado com a concentração de impurezas. Alternativamente, o valor de τ resulta na avaliação direta da qualidade do material para várias aplicações do dispositivo. No silício, este valor depende da concentração dos centros de recombinação, da seção de captura para os portadores minoritários e sua velocidade térmica média dos portadores.

As maiores eficiências são atingidas com Si-FZ, que além de apresentar maior perfeição cristalina, também mostra os menores níveis de contaminação para impurezas metálicas e leves (O, C, N). Entretanto, as lâminas de Si são caras para produção de células em escala, onde o custo é muito importante. Por muito tempo, o silício FZ foi exclusivamente utilizado em mercados muito específicos e em laboratórios, devido ao seu elevado custo. Os custos vêm, progressivamente, tomando menores proporções com o uso em maior escala e em aplicações industriais.

Em 2003 a *Topsil* introduziu na indústria fotovoltaica um produto FZ excelente para o uso em células solares de alta eficiência. Porém, ainda não é provado que este material seja eficaz para se tornar disponível comercialmente. Este material permite a fabricação de células solares com eficiências acima de 20 %, apresentando valores do tempo de vida dos portadores minoritários elevados e estáveis para dopagens p e n.

Nos últimos anos este produto vem sendo estudado por muitos fabricantes de células solares e institutos de pesquisa no mundo, onde bons resultados são publicados [28]. A célula de contato posterior apresentada pela *SunPower*, utilizando o silício FZ tipo n como base tem alcançado eficiências acima de 20 % [34].

Eficiências de aproximadamente 16 % foram alcançadas para células de área de 148,6 cm² em substratos de Si-FZ base n. Os fatores de forma sempre apresentaram valores superiores a 77 %, com uso de uma pasta de Ag/Al e com resistência de folha da região p⁺ na ordem de 70 Ω/□. A tensão de circuito aberto destas células pareceu estar limitada pela recombinação que ocorre no emissor devido à contaminação de Fe durante a etapa de difusão após o espalhamento do dopante pela técnica de *spin-on* [29].

Células solares de Si base n passivadas com SiO₂/SiN_x mostraram uma melhor resposta espectral em baixos comprimentos de onda em comparação com células passivadas somente por SiN_x. O crescimento de uma camada de SiO₂ no emissor dopado com boro melhora consideravelmente a corrente de curto-circuito (+2 mA/cm²). A passivação da superfície com SiO₂ faz com que as cargas positivas presentes no filme de SiN_x diminuam seu efeito sobre a densidade de estados de superfície e deste modo, reduzindo a recombinação em superfície. Embora se consiga uma melhora na corrente de curto-circuito por meio da passivação da superfície, a tensão de circuito aberto permanece estável e limitada, provavelmente devido à importante recombinação que ocorre na região p⁺ por complexos de Fe-B [29].

As células PERT também foram fabricadas com emissor de boro difundido na região frontal em substratos tipo n dopados com fósforo, onde se esperou por

performance estável devido à falta de boro. Tais células demonstraram eficiência de 21,9 % em substrato de silício FZ tipo n e eficiência de 21,1 % em substrato Cz tipo n. No entanto, células com região p^+ frontal dopada com boro mostraram forte degradação sob irradiância de 100 mW/cm^2 , bem como durante períodos em que as mesmas permaneceram estocadas [35].

O Instituto Fraunhofer de Sistemas Solares vem investigando novas técnicas para produção de células solares sobre base n [36]. Por exemplo, demonstraram a viabilidade de usar o Al_2O_3 como camada passivadora da superfície de silício dopada com boro, atingindo densidades de corrente de saturação tão baixas como 11 fA/cm^2 . Células p^+nn^+ de 4 cm^2 , de estrutura PERL, fabricadas sobre silício FZ tipo n, de $1 \Omega\cdot\text{cm}$, com metalização baseada em fotolitografia e evaporação de metais em alto vácuo, apresentaram eficiência máxima de 23,4 % e média de 22,5 % (28 células). Além disto, verificaram que a passivação proporcionada por camadas de $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$ permanece estável durante uma exposição a irradiância de 100 mW/cm^2 por 300 h [36].

3.4 Dopagem p^+ Baseada em *spin-on* de Boro

Para a difusão de boro em silício são necessárias altas temperaturas, da ordem de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, e longos tempos para o processo a fim de conseguir elevadas concentrações em superfície e profundidade da junção adequada. Entretanto, em comparação com o alumínio, a difusão do boro tem vantagens, pois o boro é mais solúvel (facilidade em penetrar na estrutura) no silício do que o alumínio. Neste caso, a concentração em superfície do boro é mais elevada do que o alumínio e a difusão do boro resulta em junções mais uniformes [37].

A formação da região de BSF a partir da difusão de boro pela técnica de *spin-on* utilizando forno de Processamento Térmico Rápido – RTP demonstrou vantagens e desvantagens. As vantagens observadas são a respeito da utilização da técnica de *spin-on* para deposição de boro, pois a mesma garante uma maior uniformidade e um fácil controle da concentração de superfície e profundidade de junção que será formada. Entretanto, a utilização de forno de processamento térmico rápido para realização da difusão do dopante não apresentou melhorias, pois o tempo de vida

dos portadores minoritários é afetado, diminuindo a eficiência das células. Análises realizadas para células processadas em forno convencional apresentaram melhores resultados (concentrações de superfícies e profundidade de junção da ordem de $1-3 \times 10^{20} \text{ cm}^3$ e $0,5-0,7 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, para difusão baseada em BBr_3). Eficiências de 14,6 % foram alcançadas com fornos convencionais [37].

No NT-Solar, diversos estudos foram realizados utilizando o dopante líquido PBF20. Seguem, a seguir, informações referentes a essas pesquisas e que se mostraram determinantes como motivação e relevância para proporcionar a pesquisa que aqui se apresenta.

Tatiane Cecchini [24], em seu trabalho de mestrado, no ano de 2003, utilizou de dopantes líquidos, entre eles o PBF20 para a região p^+ . As lâminas com difusão de fósforo e boro em faces opostas apresentam valores de tempo de vida elevados o que proporciona a fabricação de células solares eficientes. Com base nesses resultados, foram fabricados os primeiros protótipos de células solares em fornos de RTP, mas devido aos problemas obtidos nos processos de metalização não foi possível a realização de uma análise adequada das mesmas. A idéia inicial era manter o borosilicato sobre as superfícies das lâminas a fim de promover passivação de superfície, ainda que fosse de baixa qualidade. Depois de metalizadas, as células seriam recozidas e a aderência e o contato metal-semicondutor seriam melhoradas. No entanto, durante o processo de *lift-off*, com as amostras imersas em acetona e em um banho com ultra-som, a malha metálica se despreendeu das superfícies. Da utilização de fornos RTP concluiu-se que a face dopada com boro mostrou-se muito pouco eficiente em relação aos resultados obtidos em fornos convencionais, com valores de corrente de curto-circuito bastante baixos [24].

Na pesquisa de mestrado de Aline Pan [15], foram fabricados os primeiros protótipos de células solares bifaciais utilizando o dopante líquido *Polyboron Film* PBF20. O principal objetivo daquele trabalho foi o desenvolvimento de células solares bifaciais por processos de difusão e oxidação em fornos de aquecimento rápido – RTP, e metalização por deposição química. Foram usadas lâminas de silício monocristalino Cz tipo p, de 10 cm de diâmetro [15].

Os primeiros testes de deposição dos filmes dopantes não foram bem sucedidos, pois observou-se que as lâminas ficavam todas manchadas, evidenciando que havia acúmulo dos líquidos dopantes em áreas isoladas. No caso da deposição do filme dopante com boro, este problema se agravava, pois o mesmo é mais viscoso. Portanto, desde o momento que se pingavam as gotas do líquido dopante sobre a lâmina parada até o momento da rotação aplicada para o espalhamento do dopante, que era um intervalo de tempo mínimo para colocar o *spinner* em funcionamento, o solvente do filme dopante já evaporava, resultando em áreas sem dopante. Fatores causadores deste problema foram a quantidade de filme depositado (algumas gotas) e a forma com que o mesmo era depositado (conta gotas), a composição dos filmes e a inércia inicial do *spinner* utilizado. Porém, com sucessivos testes, foi evidenciado que era necessário pingar todas as gotas de uma só vez no centro da lâmina e aumentar o número de gotas depositadas, ficando no total em torno de 14. Mais tarde observou-se a necessidade das soluções dopantes serem vertidas sobre as amostras diretamente do frasco original [15].

Mesmo com a maior aceleração possível, ainda observou-se que o *spinner* levava ± 3 s para atingir a velocidade angular de 3000 rpm. Isto, sem dúvida, prejudicava a deposição dos filmes, pois a evaporação dos solventes é rápida, dificultando a obtenção de filmes uniformes [15].

Em relação à homogeneidade, embora tenham sido implementadas várias melhorias nos procedimentos de deposição dos filmes dopantes por *spin-on*, onde verificou-se uma evolução através do aspecto visual e de medidas de resistência de folha que teve uma redução do desvio padrão de 145 % para 14 %, não se obteve a mesma uniformidade das difusões em fornos convencionais (com dopantes gasosos). Os valores médios e desvio padrão da média de resistência de folha (Ω/\square) das regiões dopadas com boro, em lâminas texturadas e polidas foram de 69,4 $\Omega/\square \pm 5$ % e 9,39 $\Omega/\square \pm 52$ % respectivamente [15].

Após o processo de difusão, forma-se nas superfícies da lâmina uma camada rica em boro, ou seja, um vidro de borossilicato (BSG, *boron silicate glass*). O manual do fabricante dos líquidos dopantes sugere uma limpeza em HF após a difusão de

boro, mas observou-se que soluções de HF a 1,2% não foram efetivas na extração destas camadas. Verificou-se a manutenção da camada de BSG através do aspecto visual das superfícies (hidrófila) e pela medida de resistência de folha, que apresentava valores elevados e com diferenças enormes, entre $145 \Omega/\square$ - $3 \Omega/\square$ [15].

A fim de retirar a camada citada, foi implementado um processo de limpeza baseado em HF e HNO₃. A seqüência da limpeza usada foi: HF 1,2 % (10 min) → H₂O DI → HNO₃ (em ebulição por 20 min) → H₂O DI → HF 1,2 % (10 min) → H₂O DI, repetindo-se o processo até que a superfície tornava-se hidrófoba. Embora seja bastante eficiente no ataque desta camada, tais soluções também atacam o silício, decapando as regiões n⁺ e p⁺ e aumentando a resistência de folha destas regiões [15].

