

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

TAILA CRISTIANE POLICARPI ALVES MCHADO

**IMPLEMENTAÇÃO DE EMISSORES P+ COM DIFERENTES DOPANTES PARA
CÉLULAS SOLARES N+NP+ FINAS**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**IMPLEMENTAÇÃO DE EMISSORES P⁺ COM DIFERENTES
DOPANTES PARA CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺ FINAS**

TAILA CRISTIANE POLICARPI ALVES MACHADO

LICENCIADA EM FÍSICA

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

Porto Alegre

Fevereiro, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

IMPLEMENTAÇÃO DE EMISSORES P⁺ COM DIFERENTES DOPANTES PARA CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺ FINAS

TAILA CRISTIANE POLICARPI ALVES MACHADO

Licenciada em Física

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Izete Zanescó

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 "Processos de Fabricação de Células Solares em Lâminas Finas de Silício Cristalino Tipo n", processo CNPq 475239/2013-0.

Porto Alegre

Fevereiro, 2018

Ficha Catalográfica

M149i Machado, Taila Cristiane Policarpi Alves

Implementação de emissores p⁺ com diferentes dopantes para células solares n⁺np⁺ finas / Taila Cristiane Policarpi Alves Machado . – 2018.

80 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke.

Co-orientadora: Profa. Dra. Izete Zanesco.

1. Células Solares. 2. base n. 3. dopantes. I. Moehlecke, Adriano.
II. Zanesco, Izete. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Bibliotecário responsável: Marcelo Votto Texeira CRB-10/1974



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

IMPLEMENTAÇÃO DE EMISSORES P+ COM DIFERENTES DOPANTES PARA CÉLULAS SOLARES N +NP+ FINAS

CANDIDATA: TAILA CRISTIANE POLICARPI ALVES MACHADO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Adriano Moehlecke

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

Izete Zanesci

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

João Bernardes da Rocha Filho

DR. JOÃO BERNARDES DA ROCHA FILHO - DO PPGECEM - PUCRS

Berenice A. Dedauid

DRA. BERENICE A. DEDAVID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Piranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por ter me abençoado com essa oportunidade incrível de crescimento pessoal e profissional e também por ter colocado pessoas tão especiais ao meu lado durante todo o curso, sem elas não teria chegado ao fim.

A minha família, por todo apoio, carinho, auxílio financeiro e compreensão em especial a minha mãe Valeria da Rocha que sempre me apoiou e me fez sentir capaz, ao meu pai Gilmar Bernardi que embora com poucas palavras sempre esteve presente, ao meu vô Orlando da Rocha que sempre me ajudou com o auxílio financeiro necessário e com muito carinho agradeço ao meu marido Leonardo Machado que embora nem sempre concordasse com a minha ausência sempre me apoiou em todos os momentos e formas possíveis de apoiar alguém e a minha filha Letícia Machado, que embora não tivesse conhecimento do conteúdo estudado sempre me deu forças com sua pureza de coração.

A toda equipe do NT-Solar, Tatiana, Sérgio, Luiza, Nadine, Ernesto, Artur, Fábio, Vitor, Jéssica, José, Ricardo e Thaís, que me receberam e sempre estiveram disponíveis a ajudar e dar boas risadas, tornando o processo mais leve e divertido, em especial agradeço ao meu orientador Prof. Adriano e à minha co-orientadora Profa. Izete pelo apoio, compreensão, incentivo e disponibilidade na orientação. Agradeço com muito carinho aos amigos Moussa Ly e Vanessa Gonçalves por toda ajuda acadêmica e principalmente pela amizade que muito me deu força nos momentos de dúvidas, vocês são muito importantes para mim.

A todos os amigos que conheci nesses dois anos que sempre me deram palavras carinhosas e encorajadoras, em especial agradeço ao meu colega e amigo Rodrigo Coimbra e a minha grande amiga LetíciaSchneider, sem vocês o caminho seria muito difícil.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq e Eletrosul pelas bolsas concedidas.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE QUADROS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1. Justificativa.....	16
1.2. Objetivo	18
1.3. Objetivo específicos	19
2. CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO TIPO N	20
2.1. Breve Histórico	20
2.2. Células Solares em Substrato Tipo n: Evolução e Estruturas Atuais	21
2.3. Dopagem da Região p ⁺	29
2.4. Comparação das Propriedades dos Elementos Boro, Gálio e Alumínio em Relação aos Processos de Difusão e Segregação.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Características da Lâmina de Silício e Processo de Preparação da Amostra.....	41
3.2. Metodologia do Processo de Otimização da Difusão dos Dopantes p ⁺	41
3.3. Processo de Fabricação das Células Solares.....	43
3.3.1. Texturação da superfície.....	44
3.3.2. Etapa de limpeza	45
3.3.3. Difusão dos dopantes tipo p ⁺ e n ⁺	45
3.3.4. Passivação de superfície	47
3.3.5. Deposição de filme antirreflexo	47
3.3.6. Metalização por serigrafia	48
3.3.7. Isolamento das bordas.....	50

3.4. Técnicas de Caracterização	50
3.4.1. Medição de resistência de folha.....	50
3.4.2. Medição de concentração de impureza	51
3.4.3. Medição da curva I-V de células solares.....	52
3.4.4. Medição da resposta espectral	54
4. RESULTADO E ANÁLISE.....	57
4.1. Difusão com Diferentes Dopantes	57
4.2. Otimização do Processo de Queima de Pastas Metálicas em Lâminas de 120 µm.....	60
4.3. Características Elétricas de Células Solares Fabricadas com Diferentes Dopantes p⁺	63
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	70
5.1. Conclusões	70
5.2. Sugestões de Continuidade	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama das possíveis estruturas de células solares usando substrato de silício tipo n. Adaptado de Rehman e Lee (2013).....	24
Figura 2.2. Esquema da célula solar PANDA da Yingli Green Energy. Adaptado de Song <i>et al.</i> (2012).....	26
Figura 2.3. Esboço esquemático da célula solar IBC da SunPower. Adaptado de Mulligan <i>et al.</i> , (2004).....	27
Figura 2.4. Esquema da célula solar HIT de Sanyo. Adaptado de Mishima <i>et al.</i> (2011).	27
Figura 2.5. Estrutura da célula solar PERL de silício tipo n. Adaptado de Benick <i>et al.</i> (2008).....	28
Figura 2.6. Célula PERT com emissor passivado. Adaptado de Zhao <i>et al.</i>	29
Figura 2.7. Etapas do processo de deposição de boro por spin-on (Costa, 2011)....	31
Figura 2.8. Perfil de impurezas, concentração de base (C_B) e profundidade de junção (X_j). Adaptado de Jones (2008).....	36
Figura 2.9. Difusividade de diferentes dopantes em silício em relação à temperatura. Adaptado de Jaeger <i>et al.</i> (2002).....	37
Figura 2.10. Solubilidade sólida de diferentes dopantes em silício em função da temperatura. Adaptado de Plummer <i>et al.</i> (2001)	38
Figura 2.11. Ilustração esquemática do processo de redistribuição de impurezas em silício oxidado. Adaptado de Grove <i>et al.</i> (1964).....	40
Figura 3.1. Esquema representativo do processo de otimização do dopante p^+ em lâminas de silício para a fabricação de células solares.....	42
Figura 3.2. Processo de deposição do dopante por spin-on (a), evaporação dos solventes (b) e difusão (c).	42
Figura 3.3. Esquema representativo do processo de fabricação de células solares n^+np^+	44

Figura 3.4. (a) Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura; (b) Perfil das micropirâmides na lâmina de silício. (c) Esquema da reflexão da radiação solar normal em uma superfície texturada mostrando os planos (111). Adaptado de Ly (2011).....	45
Figura 3.5. Limpeza RCA no laboratório do NT-Solar.....	46
Figura 3.6. Spinner para deposição do dopante em forma líquida.....	46
Figura 3.7. Forno de difusão do laboratório do NT-Solar.	47
Figura 3.8. Deposição do filme antirreflexo no laboratório do NT-Solar.	48
Figura 3.9. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício (Mallmann, 2006).	48
Figura 3.10. Malha metálica depositada por serigrafia com pasta de Ag na face frontal da lâmina de Si.....	49
Figura 3.11. Esquema de forno de queima de pastas depositadas por serigrafia no NT-Solar (Mallmann, 2006).	49
Figura 3.12. Estrutura da célula solar n^+np^+ , destacando as regiões n^+ e p^+ , filmes de SiO_2 e TiO_2 e contatos metálicos. A região em vermelho será obtida com diferentes dopantes tipo p.	50
Figura 3.13. (a) Equipamento para medição da R_{\square} pela técnica de quatro pontas e (b) detalhe do cabeçote com as quatro pontas.....	51
Figura 3.14 . Equipamento Wafer Profiler CVP21, utilizado para a medição do perfil de dopagem (Garcia, 2016).	52
Figura 3.15. Curva I-V de uma célula solar industrial.....	53
Figura 4.1. Perfis de concentração de impurezas em função da profundidade com os dopantes gálio, gálio/boro, Al, AlGa e boro para diferentes tempos e temperaturas do processo de difusão.	60
Figura 4.2. Curva J-V das células solares de maior eficiência processadas com temperatura de queima das pastas de metalização (T_{Queima}) de 850 °C e 860 °C.	62
Figura 4.3. Curva J-V de dispositivos processados com os dopantes alumínio e gálio..	62

- Figura 4.4. Concentração de B e GaB em função da profundidade depois do processo de difusão dos dopantes a 970 °C por 20 min e após a difusão de fósforo. Perfis medidos em lâminas polidas no processo n.29. O perfil de concentração de átomos de fósforo foi colocado para comparação.....62
- Figura 4.5. Curvas J-V das células solares de maior eficiência fabricadas com dopante gálio/boro. O tempo de difusão foi de 20 minutos. 62
- Figura 4.6. Refletância espectral das células solares mais eficientes processadas com B e GaB. A superfície dos dispositivos foi recoberta com SiO₂ crescido termicamente e TiO₂ (25 nm).. 62
- Figura 4.7. Resposta espectral das células solares mais eficientes processadas com B e GaB..... 62
- Figura 4.8. Eficiência quântica interna (EQI) das células solares de maior eficiência processadas com B e GaB..... 62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1. Processos de difusão realizados com diferentes temperaturas, tempos e gases para os dopantes B, Ga, GaB, AlGa e Al e resistência de folha das regiões p+.58
- Tabela 4.2. Média dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima de pastas em células solares n⁺np⁺ de 120 μm de espessura.....61
- Tabela 4.3. Parâmetros elétricos das células solares de maior eficiência em função da temperatura de queima de pastas.....61
- Tabela 4.4. Média dos parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ dopadas com boro ou alumínio.....63
- Tabela 4.5. Média dos parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ processadas usando Ga como dopante p⁺ com lâminas de espessura de 120 μm.....64
- Tabela 4.6. Média dos parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ fabricadas com GaB e com B. O tempo de difusão foi mantido em 20 min em todos os processos.....66
- Tabela 4.7. Parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ de maior eficiência fabricadas com GaB e com B. O tempo de difusão foi mantido em 20 min em todos os processos.....66

LISTA DE QUADROS

- Quadro 2.1. Aspectos positivos e negativos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo para a fabricação de células solares (Garcia, 2016).22
- Quadro 2.2. Difusividade e energia de ativação de impurezas tipo p em silício (Jaeger, 2002).37

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Área da célula solar	m ²
ALD	Deposição de camadas atômicas (<i>atomic layer deposition</i>)	-
AM1,5G	Massa de ar 1,5 global	-
AR	Filmeantirreflexo	-
BSF	Campo retrodifusor (<i>back surface field</i>)	-
BRL	Camada rica em boro (<i>boron rich layer</i>)	-
C	Comprimento	cm
C(x)	Perfil de impurezas	átomos/cm ³
C _B	Concentração de base	átomos/cm ³
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica	-
Cz	Czochralski	-
D	Coeficiente de difusão ou difusividade	cm ² /s
D ₀	Difusividade em temperatura fixa	cm ² /s
E _a	Energia de ativação	eV
ECN	Centro de Pesquisas dos Países Baixos	-
ECV	Técnica de obtenção do perfil de dopantes pela medida de capacitância em função da tensão elétrica (<i>Electrochemical capacitance-voltage technique</i>)	-
E _d	Energia de ponto de defeito na formação da rede	J
EPE	Empresa de Pesquisa Energética	-
EQE	Eficiência quântica externa	-
EQI	Eficiência quântica interna	-
FF	Fator de forma	%
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos	-
FSF	Campo retrodifusor frontal (<i>front surface field</i>)	-
FZ	Fusão zonal flutuante (<i>float zone</i>)	-
G	Irradiância incidente	W/m ²

HIT	Célula solar de heterojunção com fina camada intrínseca -(<i>heterojunction solar cell with intrinsic thin layer</i>)	-
IBC	Contato posterior interdigitado (<i>interdigitated back contact</i>)	-
I_{mp}	Corrente elétrica no ponto de máxima potência	A
I_{sc}	Corrente de curto-circuito	A
J_L	Densidade de corrente fotogerada	mA/cm^2
J_{mp}	Densidade de corrente de máxima potência	mA/cm^2
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm^2
K	Constante de Boltzmann	J/K
LID	Degradação por iluminação (<i>light-induced degradation</i>)	-
MME	Ministério de Minas e Energia	-
PECVD	Deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (<i>plasma enhanced chemical vapor deposition</i>)	-
PERL	Emissor passivado e com difusão posterior localizada (<i>passivated emitter rear locally-diffused</i>)	-
PERT	Emissor passivado e com difusão posterior em toda superfície (<i>passivated emitter rear totally-diffused</i>)	-
P_M	Potência máxima	W
R	Resistência elétrica	Ω
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
RBT	Rede Brasil de Tecnologia	-
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>	-
RE	Resposta espectral	A/W
RTC	<i>Radiant Technology Corp</i>	-
RTP	Processamento térmico rápido (<i>rapid thermal processing</i>)	-
Si-Cz	Silício Czochralski	-
T	Temperatura	K
T_D	Temperatura do processo de difusão	$^{\circ}\text{C}$

T_{Queima}	Temperatura de queima das pastas metálicas	°C
T	Tempo	min
t_D	Tempo do processo de difusão	min
V_{mp}	Tensão elétrica de máxima potência	V
V_{OC}	Tensão elétrica de circuito aberto	V
x_j	Profundidade da junção	μm
η	Eficiência	-
λ	Comprimento de onda	μm
ρ	Refletância espectral	%

RESUMO

MACHADO, Taila Cristiane Policarpi Alves. **Implementação de Emissores p⁺ com Diferentes Dopantes para Células Solares n⁺np⁺ Finas**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As células solares fabricadas em lâminas de silício tipo n, dopadas com fósforo, não apresentam degradação por iluminação e têm potencial de obtenção de maior eficiência devido ao maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Adicionalmente, são menos susceptíveis à contaminação por impurezas metálicas. O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise de diferentes dopantes para obtenção da região p⁺ em células solares n⁺np⁺ fabricadas em lâminas de silício Czochralski, grau solar, tipo n, com espessura de 120 µm. Os elementos aceitadores utilizados foram o B, Al, Ga, GaB e AlGa, depositados por *spin-on* e difundidos em alta temperatura. Foram variadas as temperaturas, os tempos e os gases utilizados no processo de difusão. Foi medida a resistência de folha (R_{\square}) das regiões difundidas e o perfil de concentração de impurezas em função da profundidade. Foram desenvolvidas células solares com B, Ga, GaB e Al. Verificou-se que o B e GaB podem ser difundidos em temperatura de 970 °C e por 20 min para obtenção de emissores com valores de R_{\square} compatíveis com a produção de células solares metalizadas por serigrafia. O Ga e AlGa necessitam de altas temperaturas (maiores que 1100 °C) e tempos elevados para produzir perfis de dopantes compatíveis. O Al não produziu regiões p⁺ de baixa R_{\square} , mesmo com a difusão a 1100 °C. O uso de Ar para substituir o N₂ não acarretou em diminuição da resistência de folha. O GaB foi o único dopante analisado que permitiu a fabricação de células solares com eficiência máxima de 13,5 %, com difusão a 1020 °C por 20 min. O fator de forma foi o principal parâmetro que reduziu a eficiência dos dispositivos com GaB quando comparado ao valor obtido com B devido a menor resistência em paralelo. A célula solar n⁺np⁺ de 120 µm de maior eficiência produzida neste trabalho foi dopada com boro e atingiu a eficiência de 14,9 %, sendo maior que as anteriormente obtidas em trabalhos realizados no NT-Solar com lâminas finas.

Palavras-Chaves: célula solar; lâminas finas de silício, emissor p⁺, silício tipo n.

ABSTRACT

MACHADO, Taila Cristiane Policarpi Alves. Implementation of p⁺ Emitters with Different Dopants for Thin n⁺np⁺ Solar Cells. Porto Alegre (2018). Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The solar cells manufactured in n-type silicon, doped with phosphorus, do not present light induced degradation and they have the potential of achieving high efficiency due to the larger minority charge carrier lifetime. Besides, they are less susceptible to contamination by metal impurities. The aim of this work was to analyze different dopants to obtain the p⁺ region in n⁺np⁺ solar cells manufactured in Czochralski silicon wafers, solar grade, n-type, 120 μm thick. The acceptor impurities used were B, Al, Ga, GaB and AlGa, deposited by spin-on and diffused at high temperature. The temperature, time and gases used in the process of diffusion were ranged. The sheet resistances (R_{\square}) of the diffused regions and the impurity concentration profiles were measured. We concluded that the B and GaB can be diffused at 970° C for 20 min to obtain p⁺ emitters with values of R_{\square} suitable to the production of solar cells with screen-printed metal grid. The Ga and AlGa require high temperatures (greater than 1100° C) and long times to produce doping profiles compatible with the production of solar cells. The Al did not produce low sheet resistance regions, even at temperatures of 1100° C. The use of argon gas instead of the nitrogen did not lead to the decreasing of the sheet resistance. The GaB is the only one doping material analyzed that can be a viable replacement for the B in the production of p⁺ emitter in n-type solar cells. The GaB was the only one doping material analyzed that allowed the manufacture of solar cells with the maximum efficiency of 13.5%, with the diffusion performed at 1020° C for 20 min. The FF was the main parameter that reduced the efficiency of solar cells doped with GaB when compared to the boron doped cells due to a lower shunt resistance. The n⁺np⁺ solar cell, 120 μm thick, that achieved the highest efficiency was doped with boron and reached 14.9%, a value higher than the previously obtained in studies in the NT-Solar with thin silicon wafers.

Key-words: solar cell; thin silicon wafers; p⁺ emitter; n-type silicon.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Justificativa

A energia, seja qual for a sua fonte, é essencial para o desenvolvimento da humanidade. Percebe-se que economias com acesso a recursos energéticos de baixo custo e baixo impacto ambiental se destacam em um mundo global e competitivo, por proporcionar qualidade de vida aos cidadãos e maiores vantagens econômicas, visto que o desenvolvimento social e econômico é dependente de grandes quantidades de energia.

Segundo a International Technology Roadmap for Photovoltaics – ITRPV em 2015 o mercado sinalizava que combustíveis fósseis são fontes esgotáveis de energia, e agridem ao meio ambiente, trazendo desafio de buscar novas fontes de energia que atendam da melhor forma a população, mitigando impactos ambientais com maior eficiência energética (Tolmasquim e Gorini, 2007).

Sendo ecologicamente atrativa, a energia solar se mostra muito promissora. Do mercado atual de células solares, mais de 90% é devido aos dispositivos fabricados em lâminas de silício cristalino (ITRPV, 2015). Dados de 2012 indicam que 84 % da produção se devem à utilização do silício tipo p e apenas 4 % corresponde à utilização do silício monocristalino tipo n (Kopecek *et al.*, 2012). Isso mostra que a maioria destas células solares é fabricada em lâminas de silício tipo p, dopadas com boro, com estrutura n⁺pp⁺ e região p⁺ formada por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. A região n⁺, que forma a junção pn com o substrato tipo p, é denominada de emissor e a região p⁺, na face posterior, é denominada de região de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*) (Rehman e Lee, 2013).