Cabe ressaltar, também, que nos primeiros testes realizados, obteve-se uma elevada contaminação nas lâminas, diminuindo drasticamente o tempo de vida e não se obtendo mecanismos de *gettering* eficientes. Foram implementadas várias modificações nos procedimentos como: a base do *spinner* foi lavada com o processo completo de RCA antes de cada processo, as amostras foram colocadas na estufa sobre um prato previamente limpo com RCA e todos os recipientes e pinças foram constantemente lavados com RCA e H₂O DI. Assim, eliminou-se apreciavelmente a contaminação nas lâminas processadas [15].

Canan Ramos, em sua dissertação de mestrado [38], processou 20 lâminas de 10 cm de diâmetro de Si-Cz, tipo p. A região BSF das células solares foi implementada com o líquido dopante *Polyboron Film* PBF20. As difusões para formar a região p⁺ e n⁺ foram realizadas, simultaneamente, com N₂ 5.0 (99,999 %) e O₂ 4.0 (99,99 %) no ambiente. Basicamente seu trabalho, em utilizar o dopante PBF20, teve o intuito de realizar o mecanismo de *gettering* por boro, e como resultado disto, o mesmo comprovou-se ineficiente para segregação das impurezas [38].

Na dissertação de mestrado de Ana Mallmann [39], ambos dopantes, tipo p e tipo n, eram líquidos, entre eles o PBF20, sendo difundidos simultaneamente em um único passo térmico. Um micropipetador foi utilizado para gotejar o líquido sobre a

lâmina, havendo controle da sua quantidade. A ponteira que entrou em contato com o líquido passou por limpezas RCA1 e RCA2 (baseada em $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) prévias devido à necessidade do alto controle de pureza do dopante. O melhor dispositivo apresentou a eficiência de 10,2 % (J_{SC} de $30,3 \text{ mA/cm}^2$) para iluminação pela face n^+ e de 2,4 % pela face p^+ [39].

Estudos mais recentes com estes materiais e procedimentos de fabricação merecem destaque, como as dissertações de mestrado de Jaqueline Ludvig Pinto [40] e Rita de Cássia da Costa [30]. Análise de resultados e conclusões destas pesquisas são apresentadas a seguir.

A primeira teve como objetivo otimizar experimentalmente e analisar a formação do campo retrodifusor formado com boro, pela deposição por *spin-on* do dopante líquido PBF20 e posterior difusão em forno convencional, bem como desenvolver dois processos de fabricação de células solares com a estrutura n^+pp^+ em substratos de Si-CZ tipo p [40].

No primeiro processo implementado, a difusão de boro e fósforo foi realizada em processos separados, uma específica para a formação da região p^+ e outra para a formação do emissor n^+ . Para a difusão com boro, o tempo foi de 30 minutos a uma temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. A oxidação foi realizada durante 120 min, para que houvesse segregação do boro ao mesmo tempo que aumentasse a profundidade da junção. Com isso a resistência de folha da face com boro permaneceu similar ao valor antes da oxidação, com valor médio de $(26 \pm 1) \Omega/\square$ [40].

A densidade de corrente de curto-circuito foi menor que a esperada, devido provavelmente à qualidade da textura. Obteve-se um fator de forma de 0,74, típico para metalização por serigrafia. A tensão de circuito aberto das células foi similar a média daquelas com BSF comercialmente industrializadas. Verificou-se também que a temperatura da queima de pastas praticamente não interfere nos resultados. A maior eficiência foi de 12,3 % em células de $4,16 \text{ cm}^2$, superior a eficiência de 10,4 % obtida na célula de grande área [40].

Já no segundo processo, com a difusão simultânea de boro e fósforo, que é de menor custo, devido à redução dos passos térmicos, as células não demonstraram a mesma qualidade apresentada no processo realizado em separado [40].

Constatou-se que o tipo de tubo, de carvão de silício ou de quartzo, não interfere nos resultados. O tempo de vida dos minoritários diminui de forma significativa após a difusão do dopante PBF20, com tempo de vida final similar para todas as lâminas independente do tempo de vida inicial das amostras. Este resultado foi comprovado com a oxidação de lâminas em tubos de quartzo, nas quais o tempo de vida não foi alterado após a oxidação. Verificou-se, da mesma forma que outros autores, que difusões de boro em lâminas de silício não provocam mecanismos de *gettering* e, ao contrário, reduzem o tempo de vida dos minoritários. Da otimização experimental da resistência de folha, concluiu-se que a velocidade angular da lâmina de 3000 rpm durante a deposição do líquido dopante é a mais adequada, para que haja uniformidade na dopagem. Verificou-se, também, que a realização de um recozimento em *forming gas*, não proporciona melhorias nas células solares [40].

O trabalho de Rita de Cassia [30] centrou-se no desenvolvimento de processos para fabricação de células solares bifaciais industriais, de 62 cm², com metalização por serigrafia em Si-Cz, do tipo p. As células n⁺pp⁺ tiveram a região posterior formada com boro [30]. As células solares com formação da região p⁺ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e com difusão em forno convencional, apresentaram eficiências de 13,4 % e de 9,4 %, similares às do processo com BBr₃ [30].

O uso do dopante PBF20 possibilitou projetar um processo de fabricação de células bifaciais com redução de passos térmicos e, conseqüentemente, com redução de custo. Após a difusão de boro nas lâminas, aplicou-se diretamente resina na face onde foi difundido boro. Foram processadas células solares com a difusão de boro e oxidação no mesmo passo térmico. Deste modo, além de reduzir passos e custo do processo, evita-se a segregação do boro durante a oxidação [30].

Estudos anteriores demonstraram que um filme mais espesso do dopante PBF20 aumenta a uniformidade da difusão [40]. Outro fator que pode influir é a posição das lâminas durante o processo de secagem na estufa, após a deposição. Observou-se que para deposição de um único filme do dopante, os melhores resultados ocorrem quando as lâminas são secadas na estufa na posição horizontal. Porém, com filme duplo e secagem na posição vertical foram alcançadas maiores eficiências [30].

A melhor célula solar foi processada com passo térmico único para a difusão de boro e oxidação, atingindo a eficiência de 14,3 % e 10,9 % para iluminação frontal e posterior respectivamente. Desta análise concluiu-se que a formação da região p^+ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e difusão em forno convencional, possibilita a redução de passos térmicos [30]. Os resultados obtidos foram próximos ao melhor valor publicado para células metalizadas por serigrafia e substrato Cz tipo p, cuja eficiência é de 14,6 % e 13 % [41].

4. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO

4.1 Introdução

Estudos realizados no NT-Solar, por meio de simulações com um *software* comercial (PC-1D) e com um *software* desenvolvido no Núcleo, apresentaram resultados de características elétricas da célula solar p^+nn^+ otimizada para largura da trilha frontal de $L_F = 100 \mu\text{m}$ e largura de trilha posterior de $L_P = 100 \mu\text{m}$ e metalização por serigrafia. Esta pesquisa fez parte de um conjunto de vários testes realizados pelo grupo para otimizar o processo de metalização, seja ela por serigrafia, evaporação ou *electroless*, levando em consideração a largura e quantidade de suas trilhas. Os resultados estão descritos no relatório de atividades de um projeto financiado pelo Ministério de Minas e Energia intitulado “Implementação de Duas Unidades Geradoras de Energia Elétrica com Módulos Fotovoltaicos Eficientes” [42]. A Tabela 4.1 apresenta os resultados e características elétricas da célula solar ótima considerando o processo de metalização escolhido por este trabalho.

Tabela 4.1: Resultado de simulações e características elétricas da célula solar p^+nn^+ otimizada para $L_F = 100 \mu\text{m}$, $L_P = 100 \mu\text{m}$ e metalização por serigrafia [42].

Parâmetro	Frontal	Posterior
$C_s \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	1×10^{20}	5×10^{19}
$x_i \text{ (}\mu\text{m)}$	0,5 – 0,8	4,0 – 10,0
$R_{\square} \text{ (}\Omega/\square\text{)}$	94 – 59	13 – 3
$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	35,28 – 35,19	
$V_{oc} \text{ (V)}$	0,628 – 0,631	
FF	0,738 – 0,737	
$\eta \text{ (%)}$	16,4	

Com essas informações preliminares pretendeu-se buscar, durante as etapas do processo de fabricação das células solares, valores que contemplem estes resultados para que se possa chegar as eficiências similares as apresentadas nestas simulações.

4.2 Processo de Fabricação das Células Solares

O período para avanço desta pesquisa foi estipulado, ficando definido em realizar-se um processo por semana, ou seja, a cada semana um lote era processado com a finalidade de se obter células solares monofaciais p^+n^+ de $61,58 \text{ cm}^2$ em Si-FZ tipo n com emissor p^+ formado por meio da difusão com o líquido dopante PBF20 depositado por *spin-on* e com metalização por serigrafia. Ao todo foram processados 16 lotes, totalizando 69 células solares para análise. A Figura 4.1 mostra o esquema do processo de fabricação de células solares p^+n^+ com o dopante PBF20, baseado na difusão de boro e fósforo em fornos convencionais.

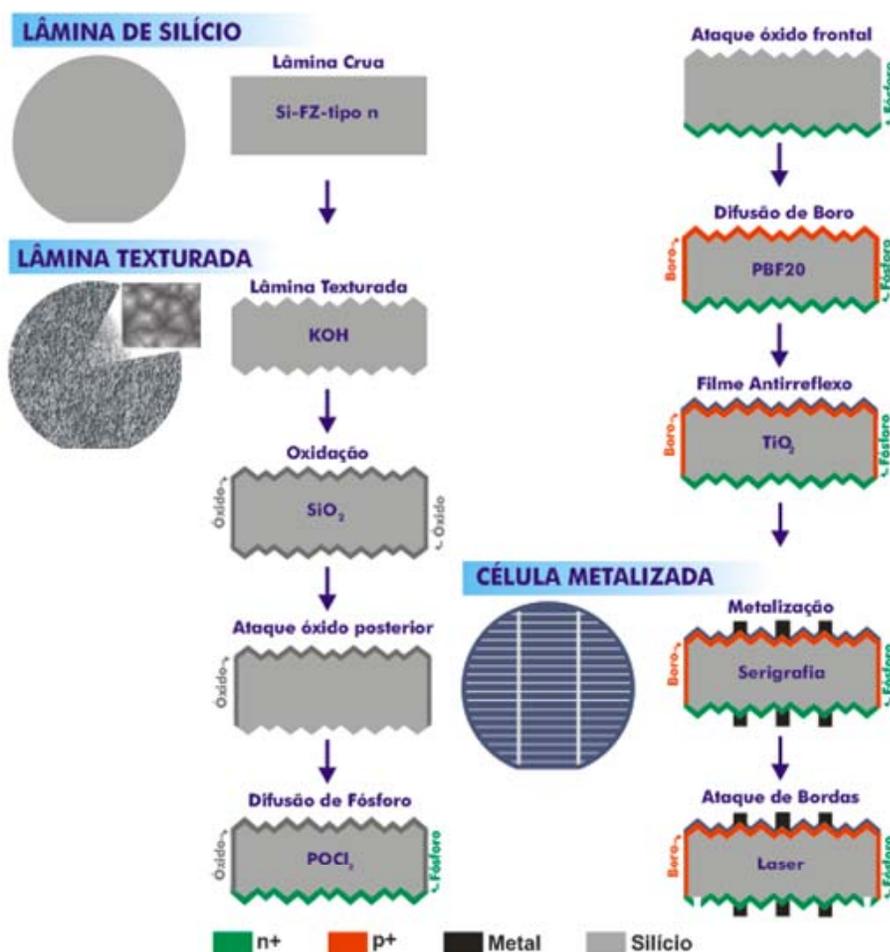


Figura 4.1: Esquema de etapas do processo de fabricação utilizados para fabricação das células solares propostas neste trabalho.