No custo de produção, a lâmina de silício representa da ordem de 50 % do valor final da célula solar (ITRPV, 2015) (Goodrich *et al.*, 2013) e por esta razão vem sendo proposta a diminuição das espessuras atuais de 180-200 μm para 100-120 μm . Por exemplo, o *International Technology Roadmap for Photovoltaic* (ITRPV), edição de 2015 (ITRPV, 2015), prevê que para 2025 as lâminas de silício monocristalino deverão ter espessuras da ordem de 120 μm e que a espessura de 100 μm será o valor limite para a tecnologia de fabricação de células solares. Mas para serem usadas lâminas finas, a tecnologia atual com grossas camadas de Al (espessura maior que 10 μm) deverá ser modificada, pois a pasta de Al produz um abaulamento das lâminas no processo de queima das pastas e deste modo o uso de lâminas finas levaria a uma grande perda por quebra nos processos subsequentes (Guet *et al.*, 2013).

Mesmo sendo o mais usado na fabricação de células solares, o silício tipo p, dopado com boro é suscetível à degradação devido à interação entre os átomos de boro e de oxigênio, este último presente em lingotes de silício monocristalino Czochralski (Cz) ou multicristalino (Sopori *et al.*, 2012). Os dispositivos fabricados em lâminas de Si tipo n, dopadas com fósforo, além de não apresentarem tal degradação, têm potencial de obtenção de maior eficiência devido ao maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e por serem menos susceptíveis à contaminação por impurezas metálicas (Macdonald, 2004). Os dispositivos em silício tipo n podem ser classificados em quatro categorias: 1) células solares com emissor e região de campo retrodifusor (BSF- *back surface field*), com estrutura p^+nn^+ ou n^+np^+ ; 2) células com estrutura p^+n e região posterior passivada, (PERC - *passivated emitter rear contact*); 3) células com as regiões p^+ e n^+ e contatos metálicos somente na face posterior (IBC- *interdigitated back contact*); 4) células solares de heterojunção com fina camada intrínseca (HIT – *heterojunction with intrinsic thin layer*), com camadas de silício amorfo para formar a junção pn e passivar as superfícies (Rehman e Lee, 2013).

Com estruturas simples p^+nn^+ , somente uma empresa está produzindo células solares com eficiência da ordem de 19% (Song *et al.*, 2012). As regiões p^+ e n^+ são obtidas pela difusão de boro e fósforo, respectivamente. Estes últimos dispositivos têm a vantagem de usarem as mesmas linhas de processamento das fábricas atuais,

que produzem células n^+pp^+ , tendo um menor custo de produção (Rehman e Lee, 2013) quando comparados com as IBC e HIT.

O Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS vem desenvolvido células solares em lâminas finas de silício, destacando-se os trabalhos realizados por Osório (2012) com silício tipo p e Campos (2014) e Costa (2016) com silício tipo n. Por exemplo, Osório (2012) implantou os processos de afinamento, comparou células solares com e sem região posterior seletiva de BSF, fabricou dispositivos n^+pp^+ com silício obtido pelas técnicas Cz e FZ (*float zone*, fusão zonal flutuante) e analisou o uso de camadas de SiO_2 para reduzir a recombinação em superfície. Campos (2014) e Costa (2016) determinaram os parâmetros de processo que produziram superfícies texturadas de menor refletância bem como otimizaram o processo de queima das pastas de metalização, encontrando a temperatura que produzia as células solares de maior eficiência. Na dissertação de Costa (2015), pela primeira vez foram usadas lâminas de silício finas produzidas industrialmente, pela empresa Meyer-Burger, Suíça. Nesses trabalhos, para a produção das regiões n^+ e p^+ , sempre foram usados o $POCl_3$ e o PBF_{20} como dopantes. O primeiro é conduzido em forma de vapor para um forno com tubo de quartzo onde ocorre a difusão de fósforo. O PBF_{20} é um líquido contendo boro que é primeiramente depositado por *spin-on* sobre a superfície da lâmina e esta é introduzida em um forno para realização da difusão.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver células solares com estrutura n^+np^+ fabricadas sobre lâminas finas de silício Cz, grau solar, com 120 μm de espessura. A inovação no processo de fabricação estará no uso de diferentes dopantes tipo p^+ , tais como alumínio e gálio e combinações dos mesmos. Estes dopantes têm propriedades de difusão em silício e segregação para óxidos que poderiam produzir células solares mais eficientes que as dopadas com boro.

Foram realizados processos de difusão e medição de resistência de folha da região p^+ e obtenção de perfis de concentração de impurezas tipo p em função da

espessura bem como foram fabricadas e caracterizadas células solares com diferentes dopantes.

1.3. Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros do processo de difusão (tempo, temperatura e tipo de gás) que produzam regiões p^+ com resistência de folha entre 40 – 60 Ω/\square , que corresponde a uma concentração suficiente de dopante na superfície da lâmina para permitir um contato elétrico de baixa resistividade e uma profundidade adequada para formar a junção pn;
- Comparar diferentes temperaturas para queima das pastas de metalização em células solares n^+np^+ de 120 μm de espessura;
- Desenvolver e comparar células solares em lâminas finas de silício tipo n com regiões p^+ formadas com os dopantes boro, gálio, alumínio e gálio/boro.

2. CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO TIPO N

2.1. Breve histórico da evolução das células solares

A conversão fotovoltaica é a conversão direta da energia solar em energia elétrica, sem qualquer impacto ao meio ambiente (Rohatgi, 2003). O efeito fotovoltaico foi observado primeiramente em 1839 por Edmond Becquerel que percebeu que placas metálicas imersas num eletrólito e expostas à luz produziam uma pequena diferença de potencial (Wenham e Green, 1996). Os pesquisadores norte-americanos W. G. Adams e R. E. Day, em 1877, foram os primeiros a observar o efeito fotovoltaico em um dispositivo sólido de selênio, alcançando menos de 0,5% de eficiência de conversão de energia quando expostos à radiação solar.

Foi em 1953, nos Laboratórios Bell (Bell Labs), que se desenvolveram as primeiras células solares com eficiência maior que 1%. O químico Calvin Fuller desenvolveu um processo para difundir impurezas em cristais de silício, podendo controlar suas propriedades elétricas, sendo esse processo chamado de dopagem. Em conjunto com Gerald Pearson e Daryl Chapin, colegas no laboratório Bell, desenvolveram células solares com junção pn com eficiência de 4%. As primeiras células solares eram de silício tipo n e com a região p dopada com lítio. Este dopante p foi substituído por boro e as células atingiram eficiências de 6%. A primeira célula solar foi apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences* e os resultados obtidos foram submetidos para publicação no *Journal of Applied Physics* e foi depositada uma patente. Deste momento em diante, iniciou-se a aplicação de células solares. O primeiro uso foi fornecer energia elétrica para uma rede de telefonia em 1955. Porém logo foi observado que o elevado custo de fabricação não compensava certas utilizações e começou-se a empregar em lugares especiais. Daí por diante só foi utilizado no satélite lançado em 1958, onde se mostrou eficaz, sendo posteriormente usada pela NASA como fonte de energia de todos os satélites (Vallêra e Brito, 2005).

Em 1973 com a crise do petróleo, esse cenário começou a mudar. A fim de reduzir o custo das células solares, maiores investimentos em técnicas mais baratas foram realizados e começou-se a obter resultados na redução de custo da eletricidade solar de 80 U\$/Wp para cerca de 12 U\$/Wp em menos de uma década (Vallêra e Brito, 2005).

A partir do conhecimento de que uma produção em larga escala ajudaria a reduzir o custo, empresas principalmente na Alemanha, no Japão e nos Estados Unidos, começaram a produzir módulos fotovoltaicos. Entre as iniciativas de reduzir o custo da energia elétrica obtida a partir da solar, foi implantada a primeira central solar de grande envergadura (1 MWp) em 1982 na Califórnia. Outras iniciativas foram os programas de “telhados solares” na Alemanha (1990) e no Japão (1993) que estimularam os cidadãos a investir em sistemas fotovoltaicos.

Após meio século de estudos em células solares, muitas pesquisas foram feitas e diferentes cientistas contribuíram nesse estudo, até que se chegou a eficiência de 20% em células de silício monocristalino na Universidade de *New South Wales* (Green, 1989). Essa eficiência foi ultrapassada em 1998 com a eficiência recorde de 24,4% em silício monocristalino (Zhao *et al.*, 1998). Atualmente a célula solar mais eficiente com Si atingiu o valor de 26,7 % (Yoshikawa *et al.*, 2017), sendo que este dispositivo foi fabricado com silício tipo n, heteroestruturas e contatos elétricos somente na face posterior.

2.2. Células solares em substrato n: evolução e estruturas atuais

A tecnologia dominante na produção de células solares se baseia em lâminas de silício do tipo p, dopadas com boro. Porém, a utilização de substratos de silício do tipo n, dopados com fósforo encontra-se em crescimento (Rehman e Lee, 2013).

O silício tipo n possui menor sensibilidade à presença de metais de transição (Geerligset *al.*, 2012). Estas impurezas, tais com o ferro, titânio, etc, podem capturar os elétrons, portadores minoritários nas lâminas tipo p, muito mais eficazmente que as lacunas, que são os portadores minoritários nas lâminas tipo n, uma vez que

possuem estado de carga positivo. Além disso, as lâminas n não sofrem efeitos de degradação induzida por radiação solar, relacionado ao efeito de boro-oxigênio (*LID-light induced degradation*) (Song *et al.*, 2012) (Schmidt *et al.*, 2007), (Sopori *et al.* 2012). Esta degradação é devida à interação entre os átomos de oxigênio presentes nas lâminas de silício cristalino Cz ou multicristalino com os átomos de boro, sendo que a radiação solar transforma os defeitos boro-oxigênio em centros de recombinação efetivos. Por exemplo, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) pode decair em até 4% após 5 horas de exposição à radiação solar (Saitoh *et al.*, 2000). Estes defeitos não existem em lâminas tipo n, pois a interação fósforo-oxigênio não produz estes centros de recombinação ativados por radiação.

Outra vantagem na utilização do substrato tipo n é que sua estrutura é adequada para células bifaciais, dispositivos ativos em ambas as faces. Mas o uso do alumínio depositado por serigrafia nas células solares n^+pp^+ atuais impede a aplicação como dispositivo bifacial. Além disso, ao comparar lâminas p e n para células bifaciais, Moehlecke *et al.* (1995) demonstraram que as de tipo n permitiam a produção de células solares com maior bifacialidade, isto é, maior razão entre a corrente elétrica produzida com iluminação pela face posterior e pela face frontal.

Um comparativo entre aspectos positivos e negativos na utilização de silício tipo p e tipo n é apresentado no Quadro 2.1 apresentado por Garcia (2016) no desenvolvimento da sua tese de doutorado sobre células solares tipo n realizada no NT-Solar/PUCRS.