As lâminas FZ de base n receberam uma marcação manual, numeração, para que se possa identificar o lado do emissor frontal, lado do boro, ao longo do

processo. Assim as lâminas estão preparadas para a continuidade das diversas etapas em que as mesmas passarão até obter-se a célula solar desejada.

Inicialmente, as lâminas de Si-FZ, tipo n, de 100 mm de diâmetro 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 das lâminas em soluções químicas baseadas em H₂O₂ 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 restos de resina, é implementada uma limpeza RCA completa.

A difusão de fósforo é baseada em POCl₃. A seguir, o óxido em ambas faces é retirado em solução de HF diluído em água deionizada e é realizada uma limpeza química em RCA2 para logo ser realizada a deposição por *spin-on* do dopante PBF20. Após a secagem do dopante líquido, a difusão de boro é executada em um forno convencional. Para realizar a passivação das superfícies, é necessário retirar o borosilicato formado em HF e realizar a limpeza RCA2. A passivação é realizada por meio do crescimento de uma fina camada de óxido de silício, crescido termicamente em forno convencional.

Um filme antirreflexo de TiO₂ é depositado na superfície p⁺, com o auxílio de evaporadora de filmes finos em alto vácuo. Então, é realizada a metalização por serigrafia em ambas faces das células solares. Para finalizar, as bordas são cortadas ou isoladas por meio de radiação laser para obter células solares de 61,58 cm². A seguir são descritos as etapas do processo de fabricação.

4.2.1 Texturação

A textura das superfícies das lâminas de silício é obtida através de um ataque químico preferencial, baseado em soluções com KOH. As amostras de silício devem

ter orientação $\langle 100 \rangle$, pois o ataque é mais rápido sobre os planos (100) que sobre os planos (111). Estes últimos ficam descobertos e a interseção dos mesmos origina pirâmides de base quadrada. A refletância média da superfície texturada por meio de processo padrão desenvolvido no NT-Solar é de 12 % [43].

O processo de ataque anisotrópico é realizado na temperatura de 80 °C a 90 °C, usando uma concentração de 10 % a 30 % em massa de KOH com adição de isopropanol e tempo de imersão das lâminas entre 20 minutos a 30 minutos. Os parâmetros importantes são: adequada preparação da superfície, controle da temperatura e concentração dos produtos químicos da solução com H₂O deionizada.

4.2.2 Limpeza Superficial

Há mais ou menos 30 anos foi empregada na indústria microeletrônica a limpeza idealizada na empresa RCA, baseada em água oxigenada. Esta inclui os seguintes passos [18]:

- Banho a 70-80 °C durante 10 minutos em mistura de água oxigenada e amoníaco diluído em água deionizada (H₂O:NH₃:H₂O₂, 5:1:1), conhecida como RCA1. Elimina partículas orgânicas e metais dos grupos IB, IIB e outros (incluindo ouro, prata, cobre, níquel, cádmio, zinco, cobalto e cromo) mediante a formação de complexos de amônio;

- Banho a 70-80 °C durante 10 minutos em mistura de água oxigenada e ácido clorídrico diluído em água deionizada (H₂O:HCl:H₂O₂, 5:1:1), conhecida como RCA2. Elimina íons alcalinos e cátions de alumínio, ferro e magnésio, assim como metais que não foram completamente eliminados pela limpeza RCA1 como, por exemplo, o ouro.

Após a texturação são realizadas duas RCA2. Depois da seqüência oxidação - ataque de óxidos - limpeza de resina, realiza-se uma RCA completa.

4.2.3 Oxidação

O processo de oxidação tem por objetivo criar uma camada isolante na superfície da lâmina de silício, para proteger determinadas regiões da difusão de impurezas, passivar essas superfícies (reduzir a recombinação de minoritários) e também atuar como um filme antirreflexo se a espessura for da ordem de 1000 Å.

Uma forma bastante utilizada para produzir óxido de silício é o processo de oxidação térmica, no qual se faz fluir oxigênio ou vapor de água no ambiente de um forno a alta temperatura onde estão as lâminas de Si. Neste caso, o oxigênio reage com o Si, formando SiO₂ nas superfícies das lâminas.

Uma oxidação foi realizada para proteger a face em que será difundido boro da difusão de fósforo. O óxido foi crescido em forno convencional com oxigênio no ambiente e temperatura de 1000 °C durante 2 h.

4.2.4 Deposição de Dopante e Resina

A deposição da resina (*Positive Photoresist*), tem como objetivo principal a proteção do substrato ou óxido contra uma evaporação metálica ou um ataque ácido de remoção de óxido. O processo é efetuado no Laboratório de Fotolitografia do NT-Solar. Os resultados esperados são lâminas com uma face hidrófoba, sem resquícios de resina e totalmente limpa e a outra face com um tom azulado (óxido de aproximadamente 100 nm de espessura), sem descoloração ou partes sem óxido.

O emissor p⁺ é produzido com o dopante com boro PBF20. Para depositar o filme sobre a lâmina de silício, é usada a técnica de *spin-on* utilizando o equipamento denominado *spinner*. Deposita-se, por centrifugação, o líquido que contém o dopante no centro do substrato. Rapidamente a lâmina é colocada em alta rotação e o líquido irá formar uma película homogênea sobre a superfície da lâmina. A velocidade de rotação depende do tamanho da lâmina e da viscosidade do dopante. A resina fotossensível também será depositada sobre uma das faces da lâmina pelo mesmo método que foi depositado o dopante líquido. A função da resina é proteger a face, na qual será depositado boro, da difusão de fósforo. A seguir, a

lâmina é colocada na estufa para a evaporação dos solventes durante 10 min a temperatura de 80 °C para o processo em que foi depositado a resina e durante 20 min a temperatura de 200 °C para o processo em que foi depositado o PBF20. A Figura 4.2 ilustra as principais etapas deste processo.

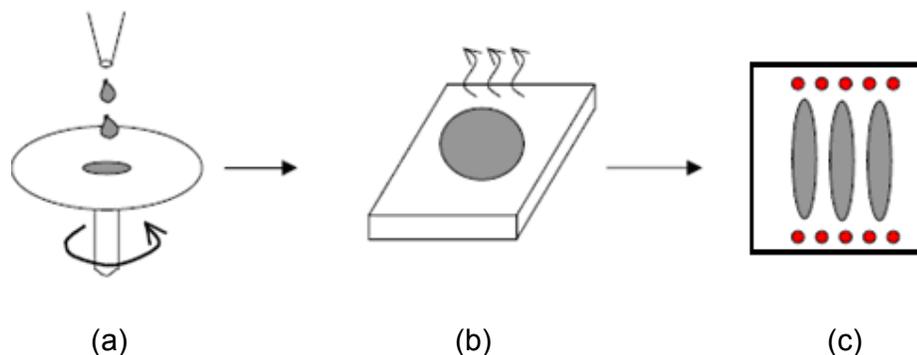


Figura 4.2. Formação do filme dopante pela técnica de *spin-on*, (a) o substrato é submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa, (c) difusão [40].

O *spinner* que foi utilizado neste trabalho é da marca Laurell, modelo WS-400A-NPP-LITE, o qual permite o processamento de lâminas de até 15 cm de diâmetro. Este possui características tais como: injeção de N_2 para reduzir a umidade do ambiente, faixa de rotações de 200 rpm a 6000 rpm, rampas programáveis, etc.

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 [44].

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 RCA2 durante 10 minutos seguido de enxágüe com água DI, devendo ser feita antes e depois dos procedimentos no *spinner*.

Com a exceção de 01 frasco, que estava quase terminando, do dopante PBF20, os demais utilizados neste trabalho encontravam-se com sua data de validade vencida, porém este fato não ocasionou nenhum prejuízo ao trabalho, pois o mesmo sempre foi armazenado em local apropriado, garantindo sua conservação e utilização para esta pesquisa. Este fato se comprovou ao comparar os resultados de um processo onde foi utilizado o resto do dopante em validade com os demais processos que utilizaram dos demais frascos encontrados fora de validade.

Após a sua deposição, simples ou dupla camada, as lâminas passam pela estufa e lá permanecem por 20 minutos a uma temperatura de 200 °C. Então, a difusão é realizada e após a limpeza de óxidos e borosilicatos formados neste processo, uma lâmina é removida do lote para realizar medições de resistência de folha.

As vantagens de utilização dos dopantes líquidos são a fácil aplicação e controle da dopagem, profundidade da junção, concentração do dopante na superfície, além de ser uma técnica de difusão de baixo custo. A maioria dos dopantes necessitam ser armazenados 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 dos solventes na estufa, é realizado o processamento no forno convencional. Desta forma, o dopante penetra na lâmina de silício por meio do processo de difusão. A dopagem é diretamente afetada pela concentração do dopante no líquido.

4.2.5 Difusão de Fósforo e Boro

A difusão é o método mais empregado para introduzir, no silício, impurezas tais como o boro e o fósforo para controlar o tipo de portador majoritário, a forma do emissor e a resistividade das camadas superficiais na lâmina de silício [45]. Em altas

temperaturas, entre 700 °C e 1200 °C, os átomos da impureza penetram no cristal de silício por meio dos mecanismos substitucionais ou intersticiais da difusão [46].