Segundo Rehman e Lee (2013), o material tipo n, para o processo de fabricação de células solares exige alguns cuidados maiores em relação ao substrato tipo p. A formação do emissor no caso de substratos tipo n tem de ser feita através de difusão de boro (ou outro dopante tipo p), que precisa ser realizada em temperaturas maiores que as da difusão de fósforo em substratos tipo p, aumentando o custo de produção e podendo produzir defeitos pelo processamento em alta temperatura.

Quadro 2.1. Aspectos positivos e negativos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n para a fabricação de células solares (Garcia, 2016).

	Silício Tipo P	Silício Tipo N
ASPECTOS POSITIVOS	<ul style="list-style-type: none"> - Maior uniformidade na resistividade ao longo dos lingotes de Si; - Necessidade de menores temperaturas para a difusão de fósforo; - Efeitos de <i>gettering</i> associados à formação do emissor; - Larga experiência obtida pela indústria de células solares. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários; - Menor sensibilidade à presença de impurezas; - Células solares não apresentam degradação por iluminação.
ASPECTOS NEGATIVOS	<ul style="list-style-type: none"> - As células solares são suscetíveis à efeitos de degradação que afetam as características elétricas. 	<ul style="list-style-type: none"> - A fabricação de células solares requer adaptações nos processos de fabricação e o aprimoramento das técnicas e materiais empregados.

Rehman e Lee (2013) fizeram uma discussão sobre as formas de passivar o emissor em células com substrato de base n, já que o método convencional de passivação de um emissor p⁺ por SiN_x mostrou-se menos eficaz. A utilização de SiN_x resulta na formação de cargas positivas na interface SiN_x/Si que leva a um aumento de recombinação superficial, pois estas cargas atraem os elétrons, portadores minoritários no emissor p⁺. Uma alternativa é a passivação com SiO₂ obtido por oxidação térmica, que em nível de laboratório é considerado adequado. Um filme que vem sendo estudado para passivar superfícies p⁺ é o Al₂O₃ obtido por deposição de camadas atômicas (ALD -*atomic layer deposition*) (Dingemans e Kessels, 2012), (Duttagupta *et al.*, 2013), (Pawlik *et al.*, 2014). Nesses filmes, há presença de cargas negativas que repelem os elétrons da região p⁺, reduzindo a recombinação em superfície.

Outro entrave para a produção de células solares com substrato tipo n é a variação de resistividade através do lingote devido à segregação do dopante (fósforo) durante o crescimento do cristal (possuindo R=0,35 de coeficiente de segregação). A variação de resistividade proporcionará células solares com diferentes correntes de curto-circuito, o que deverá ser considerado na seleção dos dispositivos para fabricação dos módulos fotovoltaicos, pois em geral as células são conectadas em série e a menor corrente de célula limitará a corrente do módulo.

Existem várias estruturas de células solares com eficiências que já foram implementadas com sucesso utilizando substrato tipo n. No trabalho de Rehman e Lee (2013) é apresentado um diagrama resumindo as possíveis estruturas de células solares (Figura 2.1). Estas estruturas de células podem ser classificadas de acordo com as técnicas utilizadas para o processamento, sendo elas: a de campo retrodifusor frontal (FSF - *front surface field*), com estrutura de emissor frontal (p^+nn^+), o qual possuem emissores dopados com boro e campo retrodifusor (BSF – *back surface field*) formado com fósforo; estruturas n^+np^+ ou p^+nn^+ com o emissor e BSF formado por processo de implantação iônica e a estrutura HIT (Rehman e Lee, 2013). Para estes autores, a IBC seria um tipo de célula FSF por conter geralmente uma região de FSF.

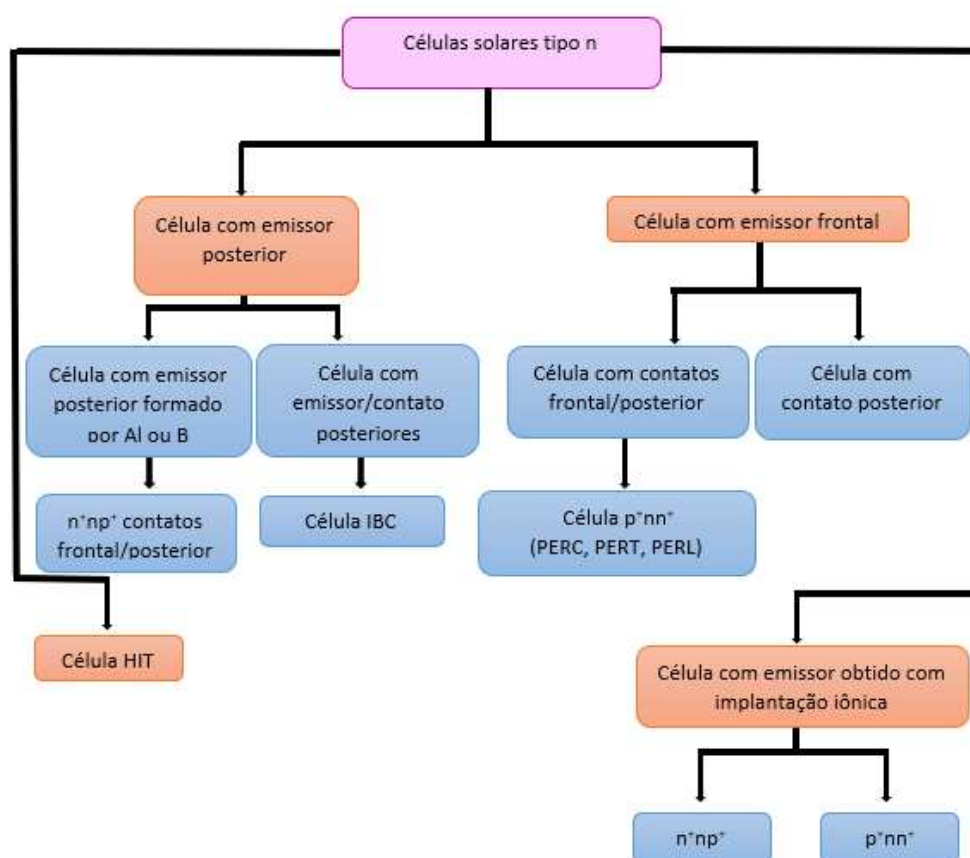


Figura 2.1. Diagrama das possíveis estruturas de células solares usando substrato de silício tipo n.

Adaptado de Rehman e Lee (2013).

Um das maneiras de fabricar células solares n^+np^+ é simplesmente usando a tecnologia atual das células n^+pp^+ baseada em difusão de fósforo na face frontal e

deposição de pasta de alumínio e difusão deste na face posterior. Schmiga e colaboradores (2009 e 2010), no Instituto Fraunhofer de Sistemas de Energia Solar (ISE) na Alemanha, fizeram vários estudos a fim de encontrar a melhor forma de passivar essa estrutura de célula e utilizando lâminas de silício FZ desenvolveram células de 19,8%. Para reduzir a recombinação na face posterior dessas células, foram pesquisadas duas formas de passivar a superfície, uma com a-Si/SiO_x (silício amorfo e óxido de silício) e outra Al₂O₃/SiO_x. Ao usar tais camadas de passivação foi relatado uma eficiência de célula de 20,1% enquanto que para Al₂O₃/SiO_x foi usado e de 19,5% para dispositivos com passivação com a-Si/SiO_x. Observaram também a melhoria na comparação de tensão de circuito aberto, isto é V_{oc}, de 25 – 30 mV para Al₂O₃/SiO_x e de 15 – 20 mV para a-Si/SiO_x) maior que a medida em células solares com emissor não passivado (Bock *et al.* 2008).

Em virtude desses benefícios e diferentes possibilidades ao se usar substrato de silício do tipo n para a fabricação de células solares, além de laboratórios, algumas empresas têm se interessado nesse tipo de produto e com isso novas estruturas de células começaram a aparecer no mercado fotovoltaico. Dentre essas características uma nova célula de alta eficiência está sendo produzida em larga escala pela empresa *Yingli Green Energy* em colaboração com o Centro de Pesquisas dos Países Baixos (ECN) e Sistemas Amtech. Essa célula foi denominada de PANDA e sua estrutura é p⁺nn⁺ (Song *et al.*, 2012), conforme mostra a Figura 2.2. Essa célula é bifacial, isso significa que a incidência da radiação solar pode ser aproveitada em ambas as faces, de modo que a luz refletida e dispersa pode entrar na célula a partir da face posterior, aumentando a potência produzida pela célula.

A célula PANDA fabricada em linha de produção atinge eficiências médias de 19%. Segundo Song *et al.* (2012), a meta da *Yingli* no futuro próximo é melhorar ainda mais a eficiência da célula PANDA, atingindo em média 20% na produção em massa, por meio da implantação de tecnologias de passivação e metalização avançadas.

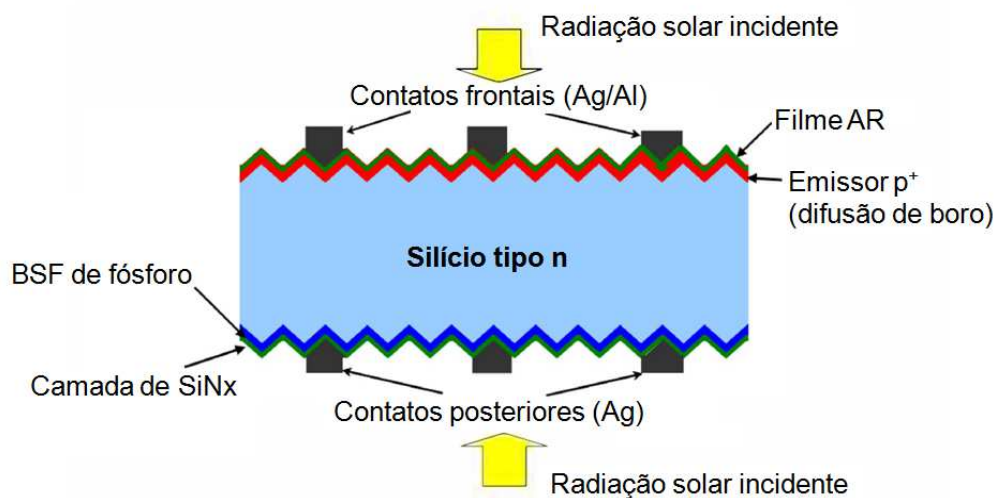


Figura 2.2. Esquema da célula solar PANDA da *Yingli Green Energy*.