A indústria de células solares normalmente utiliza fornos convencionais para realizar os processos de difusão de dopantes nas lâminas de silício. Esses fornos são compostos de três partes principais: (i) sistema de aquecimento (constituído de resistências elétricas envoltas em cerâmica, tubos de quartzo de alta pureza, unidades de controle de potência, refrigeração e extração de vapores), (ii) armário de gases (diferentes fontes dopantes com seus controladores) e (iii) sistema de entrada e saída (tubo de quartzo ou carbetto de silício) e unidade geral de controle (controle e execução dos vários parâmetros de processos da difusão, tais como rampas de aumento e diminuição de temperatura, temperatura de difusão, velocidade do suporte das lâminas e tipo de gás e vazão do mesmo).

O processo de difusão em forno convencional caracteriza-se em seis etapas:

- Prévio: passagem do fluxo de gás inicial tendo como objetivo a retirada de impurezas e a homogeneização da temperatura no interior do tubo;
- Entrada: este passo evita uma rampa brusca de temperatura, na entrada das lâminas no forno;
- Rampa de subida: variação de temperatura dentro do intervalo de tempo necessário para atingir a temperatura desejada para realizar o processo de difusão;
- Difusão: tempo necessário para ocorrer o transporte do dopante para dentro da lâmina de silício, ou seja, difusão do dopante;
- Rampa de descida: variação da temperatura dentro do intervalo de tempo necessário para atingir a temperatura para retirada das lâminas do forno;
- Saída: este passo evita uma rampa brusca de temperatura, na saída das lâminas do forno.

Há diversas formas possíveis para controlar os átomos de fósforo que entram na estrutura do silício: pode-se modificar a concentração de POCl_3 , a concentração de O_2 , a temperatura do forno e o tempo. A modificação da concentração de POCl_3

pode ser feita controlando a temperatura do frasco, variando-se o fluxo de nitrogênio que borbulha através da fonte do dopante ou variando-se a pressão do vapor [47]. Com esta difusão, é formada uma região dopada homogênea. Estas condições são importantes para obter efeitos de *gettering* e para restabelecer o tempo de vida degradado durante o processamento [48].

Neste trabalho, 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. O emissor n^+ pode ser criado em toda a superfície da lâmina, com uma concentração em superfície e profundidade que dependem da temperatura e tempo de difusão e da concentração de POCl_3 no ambiente [49].

O emissor p^+ foi formado pela deposição do dopante PBF20 com difusão de boro em forno convencional, da marca Bruce Technologies International. Normalmente, a difusão de boro com este dopante é realizada em forno de processamento térmico rápido. Porém, estudos anteriores [30, 40] demonstraram que é possível obter regiões p^+ de maior qualidade se a difusão for realizada em forno convencional. Este tipo de forno pode operar no intervalo de temperatura de 300 °C a 1200 °C. A temperatura das difusões de boro foram variadas de 900 °C a 1020 °C. Para a temperatura, processaram-se conjuntos de amostras com tempo de difusão variando de 10 a 45 minutos.

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. Também foi estipulado um tempo máximo de 20 minutos para essa etapa, bem como a visualização das lâminas individualmente para a identificação do resultado do ataque a esses resíduos, já que algumas lâminas podem receber maiores ou menores concentrações de gases durante a etapa de difusão.

Analisando os processos anteriores, cuja a primeira lâmina era colocada no forno de difusão com o lado do boro de frente para o tubo, chegou-se à conclusão que a lâmina 01 de cada processo sempre apresentava valores bem abaixo das demais, o que ocasionou a diminuição do valor médio das eficiências. Percebemos que este problema ocorreu devido ao grande fluxo de gases que esta lâmina recebe, já que a mesma é a que sempre fica posicionada de frente para os gases nas etapas de difusão. Como solução, inverteu-se o posicionamento da mesma em relação ao fluxo dos gases: onde anteriormente permanecia o lado frontal com boro de frente para o fluxo, agora o lado posterior de fósforo seria colocado de frente para o tubo do forno. Esta alteração foi positiva, pois as células fabricadas com as lâminas 01 começaram a apresentar valores de eficiência bem próximos as demais lâminas, havendo casos em que até foi a melhor célula fabricada do lote.

Após as difusões de B e P, realizam-se as medidas de resistência de folha e de tempo de vida dos portadores minoritários.

4.2.6 Passivação

Para obter células solares com boa eficiência faz-se necessária a passivação da superfície da lâmina de silício, para completar as ligações rompidas na superfície e, desta forma, reduzir a velocidade de recombinação na superfície. As técnicas mais utilizadas são: o crescimento de uma camada de óxido de silício a alta temperatura no forno convencional ou a deposição de nitreto de silício.

A passivação de superfícies é uma técnica bem conhecida para alcançar altas eficiências em células de silício cristalino. Esta é uma característica de todas as células solares de alta eficiência (acima de 20 %) [9].

A baixa recombinação em superfície é, obviamente, um dos pré-requisitos para alcançar altas eficiências. O óxido de silício cumpre o papel de passivante das superfícies e é formado por oxidação térmica clássica (CTO). A CTO é usada para células solares de alta eficiência de laboratório com passivação das superfícies frontal e posterior, juntamente com processos a alta temperatura e longa duração

[7]. Para este passo foi utilizado um forno convencional onde é injetado nitrogênio e oxigênio formando a camada de SiO_2 nas superfícies das lâminas.

Neste trabalho a passivação de superfície foi realizada, somente, no último lote de células solares fabricadas, sendo que esta etapa foi realizada em forno convencional durante 6 minutos a uma temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Com isso, pretendeu-se obter uma fina camada de SiO_2 da ordem de 10 nm de espessura.

4.2.7 Filme Antirreflexo

A refletância de uma superfície se define como a fração de energia refletida sobre a fração de energia incidente. A refletância depende da direção do feixe incidente, do comprimento de onda deste feixe e também das características do material, tais com a temperatura, composição química e morfologia, etc. [43].

Com o objetivo de reduzir a porção de luz que reflete na superfície da célula solar, é depositada uma camada antirreflexo na superfície frontal. Este é um dos fatores que colabora com o aumento da eficiência da célula solar. A redução da reflexão por filmes finos é baseada na obtenção de interferência destrutiva na interação da radiação com o filme depositado sobre um substrato de maior índice de refração. A Figura 4.3 esquematiza o processo de reflexão e transmissão da radiação em um filme fino onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é índice de refração do filme antirreflexo, n_2 é índice de refração do substrato e d_1 é a espessura do filme AR [50].

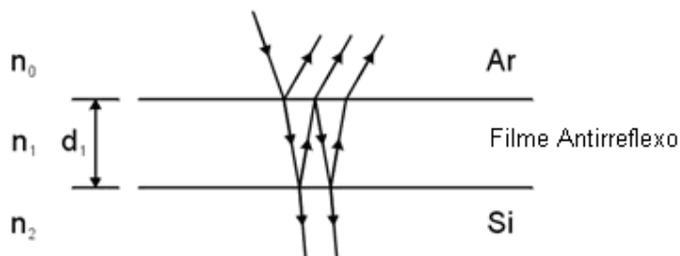


Figura 4.3. Esquema da reflexão e transmissão da radiação em um filme fino [50].

No NT-Solar utiliza-se um evaporador por feixe de elétrons para a deposição do filme de TiO_2 na superfície frontal das células solares. Os filmes de óxido de

titânio apresentam índice de refração de 2,3 % e permitem a obtenção de baixa refletância na fase de operação da célula solar de silício. Filmes antirreflexo de TiO_2 são muito usados em linhas de produção de células solares metalizadas por serigrafia. Como os contatos metálicos por serigrafia são queimados a altas temperaturas, os filmes podem ser expostos a temperaturas de até 900 °C por um período de aproximadamente 1 minuto [51]. Este processo é necessário para que as pastas metálicas perfurem o dielétrico.

4.2.8 Processo de Metalização

Um passo importante que deve ser otimizado para melhorar a relação eficiência/custo é a metalização das células [52]. Os três métodos mais utilizados para implementação das trilhas metálicas são: (i) evaporação de metais, (ii) deposição química sem eletrodos (*electroless*) e (iii) serigrafia. A serigrafia é o processo predominante na produção de células solares, pois é uma técnica de boa relação custo/benefício, porém apresenta limitação na largura da trilha metálica, na ordem de 100 μm [53].

A metalização por serigrafia é a forma mais usada pela indústria de módulos fotovoltaicos para deposição de metal sobre as células solares. De forma geral, se caracteriza pela deposição de uma pasta contendo um material condutor, geralmente prata e alumínio, sobre o substrato e, então, a mesma é queimada sob ambiente controlado para produzir os contatos metálicos.

A malha de metalização é impressa na lâmina com o auxílio de uma máscara e um equipamento de serigrafia. A máscara é formada por fios de aço inox ou de poliéster. O processo de serigrafia pode ser resumido da seguinte forma: (i) a lâmina de silício é colocada em um porta-lâmina, sendo presa através de vácuo (ii) o conjunto é deslocado sob a máscara que contém o desenho a ser transferido, (iii) um rodo distribui a pasta sobre a máscara e esta pasta é depositada na lâmina através das regiões permeáveis da máscara.

As pastas de serigrafia para metalização são compostas de uma parte funcional, uma parte ligante e excipientes. A parte funcional é normalmente o

material condutor. A parte ligante é um vidro ou um óxido metálico que se funde a altas temperaturas, formando uma liga com o silício, proporcionando rigidez mecânica à pasta. Os excipientes são solventes e adesivos.

Para eliminar estes solventes, após o processo de deposição da pasta, a lâmina deve passar por um passo de secagem com temperaturas entre 125 °C e 350 °C e tempo variando de 2 min a 10 min. O forno para a secagem e queima das pastas é um forno de esteira com lâmpadas de infravermelho. Os adesivos têm a função de manter a malha depositada depois das diversas secagens a que uma lâmina deve ser submetida.

Os contatos produzidos por serigrafia possuem uma penetração da ordem de 0,3 µm de profundidade na lâmina de silício quando a temperatura de queima é a adequada. Isto ocorre porque a pasta metálica possui uma mistura de óxidos metálicos e óxidos de silício que atacam o substrato [54].

Para que a metalização por serigrafia seja adequada é necessário que a profundidade da junção pn seja maior que 0,6 µm evitando, assim, que a prata atinja a região da junção durante o processo de queima. Para obtenção de baixa resistência de contato e não reduzir o fator de forma é necessário que a concentração em superfície do dopante seja da ordem de 10^{20} átomos/cm³ a 10^{21} átomos/cm³ [54].