Adaptado de Songet *et al.*(2012).

Consolidadas no mercado, as empresas que fogem à regra com produção de células solares tipo n são as empresas *SunPower* e a *Panasonic*, com as células IBCe HIT).

A empresa *SunPower* está comercializando células IBC com alta eficiência originalmente desenvolvidas por um grupo de pesquisa da Universidade de Stanford. (Songet *et al.*, 2012). A estrutura dessa célula está ilustrada na Figura 2.3. Nela, as difusões n^+ e p^+ juntamente com a malha metálica são produzidas na face posterior. Essa estrutura possui como principal característica os contatos posteriores formados por pontos, que reduzem as perdas de recombinação nos contatos, uma superfície frontal sem metalização que evita o sombreamento da face frontal exposta à radiação solar e uma metalização posterior que fornece alta reflexão e baixa resistência em série (Mulligan *et al.*, 2004). Nessa célula se exige alta qualidade do material e ótima passivação superficial, especialmente na superfície frontal. Para este fim é utilizado o SiO_2 que é um excelente material passivador. Essas células solares atingem a eficiência média de 23,6% em produção (Cousins *et al.*, 2010), mas seu elevado custo quando comparado com as células convencionais n^+pp^+ faz com que sua aplicação seja viável somente em situações de restrição de área para implantação do sistema fotovoltaico.

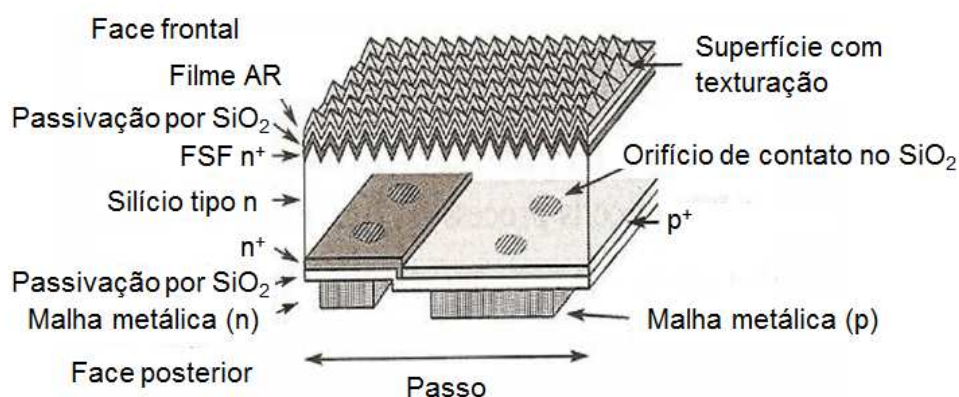


Figura 2.3. Esboço esquemático da célula solar IBC da SunPower.

Adaptado de Mulligan *et al.* (2004).

Em 1997, foi lançada pela empresa *Sanyo Electric Corporation* uma célula denominada de célula HIT do tipo n. Pode funcionar como uma célula bifacial, que possui maior aproveitamento da radiação solar já que consegue captá-la em ambas as faces (Song *et al.*, 2012). Essa célula está representada na Figura 2.4. Nessa célula o emissor e o campo retrodifusor são formados por silício amorfo tipo p e n, respectivamente, depositado em uma fina camada (Mishima *et al.*, 2011) (Rehman e Lee, 2013).

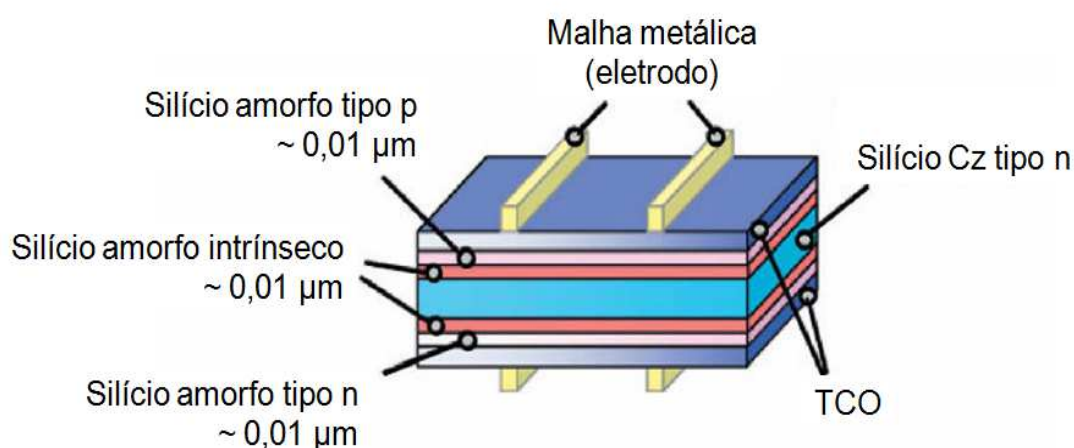


Figura 2.4. Esquema da célula solar HIT de Sanyo.

Adaptado de Mishima *et al.* (2011).

A empresa *Sanyo* conseguiu alcançar a eficiência de 23,7% com lâminas de 200 µm de espessura e de 22,8% com lâminas de 98 µm (Rehman e Lee, 2013).

Destaca-se, então, a alta eficiência com lâminas finas. Em células finas a potência de saída normalmente diminui quando a espessura das células é reduzida principalmente devido a uma redução da corrente elétrica por causa de uma menor absorção da radiação solar.

Tanto a célula IBC como a HIT são fabricadas com silício de alta qualidade e por isso apresentaram alto custo de produção. Outras células tipo n estão sendo estudadas em laboratórios a fim de obter boas eficiências e com menor custo.

A célula com emissor passivado e com difusão posterior localizada (PERL – *passivated emitter rear locally-diffused*), conforme mostra a Figura 2.5, vem sendo estudada e é uma estrutura de alta eficiência. As superfícies devem ter uma ótima passivação e com uma camada de Al_2O_3 foi alcançada uma eficiência de conversão de 23,2% (Benick *et al.*, 2008). Esta célula é fabricada com processos que necessitam vários passos térmicos de oxidação e de fotolitografia para definir as regiões p^+ e n^+ , não sendo viáveis para produção em larga escala.

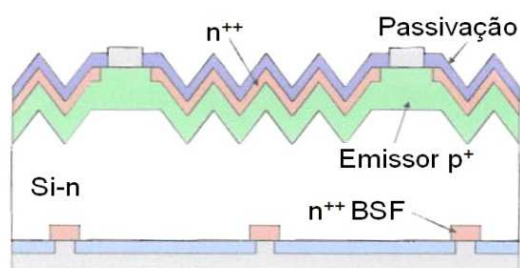


Figura 2.5. Estrutura da célula solar PERL de silício tipo n.

Adaptado de Benick *et al.*(2008).

Utilizando silício monocristalino Cz e FZ, outra célula que está sendo estudada é a célula de emissor passivado e com difusão posterior localizada (PERT – *passivated emitter rear totally-diffused*), que tem um processo complexo de fabricação como a PERL. A Figura 2.6 mostra a estrutura PERT, onde se observa que as regiões n^+ e p^+ são seletivas, isto é, as zonas contatadas com metal têm maior espessura que as zonas passivadas com óxido de silício com objetivo de reduzir a recombinação no dispositivo. Esta estrutura é menos dependente da qualidade da passivação da

superfície posterior quando comparada com a célula PERL, pois há uma região de BSF em toda face posterior. Zhao e colaboradores (2002) produziram células solares p^+nn^+ PERT com eficiência de 21,9 %.

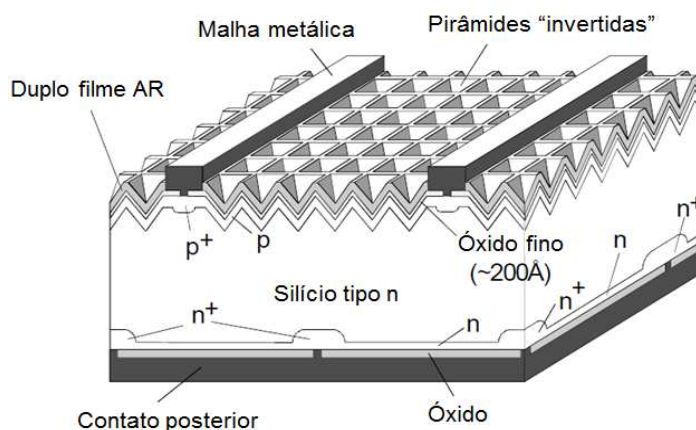


Figura 2.6. Célula PERT com emissor passivado.

Adaptado de Zhao *et al.* (2001).

2.3. Dopagem da região tipo p^+

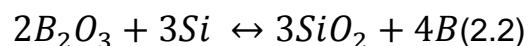
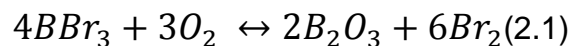
A junção pn é uma das etapas mais importantes na formação da célula solar, onde deve haver um contato entre uma região com excesso de lacunas e outra com excesso de elétrons. As lâminas já vêm dopadas com impurezas que, sendo de tipo n , têm excesso de elétrons. Para obter a junção pn , é necessário introduzir na lâmina uma concentração de átomos com falta de elétrons (denominado de átomos aceitadores), compensando o material e formando uma região p^+ . Essa é obtida pelo processo de difusão, que consiste em introduzir átomos de um elemento dopante na rede cristalina. Isso é realizado em fornos de difusão, variando-se a temperatura e tempo do processo para obter uma concentração de átomos em superfície e uma espessura de região, segundo o projeto da célula solar.

Inicialmente a região p^+ se dá pela difusão de um material que possua excesso de lacunas. Normalmente essa dopagem se dá com boro, porém novos estudos

apontam que se pode utilizar alumínio ou gálio que também possuem excesso de cargas positivas, mas com algumas particularidades descritas nesse tópico.

Quando a dopagem é realizada com boro, existem dois métodos mais utilizados. Um é o emprego do dopante BBr_3 e o outro é a partir de líquidos que contêm boro.

A difusão baseada em BBr_3 vem sendo utilizado na fabricação de células solares desde os anos 80. O processo de difusão de boro em substratos de silício ocorre de acordo com as reações químicas expressas nas Equações 2.1 a 2.2 (Kessler *et al.*, 2009). Durante a etapa da deposição, uma mistura de gases composta por N_2 , O_2 e vapor de BBr_3 , é injetada no tubo de quartzo do forno de difusão e uma reação do BBr_3 com o O_2 resulta na deposição de óxido bórico nas lâminas de silício. O B_2O_3 se deposita na superfície das lâminas de silício, e também nas paredes do tubo e demais componentes da câmara de difusão. A reação do óxido bórico com o silício produz dióxido de silício e átomos de boro.



Durante a difusão, pode ocorrer a formação de uma camada com elevada concentração de boro na superfície da lâmina que transforma esta superfície em um composto Si-B, denominado de BRL ou camada rica em boro (*boron rich layer*) (Kessler *et al.*, 2009). Esta camada de alta concentração de boro deve ser eliminada para reduzir a recombinação na superfície (Kessler *et al.*, 2009; Kessler *et al.*, 2010).

Em sua tese de doutorado, Garcia (2016) desenvolveu um processo de fabricação de células solares p^+nn^+ com a difusão baseada em BBr_3 . A difusão de boro foi realizada na temperatura de 1000 °C em um intervalo de tempo de 25 min seguidos de uma oxidação, no mesmo processo térmico, realizada na temperatura de 1000 °C em um intervalo de tempo de 10 min, com uma concentração de BBr_3 de

0,11% e a concentração de O₂ de 4%, chegando a um resultado de resistência de folha (R_{\square}) da região p⁺ da ordem de $(65 \pm 3) \Omega/\square$. Foi observado que as características elétricas das células fabricadas em silício grau solar tipo n são altamente afetadas pelo número de passos térmicos de alta temperatura, ocorrendo uma redução dos valores dos parâmetros elétricos.

Para utilizar esta fonte de dopante e evitar a introdução de átomos de boro em ambas as faces das lâminas de silício, necessita-se uma camada de SiO₂ previamente depositada em uma das faces. Quando se usa o crescimento térmico de SiO₂, este óxido cresce em ambas as faces e um ataque químico deve ser realizado para extrair o óxido de uma das faces, na qual se realizará a difusão de boro.

Uma alternativa para o BBr₃ é o uso de dopantes líquidos depositados por *spin-on* (Lee e Lee, 2004; Cecchini *et al.*, 2003; Zanesco^a e Moehlecke, 2012; Moehlecke e Zanesco, 2015).

Na dopagem por *spin-on* são depositadas gotas do dopante sobre uma das superfícies da lâmina com a impureza em alta concentração que se deseja difundir. Utilizando um *spinner*, o líquido é espalhado na superfície da lâmina e depois os solventes são secados em uma estufa. No processo básico, a difusão de boro é realizada em forno convencional de tubo de quartzo. A Figura 2.7 mostra um esquema das etapas do processo de *spin-on*.

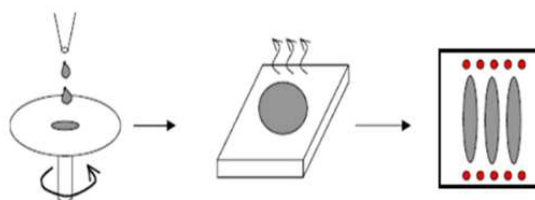


Figura 2.7. Etapas do processo de deposição de boro por *spin-on* (Costa, 2011).

Costa (2013) e Bruschi (2011) otimizaram a temperatura de difusão de boro em seu trabalho realizado no NT-Solar, chegando à conclusão que a espessura final do filme depende das características do dopante utilizado (viscosidade) e dos parâmetros determinados no processo de deposição (tempo e velocidade angular).

Algumas das vantagens observadas na difusão por *spin-on* é que nessa técnica se alcança uma maior uniformidade e maior controle da concentração na superfície e na profundidade da junção que será formada (Bruschi, 2010).

No trabalho “Desenvolvimento e comparação de células solares bifaciais industriais com deposição de dopante com boro por *spin-on*”, Rita da Costa fez análise da temperatura da difusão de boro (obtido a partir de PBF20), constatando que ao aumentar a temperatura, em ambas as faces da célula solar bifacial houve aumento da eficiência. Por exemplo, aumentando a temperatura de difusão de 970 °C para 1000°C, a eficiência média aumentou de 13,3% para 13,9% e de 12,4% para 13,0% quando a célula foi iluminada pela face com o emissor e pela face com BSF, respectivamente. Costa (2013) constatou que para melhor otimizar o processo, a temperatura de difusão de boro deve ser igual ou superior a 1000°C e que nessas condições a difusão de boro afeta um pouco o perfil de dopagem do fósforo. Em relação ao tempo, verificou um aumento da tensão de circuito aberto à medida que foi aumentando o tempo de difusão. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) aumentou em ambas as faces até o tempo de 20 minutos e começou a reduzir após 35 minutos. Consequentemente, a melhor eficiência foi obtida para o tempo de difusão de 20 minutos e temperatura de 1000 °C (Costa, 2013).

Em sua pesquisa de mestrado, Marcolino (2011) estudou a deposição de alumínio por serigrafia e a difusão em forno de esteira RTC (*Radiant Technology Corp*) para a formação do campo retrodifusor. A deposição do alumínio foi realizada no equipamento *screen-printer*, onde é utilizada uma máscara já previamente escolhida e depositada a pasta por serigrafia. Nesse tipo de processo alguns fatores devem ser considerados, como, temperatura de rampa de aquecimento e de resfriamento para o processo de queima/difusão, o tempo de processamento e a atmosfera durante a difusão.

O alumínio também pode ser depositado por *spin-on* utilizando líquidos contendo este material. Pereira (2007) desenvolveu um trabalho de avaliação deste tipo de líquido usando o Al 110 (Filmtronics) para a dopagem. Os resultados de análise de difusão foram motivo de uma patente depositada no Brasil (Zanesco *et al.*, 2012).

Lee e Lee (2004) apresentaram os resultados dos processos de difusão com alumínio/boro (Al/B120) e alumínio/gálio (Al/Ga130), ambos os dopantes da empresa Filmtronics, usando um forno de processamento térmico rápido (RTP, *rapid thermal processing*). Foram utilizadas lâminas de silício FZ de tipo n com espessura de 250 μm . A dopagem foi feita através de *spin-on* e cada lâmina recebeu a quantidade de 750 μl com uma rotação de 3000 rpm por um tempo de 15 s. Para a secagem do solvente, as lâminas passaram por uma estufa a 200 $^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Posteriormente as lâminas passaram pela etapa de difusão em forno RTP. A taxa de aquecimento e resfriamento foram fixadas em 100 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ e o N_2 foi utilizado como gás no ambiente. Os dopantes foram difundidos a temperaturas de 1000 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ por um tempo de 60 a 180 segundos. Em seguida foram extraídos os silicatos de boro com HF 50% por um tempo entre 20 e 30 minutos. A resistência de folha foi medida pelo equipamento quatro pontas. Os perfis de concentração de boro no silício foram medidas pela técnica ECV (*electrochemical capacitance-voltage*), isto é técnica de obtenção do perfil de dopantes pela medida de capacitância em função da tensão elétrica.

Lee e Lee (2004) obtiveram regiões p^+ bastante diferentes ao usar o Al/B 120 e o Al/Ga 130. Para o primeiro, conseguiram medir a resistência de folha em apenas em alguns pontos da lâmina, mas obtiveram valores próximos das regiões dopadas com boro, por exemplo, no intervalo de 10 Ω/\square a 60 Ω/\square , dependendo do tempo e temperatura do processamento. Por outro lado, a resistência de folha das regiões p^+ dopadas com Al/Ga130 foi muito baixa, entre 0,35 Ω/\square e 0,40 Ω/\square , independente da temperatura e do tempo de processamento. O motivo para este problema é justificado pela presença de alumínio nos dopantes misturados formando cristais na superfície, resultando em um distúrbio da medição. Também observaram que a concentração superficial de dopantes tipo p e a profundidade da junção dependeram fortemente das concentrações de dopante no líquido, dos tempos de processo e das temperaturas (Lee e Lee, 2004).

Lu e colaboradores (2015) demonstraram que o silício pode ser dopado localmente com alumínio para formar regiões de superfície p^+ localizadas por dopagem com radiação laser e usando como fonte de dopante uma camada de óxido

de alumínio anódico formada na superfície do silício. Depositaram uma camada de 600 nm de alumínio sobre uma amostra de silício com filme de SiN_x e a anodização foi realizada nas seguintes soluções: H_2SO_4 a 25 V, H_2SO_4 e H_3BO_3 a 25 V e H_2SO_4 e H_3PO_4 a 37 V. Sobre amostras de referência, depositaram por *spin-on* o líquido dopante com boro PBF1 (Filmtronics). Regiões de 2 cm x 2 cm foram processadas com um feixe laser no comprimento de onda 532 nm e potência de 15 W, que se deslocava sobre as amostras na velocidade de 500 mm/s. A energia térmica no silício e o comprimento de onda do laser determinam a profundidade de penetração do laser na lâmina de silício. A região atingida pelo raio laser começou a fundir a 1414 °C e quando a energia foi dissipada iniciou a recristalização. Esse processo se complica pela existência de gradientes de temperatura que sensivelmente dependem do perfil de energia do laser e das diferenças na segregação das impurezas introduzidas no silício (Lu *et al.*, 2015).

Foram obtidas regiões p^+ de 10 μm de espessura, com uma concentração de alumínio que excedeu 10^{20} cm^{-3} para os primeiros 6-7 μm , concentração muito maior que a observada para a difusão com o dopante PBF1 usado como fonte de impureza. Essa maior concentração de dopantes p na região com Al ocorre porque este elemento difunde três vezes mais rápido que o boro no silício fundido. Essa elevada profundidade da região p^+ obtida com alumínio pode ser utilizada na produção de emissores ou regiões seletivas (Lu *et al.*, 2015).

O gálio vem sendo sugerido para a substituição do boro na produção dos lingotes de silício monocristalino porque foi constatado que o silício dopado com o gálio não apresenta a degradação por LID (Saitoh *et al.*, 1999). Lingotes de silício dopados com gálio têm apresentado altos tempos de vida dos portadores de carga minoritários (Ciszek *et al.*, 1998). Contudo, o gálio tem um coeficiente de segregação baixo e isto produz uma variação significativa na concentração de dopante ao longo de um lingote de silício (Saitoh *et al.*, 1999).