O processo de metalização por serigrafia segue as seguintes etapas:

- Secagem: é um passo importante, pois é o momento em que se evaporam os solventes contidos na pasta metálica. Este processo pode causar bolhas de gás a altas temperaturas e isto provoca o rompimento das trilhas metálicas.
- Pré-queima: etapa necessária para retirar ligantes orgânicos da pasta metálica sendo realizada entre 300 °C a 400 °C.
- Queima: processo realizado em altas temperaturas de 700 °C a 950 °C, com o objetivo de fixar a prata ou alumínio no silício e ativar a parte

metálica, consolidando o contato elétrico na célula. Esta etapa também promove a combustão dos ligantes. A cristalização do metal se dá durante o resfriamento da célula fotovoltaica.

Junto ao silício, o vidro se resfria e cristaliza epitaxialmente e alguns grãos de prata dissolvidos na lâmina, precipitam-se e conseguem incrustar na superfície do silício, formando uma interface Ag-Si. Esta interface forma o contato direto com o emissor no Si, promovendo a interconexão para o transporte de corrente elétrica [54].

A Figura 4.4 mostra o esquema de um forno de esteira, marca RTC, que é provido de lâmpadas com emissão de radiação eletromagnética com comprimentos de onda nas faixas do infravermelho e visível [39].

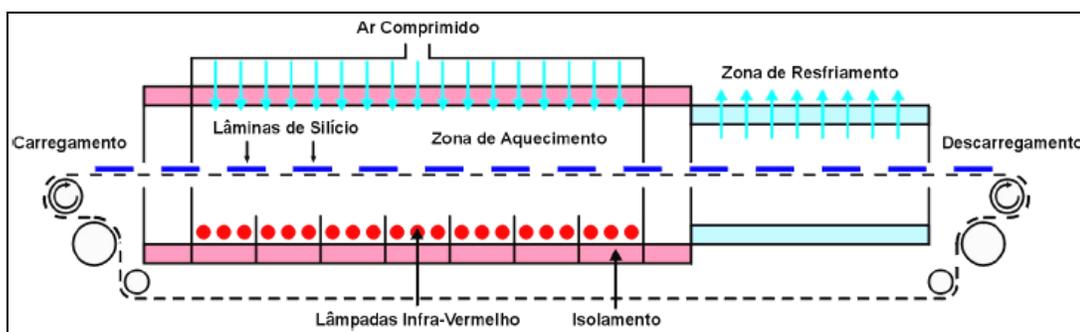


Figura 4.4. Esquema de um forno de esteira para secagem e queima das pastas de serigrafia [39].

As zonas de aquecimento são controladas de forma independente, pois a cada passo existe uma lâmpada com potência específica. O sistema de carregamento do forno é através de uma esteira, onde se deposita a lâmina já com a malha metálica para fazer a secagem da mesma. Sua velocidade pode variar de 47 cm/min à 239 cm/min e sua temperatura pode atingir até 1000 °C. Para a queima da pasta, a célula passa por etapas de aumento da temperatura para criar uma rampa de aquecimento e evitar a subida brusca da temperatura na lâmina, que poderia ocasionar a formação de defeitos [39].

Essa tecnologia de metalização apresenta algumas desvantagens as quais incluem: (i) limitação da largura das trilhas, o que acarreta um alto fator de sombra,

(ii) necessidade de uma região difundida altamente dopada para possibilitar a formação de contato ôhmico através dos contatos metálicos serigráficos e (iii) alto custo das pastas utilizadas. Todas estas limitam o potencial do uso de células solares obtidas por serigrafia para conseguir altas eficiências com baixo custo de produção [55].

As células solares foram metalizadas com a pasta de Ag/Al PV202 da DuPont na face frontal p^+ e com a pasta de Ag PV156 na face posterior.

4.2.9 Corte das Bordas com Radiação Laser

As bordas das lâminas compreendem fortes centros de recombinação, além de ser possível haver regiões de curto-circuito, comprometendo o funcionamento do dispositivo. Para evitar este efeito, seguirá o procedimento de eliminação das bordas mediante um ataque com radiação laser, utilizando o equipamento da empresa *US Laser Corporation*. Este método já vem sendo utilizado no NT-Solar de forma eficaz, uma vez que as curvas I-V medidas sob iluminação indicam altos valores de resistência paralela.

Esta é a última etapa do processo de fabricação de células solares. Utiliza-se o sistema laser para executar o corte das lâminas nas dimensões requeridas bem como o isolamento das regiões dopadas. O corte e o isolamento das regiões dopadas podem ser equiparados a uma marcação profunda, da ordem de $2/3$ da espessura da lâmina. Uma lâmina de silício, com uma profundidade de marcação desta ordem, se tensionada corretamente irá clivar, seguindo a marcação previamente executada. O resultado esperado é a marcação profunda das lâminas conforme trajetória do feixe laser e, assim, favorecimento do processo de clivagem manual ou corte das lâminas de silício multi ou monocristalino.

Então, após a metalização, as lâminas são processadas com radiação laser para isolar as bordas e cortar a lâmina de silício de 100 mm de diâmetro em células solares pseudoquadradas de 80 mm x 80 mm.

As lâminas utilizadas neste trabalho foram de silício FZ, da ordem de 250 μm , mais finas do que as lâminas normalmente usadas no NT-Solar. Com isso, constatou-se a necessidade de repetir o passo de corte a laser pelo menos três vezes para cada célula, pois com somente um passo a lâmina, ao ser clivada, é danificada por trincas e quebras ocasionadas pela fragilidade da mesma. Com a profundidade dos sulcos causados pelo ataque do laser aumentada, devido a repetições do procedimento, a clivagem tornou-se mais segura e precisa, evitando as pequenas quebras ou trincas nas células solares.

4.3 Otimização da Região p^+ com Dopante PBF20

Com o objetivo de determinar experimentalmente uma região p^+ otimizada para células solares p^+nn^+ , foram processados 16 lotes de células solares medindo-se a resistência de folha das regiões p^+ e o tempo de vida dos portadores minoritários pela técnica do decaimento da fotocondutividade. Foram fabricadas e caracterizadas 69 células solares pseudoquadradas de 80 mm x 80 mm, com área de 61,58 cm^2 .

A seguir serão descritos os resultados obtidos para diferentes temperaturas e tempos de difusão de boro bem como de células passivadas com óxido de silício.

4.3.1 Influência da Temperatura de Difusão do Boro

O tempo de 20 minutos foi fixado para poder ver analisada a influência da temperatura de difusão do boro no processo de fabricação das células solares. Ao todo realizaram-se 09 processos com este tempo de difusão fixado, totalizando 42 células solares. As temperaturas variaram de 900 $^{\circ}\text{C}$ a 1020 $^{\circ}\text{C}$ e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 e nas Figuras 4.8 e 4.9.

A Tabela 4.2 fornece o valor médio da resistência de folha, medida em treze pontos de uma lâmina de silício após o processo de difusão de boro. Também é apresentado o tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas após a difusão de boro. Para medir este tempo de vida de minoritários, as regiões n^+ e p^+ são extraídas mediante um ataque químico baseado em ácido nítrico, ácido fluorídrico e

ácido acético (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 para estimar o tempo de vida dos minoritários após o processamento.

Tabela 4.2. Resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários para diversas temperaturas de difusão de boro.

Temperatura (°C)	R _□ Média (Ω/□)	Tempo de Vida (μs)
900	130 ± 8	195
970	53 ± 3	163
990	28,1 ± 2,4	116
1000	26,9 ± 2,5	116
1020	21,8 ± 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 μs. No entanto, tempos de vida de minoritários da ordem de 116 μs, em lâminas tipo n com resistividade de aproximadamente 9 Ω.cm, apresentam comprimentos de difusão L de 374 μm, calculado com o programa PC-1D. 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 Figura 4.5, onde destaca-se o rápido decréscimo deste parâmetro quando a temperatura aumenta de 900 °C para 1000 °C. Este comportamento é previsto teoricamente, pois devido a elevação da temperatura no processo de difusão, ocorre uma maior penetração do dopante ocasionando o decréscimo do parâmetro de resistência de folha. Comparando com resultados da Tabela 4.1, a temperatura ótima de difusão de boro estaria levemente abaixo de 970 °C.

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios para os principais parâmetros elétricos de células solares, obtidos da curva I x V medida sob condições padrão (100 mW/cm², espectro AM1,5G, temperatura de 25 °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 $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) 5 células para $T = 970\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) 2 células para $T = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) 15 células para $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e e) 5 células para $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$. As células não passaram por processo de oxidação para formação de camada de óxido de passivação.

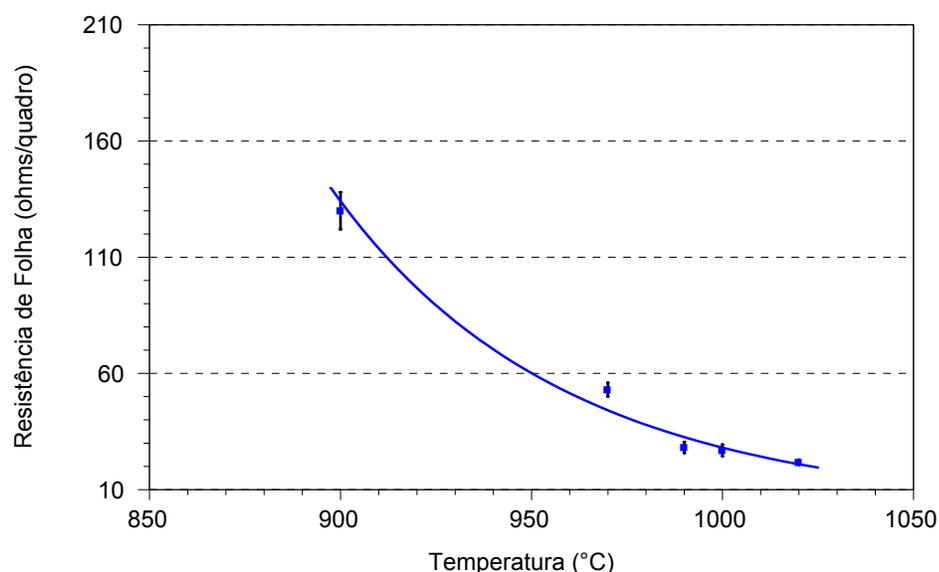


Figura 4.5. Resistência de folha em função da temperatura de difusão de boro (a linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha).

Tabela 4.3. Valores médios das características elétricas de células solares p^+n^+ com difusão de boro realizada a diferentes temperaturas.

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

A Tabela 4.4 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 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, a melhor célula foi obtida para este processo a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 4.6 resume o comportamento da eficiência frente a temperatura de difusão de boro. Com temperaturas de difusão acima de $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$, o 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 para processos a maiores temperaturas.

Tabela 4.4. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de difusão de boro.

Temperatura (°C)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
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

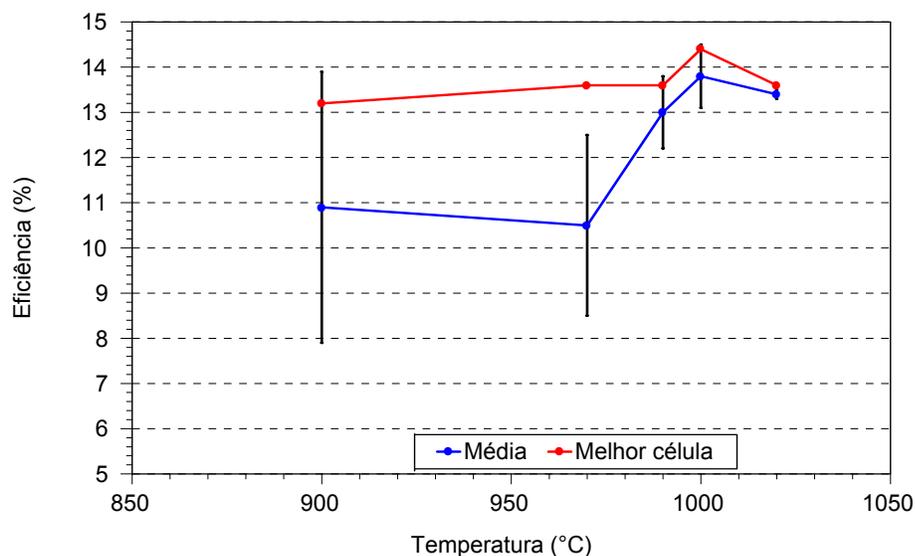


Figura 4.6. Valores médios e máximos das eficiências alcançadas para cada temperatura de difusão de boro.

Nota-se que para a temperatura de 1000 °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 °C, explicado pela elevada resistência de folha das regiões 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 °C, quando a resistência de folha da região p⁺ atinge valores da ordem de 22 a 28 Ω/□. A melhor J_{sc} média foi obtida para temperatura de difusão de boro a 900 °C,

relativo a região menos profunda e deste modo, com melhor resposta espectral quando a superfície frontal é altamente recombinante (sem óxido passivador).

A Figura 4.7 apresenta as resistências de folha medidas nos treze pontos sobre a lâmina de silício, para a região p^+ e região n^+ , para o processo de difusão de boro a 1000 °C, por 20 min, que resultou nas melhores células fabricadas.

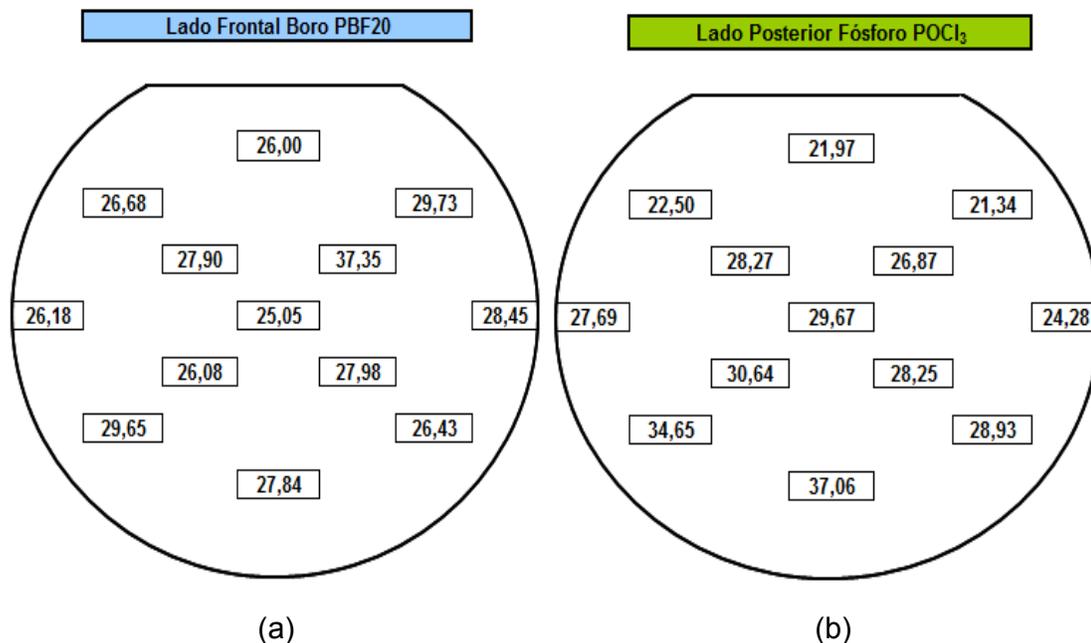


Figura 4.7. Resistência de folha das regiões p^+ (a) e n^+ (b) no final do processamento, após a difusão de boro a 1000 °C, por 20 min.

4.3.2 Influência do Tempo de Difusão do Boro

Como as melhores células foram fabricadas a temperatura de 1000 °C, fixou-se esta temperatura e analisou-se o tempo de difusão de boro. Os tempos t variaram de 10 minutos à 40 minutos e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

A Tabela 4.5 apresenta o valor médio da resistência de folha, medida em treze pontos de uma lâmina de silício após o processo de difusão de boro. Além disto, a tabela mostra os valores de tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de silício. Percebe-se que ao variar-se o tempo de difusão, os valores de tempo de vida dos minoritários sofrem pequenas alterações, mas não uma relação

direta entre estes parâmetros. Os valores continuam sendo suficientes para produzir comprimentos de difusão maiores que a espessura da lâmina de silício.

Tabela 4.5. Resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários para diversos tempos de difusão de boro realizada a 1000 °C.

Tempo (min)	R_{\square} Média (Ω/\square)	Tempo de Vida (μs)
10	$30,6 \pm 1,5$	149
15	$26,9 \pm 1,5$	105
20	$26,9 \pm 2,5$	116
25	$24,8 \pm 1,5$	80
30	$21,1 \pm 1,2$	91
35	$20,2 \pm 2,9$	117
40	$21,0 \pm 1,0$	121

A resistência de folha decai lentamente com o aumento do tempo, como era esperado para o intervalo analisado, como pode ser visto no gráfico da Figura 4.8. Este comportamento visto no gráfico, vai ao encontro das previsões teóricas, pois devido ao aumento do tempo no processo de difusão, ocorre uma maior penetração do dopante ocasionando o decréscimo do parâmetro de resistência de folha.

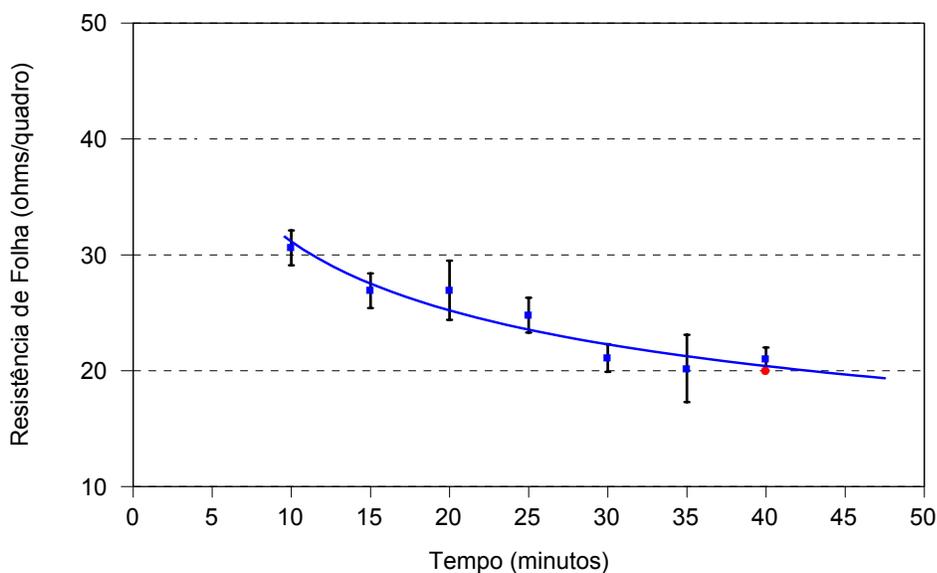


Figura 4.8. Resistência de folha da região p^+ em função da variação do tempo de difusão de boro a temperatura de 1000 °C (a linha representa a tendência do comportamento da resistência de folha em função do tempo). O ponto vermelho corresponde a um resultado apresentado na referência [39].

As Tabelas 4.6 e 4.7 e a Figura 4.9 resumem os resultados das células solares fabricadas. Ao todo realizaram-se nove processos com temperatura de difusão de boro de 1000 °C, totalizando a obtenção de 42 células solares, 15 células

previamente fabricadas com $t = 20$ min. Para obter os valores médios, foram usadas dependendo dos lotes, quatro células solares (para $t = 25$ min, 35 min e 40 min) ou cinco células (para $t = 10$ min, 15 min, 30 min). Para o tempo de 20 min foram usadas 15 células solares.

Tabela 4.6. Valores médios dos principais parâmetros elétricos das células solares com difusão de boro realizada a 1000 °C.

Tempo (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
10	32,1 ± 0,1	593 ± 2	0,727 ± 0,016	13,8 ± 0,4
15	32,1 ± 0,1	596 ± 1	0,731 ± 0,003	14,0 ± 0,1
20	31,8 ± 0,6	586 ± 15	0,74 ± 0,02	13,8 ± 0,7
25	32,2 ± 0,1	587,4 ± 0,2	0,740 ± 0,003	14,0 ± 0,1
30	32,7 ± 0,3	595 ± 2	0,73 ± 0,02	14,2 ± 0,4
35	30,0 ± 0,1	601 ± 1	0,736 ± 0,023	13,3 ± 0,4
40	30,5 ± 0,1	601 ± 1	0,744 ± 0,003	13,6 ± 0,1

Tabela 4.7. Características elétricas das melhores células fabricadas para diferentes tempos de difusão de boro a 1000 °C.

Tempo (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
10	32,1	594	0,742	14,1
15	32,1	598	0,736	14,1
20	32,6	596	0,740	14,4
25	32,3	587	0,742	14,1
30	32,7	598	0,747	14,6
35	30,1	602	0,749	13,6
40	30,5	601	0,746	13,7

Observa-se que a difusão de boro realizada nos intervalos entre 15 min e 30 min produz as melhores células. Destaca-se que para $t = 30$ min foram obtidos os melhores valores médios e a melhor célula, mas com pequenas diferenças em relação aos demais tempos.