Embora o gálio tenha sido estudado como substituto do boro na produção de lingotes de silício tipo p, poucos estudos foram realizados no uso do gálio para a dopagem de regiões p^+ . O gálio tem um coeficiente de difusão maior que o boro, o

que permite a obtenção de regiões p^+ a menores temperaturas de difusão. A diminuição de temperatura é importante quando lâminas de silício de menor qualidade (silício grau solar) são usadas, pois estas são suscetíveis a diminuição do tempo de vida dos portadores minoritários em processos de alta temperatura.

Allen *et al.* (2015) usaram o Ga_2O_3 como fonte de gálio para a formação da região p^+ localizada de células n^+pp^+ . O óxido de gálio foi obtido por deposição em camadas atômicas (ALD, *atomic layer deposition*) e por radiação laser na face posterior produzidas regiões de BSF com resistência de folha de $160 \Omega/\square$. Nas áreas entre os pontos de difusão, o Ga_2O_3 permaneceu e atuou como filme passivador de superfície. Foram fabricadas células solares de 4 cm^2 que atingiram a eficiência de 19,2 %, usando silício monocristalino FZ.

2.4. Comparação das propriedades dos elementos boro, gálio e alumínio em relação aos processos de difusão e segregação

A profundidade de junção é a profundidade em que a concentração do perfil de impureza é igual a concentração de impurezas da lâmina (da base). A Figura 2.8 apresenta o perfil de impurezas $C(x)$, que varia com a profundidade no silício (x). A concentração de base C_B é mostrada a um nível constante e a profundidade de junção é a profundidade em que $C(x) = C_B$ (Jones, 2008).

Impurezas tais como boro ou gálio podem ser inseridas nos materiais a fim de modificar as propriedades desse material, ou seja, são utilizadas como dopantes. Os átomos de impureza podem ocupar posições substitucionais ou intersticiais na rede cristalina de Si, sendo que o boro ocupa posições de substituição, onde os átomos dopantes podem contribuir com lacunas. Quando essas impurezas são introduzidas na estrutura cristalina do silício o processo é conhecido como difusão. Isso ocorre em alta temperatura (Jones, 2008).

Para que ocorra a difusão de uma impureza no silício, a impureza deve mover-se em torno de átomos de silício ou deslocar átomos de silício. Quando a difusão é intersticial, o átomo difusor salta de uma posição intersticial para outra posição

intersticial, com baixa energia. Quando a difusão ocorre com átomos substitucionais requerem a presença de uma vacância, para difundir e romper ligações (Jones, 2008).

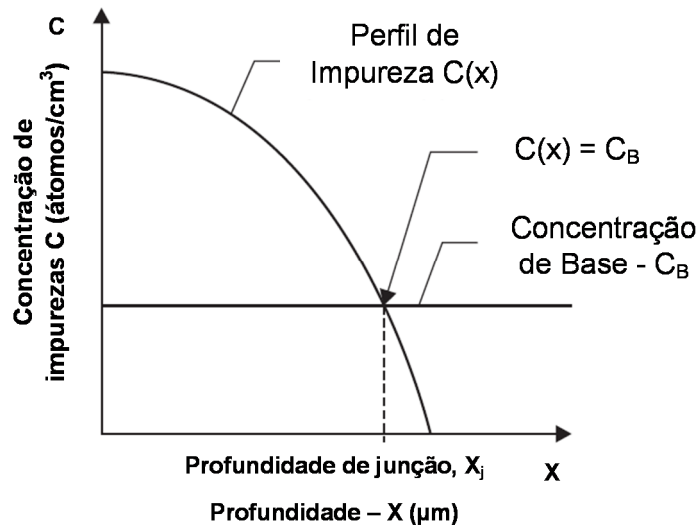


Figura 2.8. Perfil de impurezas, concentração de base (C_B) e profundidade de junção (X_j).
Adaptado de Jones(2008).

Pode-se caracterizar o processo de difusão por: uma barreira com energia de ativação E_a , onde essa energia é a energia requerida para saltar de uma posição para a próxima posição na rede e por um coeficiente de difusão ou difusividade (D), sendo relacionados na seguinte equação:

$$D = D_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.3)$$

onde D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (cm^2/s), E_a é a energia de ativação (em eV), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

O Quadro 2.2 resume os valores de D_0 e E_a para os dopantes tipo p em silício e a Figura 2.9 apresenta o comportamento da difusividade em relação à temperatura. O coeficiente de difusão (ou difusividade), a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, é de $1,5 \times 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$, $4,6 \times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$ e de $2,6 \times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$ para o alumínio, gálio e boro, respectivamente. Por esta

razão, seriam necessários menores tempos de processamento para obtenção de regiões p⁺ com a mesma espessura utilizando Al e Ga em vez de B (Jaeger, 2002).

Quadro 2.2. Difusividade e energia de ativação de impurezas tipo p em silício (Jaeger, 2002).

Impureza	D ₀ (cm ² /s)	E _a (eV)
Al	8,0	3,47
B	10,5	3,69
Ga	3,6	3,51

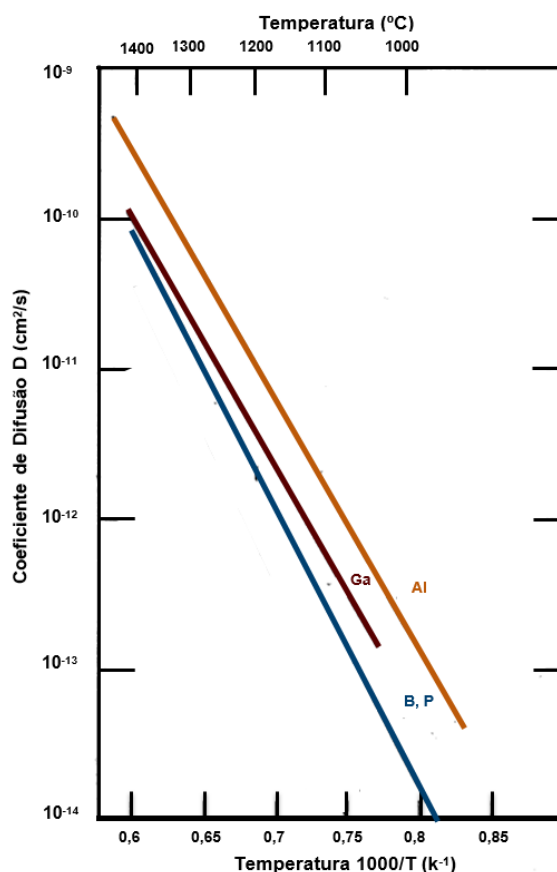


Figura 2.9. Difusividade de diferentes dopantes em silício em relação à temperatura.

Adaptado de Jaeger *et al.* (2002).

A solubilidade também é um importante elemento para a difusão. A concentração máxima que um dopante consegue ao se dissolver em silício sem formar uma fase separada é denominada de solubilidade sólida, sendo de elevada importância a concentração de portadores de carga. A solubilidade sólida é

denominada como a concentração máxima com que um dopante pode ser dissolvido em silício sem formar uma nova fase (Plummer *et al.*, 2001). Dos típicos dopantes aceitadores, o boro é o elemento com maior solubilidade sólida, seguido de gálio e alumínio. Por exemplo, na temperatura de 1000 °C, a solubilidade limite do boro atinge valores da ordem de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o gálio de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e o alumínio de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A Figura 2.10 apresenta a solubilidade sólida de diversos dopantes em silício em função da temperatura.

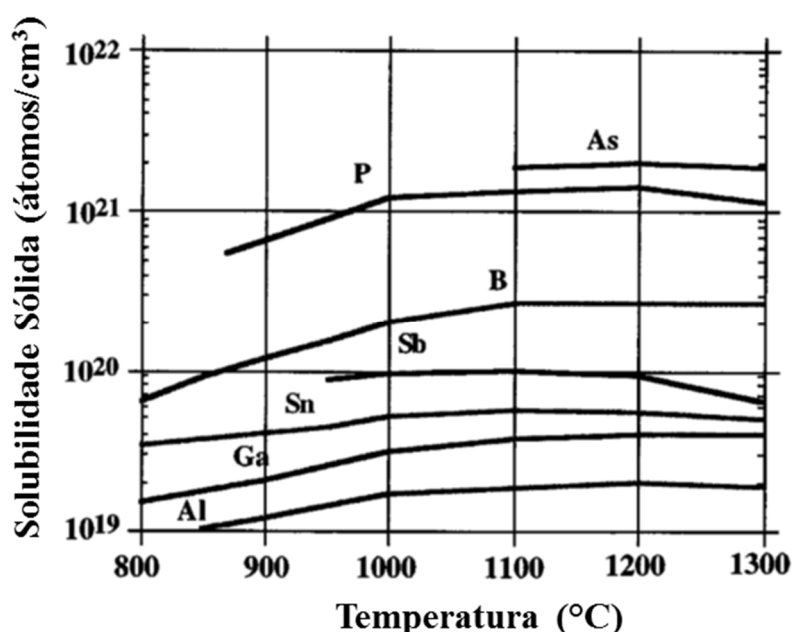
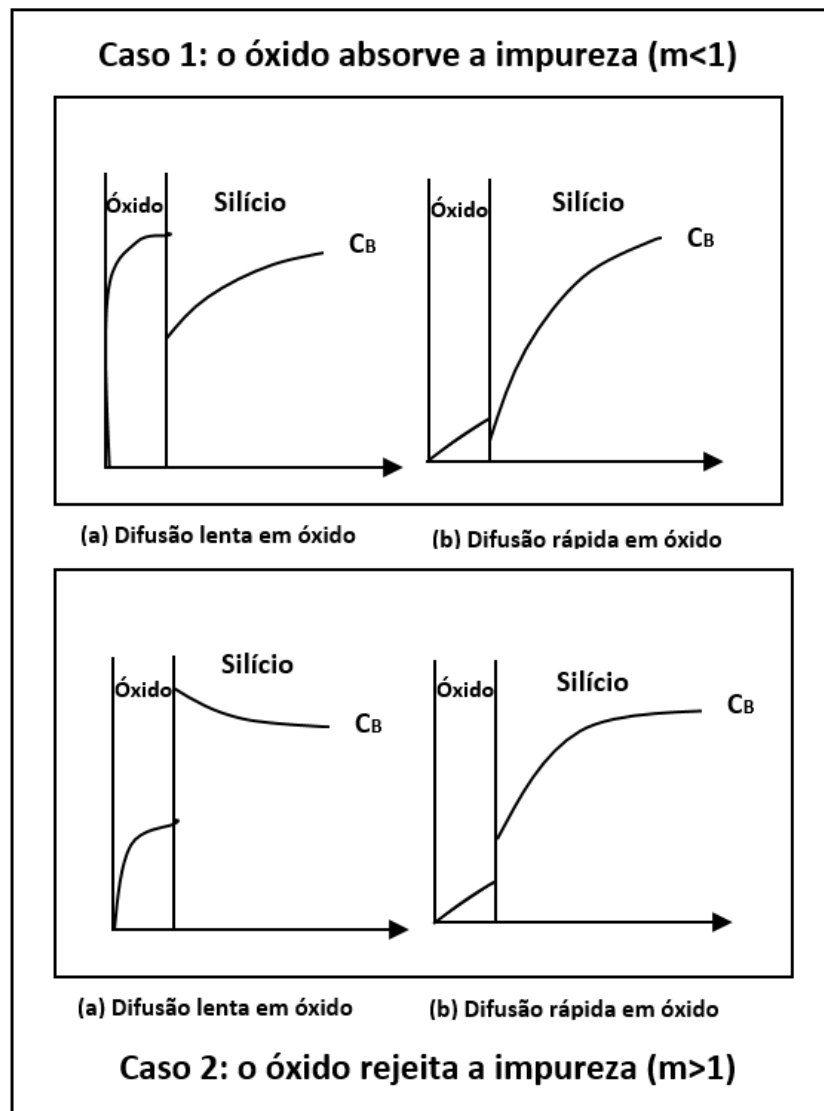