Estes testes realizados, variando tempo e temperatura de difusão do emissor formado com boro, indicaram que a combinação da temperatura de 1000 °C e tempo de 30 minutos, para o processo de difusão do boro são os que resultam em melhores eficiências. A Figura 4.10 apresenta a resistência de folha das regiões p⁺ e n⁺ após o processo de fabricação das células solares com temperatura de difusão de boro a 1000 °C, por 30 min.

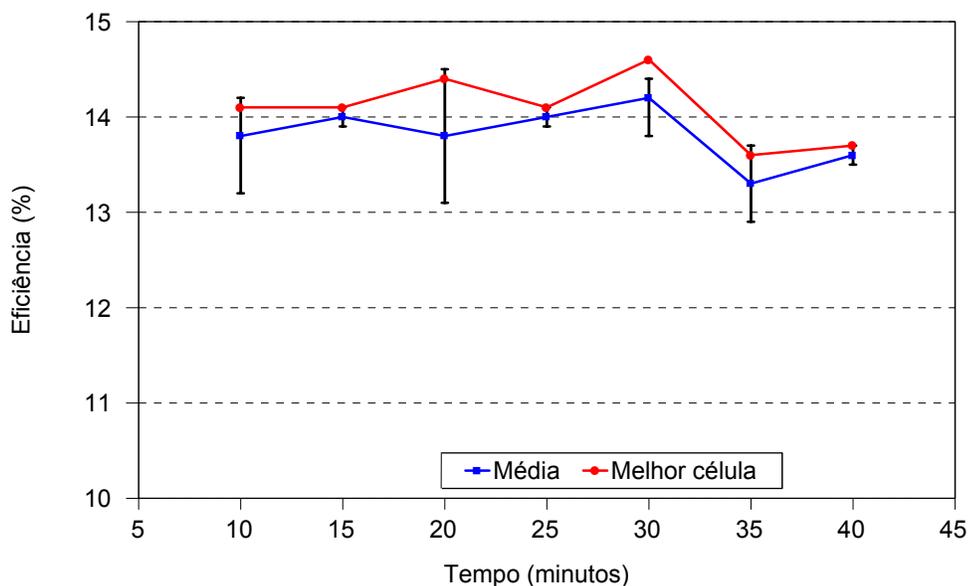


Figura 4.9. Valores médios e máximos das eficiências alcançadas para cada tempo de difusão de boro a 1000 °C.

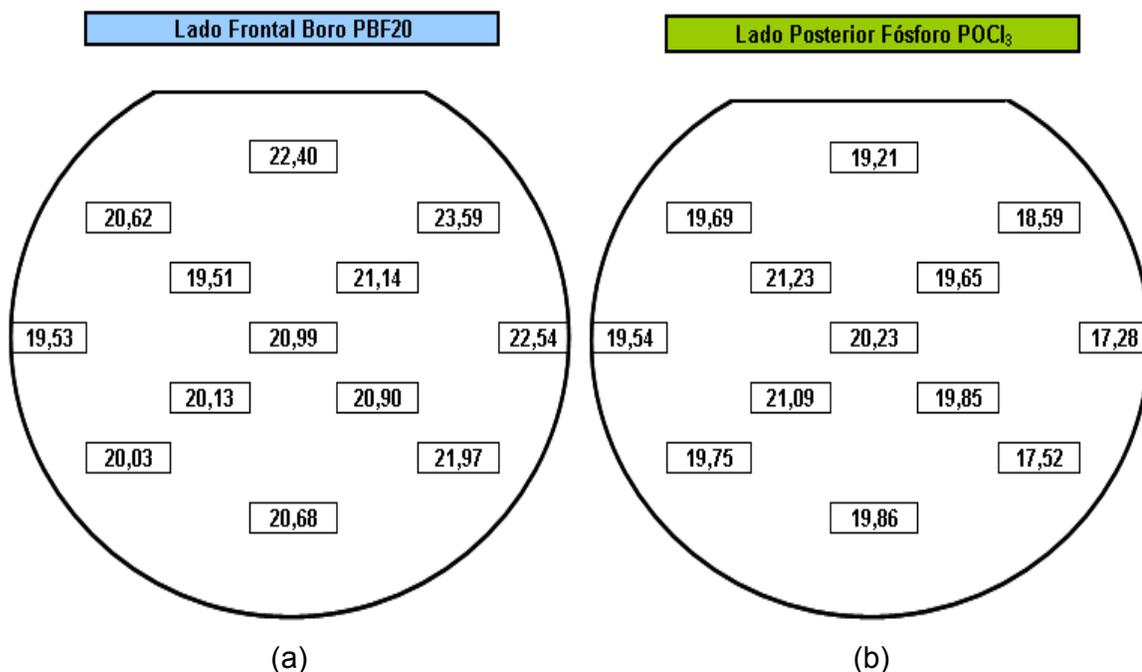


Figura 4.10. Resistência de folha das regiões p^+ (a) e n^+ (b) no final do processamento, após a difusão de boro a 1000 °C, por 30 min.

A Figura 4.11 apresenta a curva I-V da melhor célula solar fabricada com difusão de boro a 1000 °C e tempo de 30 min. 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, Desrues et

al. [29], com lâminas FZ tipo n de $148,6 \text{ cm}^2$, atingiram eficiências médias de 14,6% (média de oito células) e eficiência máxima de 15%, com J_{sc} de 31,5 a $32,5 \text{ mA/cm}^2$, menores que os obtidos nesta dissertação, mas com fatores de forma maiores, da ordem de 0,78. Com passivação baseada em $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x\text{:H}$, eles atingiram eficiências médias de 15,6% e máxima de 15,9% [29].

Comparando-se os valores obtidos com a melhor célula e os apresentados na Tabela 4.1, pode-se verificar que a J_{sc} e a V_{oc} experimentais estão abaixo do valor simulado, pois neste último caso, considerou-se uma superfície p^+ passivada.

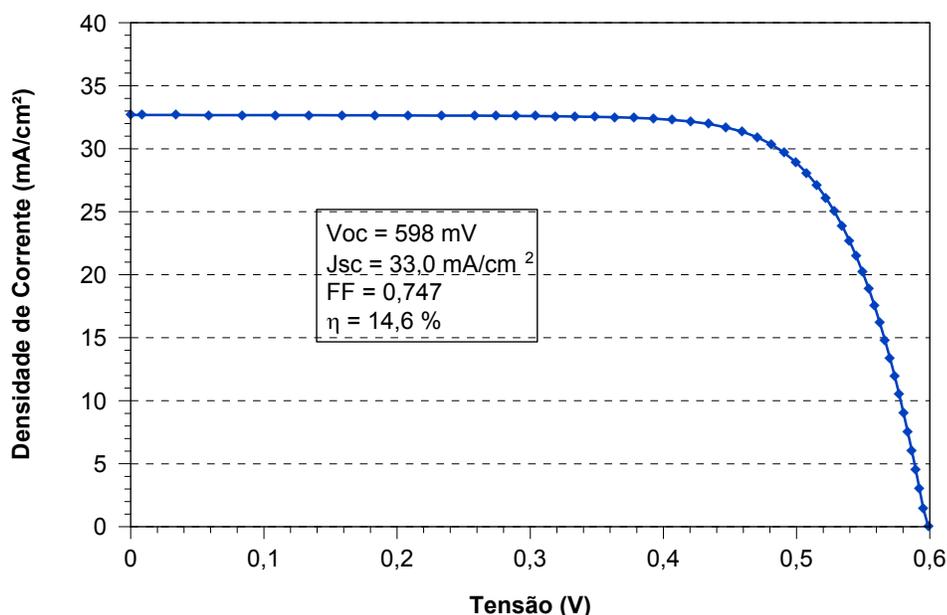


Figura 4.11. Curva J-V da melhor célula solar p^+nn^+ , com difusão de boro a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

4.3.3 Influência do Óxido Passivador

Com o objetivo de verificar a possibilidade de passivar a superfície p^+ , foi crescido termicamente, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, um óxido de aproximadamente 10 nm sobre a lâmina de silício. A difusão de boro foi realizada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por 25 min. A Tabela 4.8 resume os resultados.

Tabela 4.8. Características elétricas de células solares com e sem óxido passivador. Difusão de boro a 1000 °C, por 25 min.

Caract. da Superfície	Caract. da Célula	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
Sem óxido	Média ± Incerteza	32,2 ± 0,1	587,4 ± 0,2	0,740 ± 0,003	14,0 ± 0,1
	Melhor Célula ± Incerteza	32,3	587	0,742	14,1
Com óxido	Média ± Incerteza	31,1 ± 0,1	584 ± 1	0,720 ± 0,005	13,1 ± 0,1
	Melhor Célula ± Incerteza	31,0	584	0,727	13,2

Como se pode observar, não houve uma melhora da J_{sc} e tanto o FF como V_{oc} reduziram e como consequência, as células solares apresentaram eficiências menores que as anteriormente fabricadas sem óxido passivador. Atribui-se tais efeitos a uma possível depleção de átomos de boro em superfície a formação de um óxido com propriedades que exigem processos de queima de pastas a temperaturas maiores que as normalmente usadas nos processos desenvolvidos com pastas PV156 e filmes de TiO₂.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

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*. Foram medidas a resistência de folha das regiões p^+ , o tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de silício após a difusão de boro. Bem como, foram fabricadas e caracterizadas 69 células solares.

Os principais resultados do trabalho foram:

- em relação as medidas de resistência de folha, observou-se que considerando a otimização baseada em simulações de células solares 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, mas que os valores no final do processo, da ordem de 120 μ s, permitem a obtenção de comprimentos de difusão maiores que a espessura da lâmina de silício e, deste modo, sendo suficientes para a produção de células solares p^+nn^+ eficientes;
- considerando as características elétricas das células solares, observou-se que os melhores resultados foram obtidos para difusão de boro a 1000 °C, no intervalo de tempo de 20 min a 30 min, sendo com 30 min de difusão foi produzida e melhor célula solar. Esta célula apresentou os seguintes parâmetros elétricos: $V_{OC} = 598$ mV, $J_{SC} = 32,7$ mA/cm², $FF = 0,747$ e $\eta = 14,6$ %;
- a passivação de superfície baseada em óxido de silício crescido termicamente não mostrou ser eficaz para a passivação de superfícies

p^+ obtidas por difusão de boro a 1000 °C, baseada em dopante líquido depositado por *spin-on*.

Como sugestões de continuidade deste trabalho pode-se citar a questão da otimização da passivação de superfície destas células solares, pois as mesmas demonstraram possuir bons tempos de vida de seus portadores minoritários e, com isso, uma boa passivação de superfície poderá reduzir bastante os processos de recombinação na superfície, fazendo com que deste modo a eficiência das mesmas seja melhorada. No mesmo sentido, seria interessante determinar o perfil de átomos de boro em função da profundidade a fim de analisar uma possível depleção em superfície.

Outro tema a ser estudado seria a utilização de pastas de prata adaptadas para a metalização de regiões p^+ , pois nesta dissertação somente usaram-se pastas de prata/alumínio normalmente comercializadas para uso sobre superfícies posteriores de células solares de base p .

A otimização do processo de formação da camada posterior desta célula solar, dopada com $POCl_3$, possibilitará também um acréscimo de eficiência na fabricação deste tipo de célula fotovoltaica apresentada nessa dissertação.

Seria interessante também confeccionar um dispositivo eletrônico para deposição automática do dopante líquido PBF20. Com isso, a etapa poderia ser melhor controlada em relação a quantidade e o tempo utilizado para o contato com a lâmina, podendo, assim, proporcionar uma maior repetibilidade e reprodutibilidade desta etapa do processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Photovoltaics CDROM Christiana Honsberg and Stuart Bowden. Funding provided by the National Science Foundation. Disponível em: <<http://pvcdrom.pveducation.org>> Acesso em: out. 2008.

[2] **Estudo Exame Energia**. Editora Abril, abril de 2006.

[3] Ambiente Brasil – O Maior Portal Ambiental da América Latina. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>> Acesso em: out. 2008.

[4] WENHAN, R.; GREEN, M. A. Silicon solar cells. **Progress in Photovoltaic: Research and Applications**, v. 4, p. 3-33, 1996.

[5] ZENZEN, E. A. **Desenvolvimento de técnicas para processamento de emissores seletivos em células solares**. Porto Alegre. 2008. 14p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[6] HOHMEYER, O. The future of PV and the probable costs of climate change in the context of a sustainable world. 1994, Amsterdam. **Anais 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 1994, p. 1155-1158.

[7] ROHATGI, A.; RISTOWA, A.; YELUNDURB, V. Cost and technology roadmaps for cost-effective silicon photovoltaics. **School of Electrical and Computer Engineering**, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2005.

[8] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, julho, 2005, p. 394-397.

[9] ZHAO, J. Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 82, p. 53-64, 2004.

[10] CUEVAS, A.; SAMUNDSETT, C.; KERR, M. J.; MACDONALD, D. H.; MÄCKEL, H.; ALTERMATT, P. P. Back junction solar cells on n-type multicrystalline and Cz silicon wafers. 2003, Japão. **Anais 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2003, p. 963-966.

[11] ZANESCO, I.; Redução de custo de sistemas fotovoltaicos autônomos. **Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico**. Relatório Final. PUCRS – FAFIS, 2003.

[12] MOEHLECKE, A. Células solares eficientes e de baixo custo de produção. In: GERDAU; CNPQ; MARINHO, Fundação Roberto. (Org.). **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro. Energia Elétrica: Geração, Transmissão, Distribuição e Uso Racional**. Porto Alegre, 2002. p. 15-76.

[13] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. Porto Alegre. 2005. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[14] GHANDHI, S. K. **VLSI fabrication principles: Silicon and gallium arsenide**. New York: J. Wiley, 1994. 834 p.

[15] PAN, A. C. **Processo de fabricação de células solares bifaciais por fornos de aquecimento rápido**. Porto Alegre. 2004. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[16] MENDIETA, G. B., **Estudio de mecanismos de recombinación em células solares de aplicación industrial fabricadas com material Czochralski**. Bilbao. 2001. 144p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, Espanha.

[17] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. Inglaterra: J. Wiley, 2003. 1115 p.

[18] CAÑIZO, C. D. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicacion a estructuras de células solares**. Madri. 2000. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[19] FILOMENA, G. Z. **Análise de processos de limpeza e difusão na fabricação de células solares**. Porto Alegre. 2007. 27p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[20] CAÑIZO, C. del; CABALLERO, L. J.; LUQUE, A. Development of a process for local BSF solar cells. 2000, Escócia. **Anais 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2000, p. 1735-1738.

[21] BENTZEN, A. **Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells**. Oslo. 2006. 271p. Tese de Doutorado. Universidade de Oslo, Noruega.

[22] ALCÁNTARA, S. P. **Fabricación de células solares sobre silicio multicristalino y silicio purificado por la via metalúrgica**. Madri. 2007. 196p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[23] PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. New York: Dover Publicatons, 1971. 422 p.

[24] CECCHINI, T. **Otimização das regiões altamente dopadas de células solares fabricadas por processos térmicos rápidos**. Porto Alegre. 2003. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[25] ZHAO, J.; WANG, A. High efficiency rear emitter PERT cells on Cz and FZ n-type silicon substrates. 2006, Havai. **Anais 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2006, p. 996-999.

[26] KOPECEK, R.; BUCK, T.; LIBAL, J.; RÖVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLIGS, L. J.; SÁNCHEZ-FRIERA, R.; ALONSO, J.; WEFRINGHAUS, E.; FATH, P. Large area screen printed n-type silicon solar cells with rear aluminium emitter efficiencies exceeding 16 %. 2006, Havai. **Anais 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2006, p. 1044-1047.

[27] MEYER, R.; ENGELHART P.; TERHEIDEN, B.; BRENDDEL, R.. A process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. 2006, Alemanha. **Anais 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2006, p. 713-716.

[28] VEDDE, J.; JENSEN, L.; LARSEN, T.; CLAUSEN, T.. PV-FZ - A cost effective route to high efficiency solar cells? 2004, França. **Anais 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2004, p. 1075-1077.

[29] DESRUES, T., JOURDAN, J., VESCHETTI, Y., MONNA, R.. N-type Si solar cells with B-doped emitter using spin-on dopants. 2007, Milan. **Anais Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2007, p. 1209-1212.

[30] COSTA, R. C. **Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz**. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

- [31] SCHMIDT, J.; CUEVAS, A.; REIN, S.; GLUNZ S. W.. Impact of light-induced recombination centres on the current-voltage characteristic of czochralski silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 4, p. 249-255, 1999.
- [32] GEERLIGS, L. J.; TOOL, C. J. J.; KINDERMAN, R.; RÖVER, I.. N-type solar grade silicon for efficient p⁺n solar cells: overview and main results of the EC Nessi project. 2006, Alemanha. **Anais 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2006, p. 566-569.
- [33] CISZEK, T. F.; WANG, T. F. Silicon defect and impurity studies using float-zone crystal growth as a tool. **Journal of Crystal Growth**, 2002, v. 237-239, p. 1685-1691.
- [34] GLUNZ, S. W. New concepts for high-efficiency silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 3276-3284, 2006.
- [35] ZHAO, J.; WANG, A. Rear emitter n-type passivated emitter, rear totally diffused silicon solar cell structure. **Applied Physics Letters**, v. 88, 2006.
- [36] BENICK, J.; HOEX, B.; DINGEMANNS, G.; RICHTER, A.; HERMLE, M.; GLUNZ, W.. High-efficiency n-type silicon solar cells with front side boron emitter. 2009, Alemanha. **Anais 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2009, p. 863-870.
- [37] LEE, J. Y., GLUNZ, S. W., Boron-back surface field with spin-on dopants by rapid thermal processing. 2004, Paris. **Anais Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2004, p. 1-4.
- [38] RAMOS, C. R. **Otimização do emissor n⁺ e da metalização por deposição química para células solares industriais**. Porto Alegre. 2006. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[39] MALLMANN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. Porto Alegre. 2006. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[40] PINTO, J. L. **Análise de gettering e do campo retrodifusor de células solares dopadas com boro**. Porto Alegre. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[41] KERN, W.; The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal Electrochemical Society**, 1990, v.137, n. 6, p.1887-1891.

[42] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Implementação de duas unidades geradoras de energia elétrica com módulos fotovoltaicos eficientes. Porto Alegre: PUCRS, 2009. 135p. Relatório de Atividades (27/12/2005 a 01/07/2009).

[43] LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme antirreflexo de sulfeto de zinco para células solares**. Porto Alegre. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[44] JOURDAN, J.; VESCHETTI, Y.; DUBOIS, S.; DESRUES T.; MONNA, R. Formation of boron-doped region using spin-on dopant: Investigation on the impact of metallic impurities. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 16, p. 379-387, 2008.

[45] SWART, J. W.; Estrutura de dispositivos semicondutores. In: SWART, J. W. (org). **Materiais Elétricos: Fundamentos e semicondutores**. Cap. 9, Campinas: UNICAMP, 2003. p. 1-60.

[46] CALLISTER, W. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 246 p.

[47] CUEVAS, A. A good recipe to make silicon solar cells. 1991, Estados Unidos. **Anais 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 1991, v. 1, p. 466-470.

[48] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A. Practical high efficiency bifacial solar cells. 1994, Havaí. **Anais First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 1994, p. 1663-1666.

[49] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; CANIZO, del C.; LUQUE, A.; Experimental comparison between p and n bases for bifacial solar cells. 1995. França. **Anais Proceedings of the 13th Conference on Photovoltaic Solar Energy**, 1995, p. 1242-1245.

[50] LY, Moussa; MOEHLECKE, Adriano; ZANESCO, Izete. Implementação e otimização de filmes antirreflexo para células bifaciais. 2007, Fortaleza. **Anais do I Congresso Brasileiro de Energia**, 2007, p. 32-41.

[51] RICHARDS, B. S.; RICHARDS, S. R.; BORELAND, M. B.; JAMIESON, D.N. High temperature processing of TiO₂ thin films for application in silicon solar cells. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 2004, v. 22, n. 2, p. 339-348.

[52] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MALLMANN, A. P.; EBERHARDT, D.; PEREIRA, G. F. Metalização serigráfica de células solares bifaciais. 2006, Rio de Janeiro. **Anais XI Congresso Brasileiro de Energia**, v. 2, 2006, p. 945-955.

[53] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. **Cristalline silicon solar cells**. Chichester: J. Willey, 1998, 273 p.

[54] HILALI, M. **Understanding and development of manufacturable screenprinted contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon**

solar cells. Atlanta. 2005. Tese (Doutorado in Philosophy in Electrical and Computer Engineering). Georgia Institute of Technology, Estados Unidos.

[55] KERR, M. J. **Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells**. Canberra, 2002. Tese de Doutorado. Australian National University, Austrália.