Figura 2.10. Solubilidade sólida de diferentes dopantes em silício em função da temperatura.

Adaptado de Plummer *et al.* (2001).

Além destes fatores, o coeficiente de segregação (m) é um importante parâmetro na análise dos dopantes. Durante o processo de oxidação para obtenção de camadas de SiO_2 , o dopante previamente depositado no silício poderá segregar para a camada de SiO_2 ou ser rejeitado por esta camada. Assim, o coeficiente de segregação é definido como a razão entre a solubilidade de átomos da impureza no silício pela solubilidade dos átomos na camada de SiO_2 (Grove *et al.*, 1964). Essa segregação afeta a distribuição da impureza no sólido, uma vez que a quantidade de impurezas contida no sólido após a oxidação poderá ser menor do que antes da oxidação. As considerações mencionadas são ilustradas na

Figura 2.11 onde apresenta a distribuição de impurezas no silício e na camada de óxido após a oxidação para quatro casos de coeficiente de segregação (Grove *et al.*, 1964). No primeiro caso (Caso1) o, o coeficiente de segregação é $m < 1$, ou seja, a impureza segrega do silício para o óxido, reduzindo a concentração da impureza no silício. Se a difusão da impureza for rápida no óxido, a redução na concentração da impureza no silício será ainda maior. No segundo caso (Caso 2 na Figura 2.11), o coeficiente de segregação é $m > 1$, ou seja, o óxido rejeita a impureza durante o processo de crescimento térmico do óxido de silício. Quando a difusão através da camada de óxido é relativamente lenta, a oxidação resultará em uma acumulação da impureza dentro do silício. Quando a difusão através do óxido é muito rápida, a



impureza pode escapar do sólido para o ambiente de processamento, resultando em redução da concentração de impurezas no silício (Grove *et al.*, 1964).

Figura 2.11. Ilustração esquemática do processo de redistribuição de impurezas em silício oxidado. Adaptado de Grove *et al.* (1964).

No caso do boro, ele segrega do silício para o óxido, sendo o $m < 1$, da ordem de 0,1 a 0,3. O Al também apresenta coeficiente de segregação menor que a unidade, sendo três ordens de magnitude abaixo do boro, ou seja, $m \sim 0,0001$ (Galvagno *et al.*, 1993; La Ferla *et al.*, 1996). Por exemplo, para o caso de regiões dopadas com Al por implantação iônica, observou-se que de 40 % a 60 % dos átomos implantados segregaram para a camada de SiO_2 no processo térmico de oxidação úmida a 920°C (10 min a 180 min) (Iacona *et al.*, 2000). Para o caso do Ga, $m > 1$, da ordem de 20. Porém, o coeficiente de difusão do gálio no SiO_2 é elevado e pode produzir uma redução da concentração de portadores p em superfície após um processo de oxidação (Grove *et al.*, 1964^a; Grove *et al.*, 1964^b).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Características da lâmina de silício e processo de preparação das amostras

As lâminas utilizadas neste trabalho foram de silício monocristalino tipo n grau solar, crescido pela técnica Cz, tipo n, dopadas com fósforo, com resistividade de $1 \Omega \cdot \text{cm} - 20 \Omega \cdot \text{cm}$, orientação dos planos cristalográficos $\{100\}$, com 100 mm de diâmetro e 200 μm de espessura. Para se obter lâminas de espessura 120 μm , inicialmente elas passaram por uma etapa de afinamento em uma solução de KOH. O processo de afinamento executado tem como base o ataque químico composto por hidróxido de potássio e água deionizada ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$) e foi desenvolvido por Osório *et al.* (2012) e controlou-se tempo de processo para ajustar a espessura final. As lâminas de Si utilizadas nesse trabalho possuem espessura de 120 μm com uma variação de $\pm 10 \mu\text{m}$.

3.2. Metodologia do processo de otimização da difusão dos dopantes p⁺

Na Figura 3.1 mostra um fluxograma das etapas do processo de otimização da difusão dos dopantes p⁺ utilizado para avaliar os diferentes dopantes tipo p. O processo se inicia com o ataque anisotrópico para a texturação da superfície, objetivando a diminuição da refletância da lâmina, seguido de uma limpeza RCA para a retirada de contaminantes. Nesse momento a lâmina está preparada para receber o dopante p⁺ que é realizado por *spin-on*. A Figura 3.2 representa a deposição do dopante, a evaporação do solvente na estufa e a difusão em forno de quartzo.

A lâmina é fixada a vácuo em um suporte e é depositado o dopante líquido sobre ela, sob uma rotação a superfície da lâmina fica homogênea e em seguida é levada a uma estufa para a evaporação do solvente. Após a secagem, as lâminas são levadas a um forno de quartzo programado para a difusão dos dopantes, seguido por um crescimento de óxido. Após a difusão as lâminas sofrem ataque de óxido e então é caracterizada por medida de resistência de folha e perfil de dopagem.

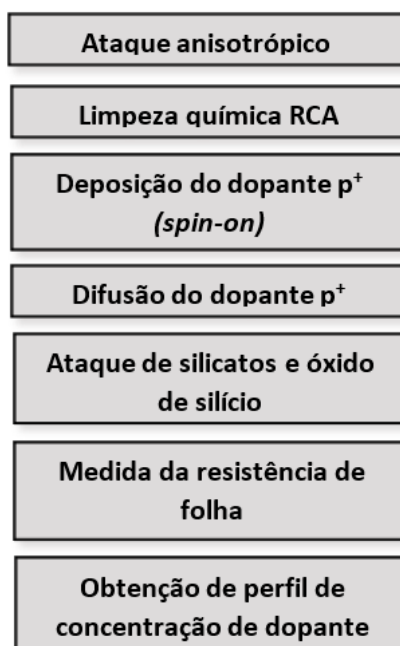


Figura 3.1. Esquema representativo do processo de otimização do dopante p⁺ em lâminas de silício para a fabricação de células solares.

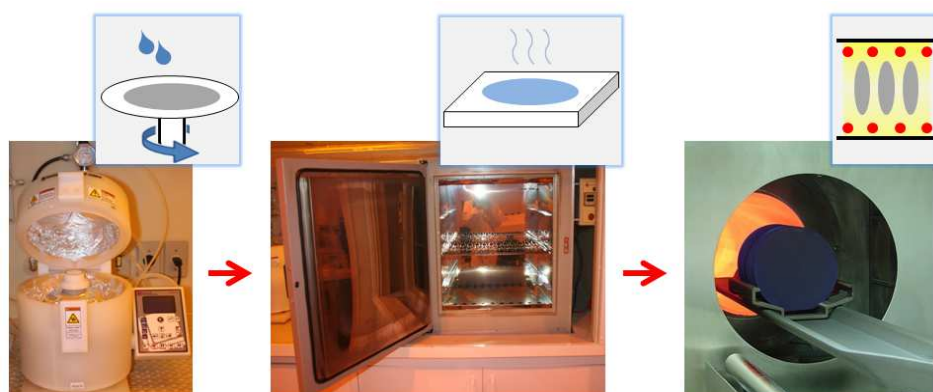


Figura 3.2. Processo de deposição do dopante por *spin-on* (a), evaporação dos solventes (b) e difusão (c).

Os dopantes líquidos utilizados foram fornecidos pela Filmtronics, sendo: boro, PBF 20, gálio, Ga252; gálio/boro, GaB 260 (2% de Ga e 7% de B na composição), alumínio, Al110 e alumínio/gálio, AlGa 130 (1,3% de Al e 1,3% de Ga na composição). A temperatura ótima para difusão de boro é de 970 °C a fim de obter uma região p⁺ com resistência de folha da ordem 50 – 60 Ω/□ (Zanesco e Moehlecke, 2012^a). Variaram-se a temperatura e o tempo de difusão para os outros dopantes a fim de

obter uma região p^+ com resistência de folha neste intervalo. Foram realizados processos com nitrogênio e combinação de nitrogênio e oxigênio. Também se testou a substituição de nitrogênio por argônio como gás transportador (*carrier*, responsável pela troca de gases no tubo de quartzo) nas difusões de Ga, GaB, Al e AlGa por recomendação do fabricante Filmtronics. Na maioria dos processos, após a difusão, realizou-se uma oxidação para obtenção de uma camada de SiO_2 que posteriormente foi usada para evitar a difusão de fósforo em uma das faces (Zanesco e Moehlecke, 2012^b). As temperaturas (T_D) testadas foram: 970 °C (Al, B, Ga e GaB), 1020 °C (Al, Ga e GaB), 1050 °C (Al, AlGa, Ga) e 1100 °C (Al, AlGa e Ga). Os tempos (t_D) variaram de 20 min a 120 min.

Para medir a resistência de folha foi utilizada a técnica das quatro pontas. A resistência de folha foi medida em 13 regiões distribuídas sobre a superfície da lâmina. O desvio padrão da R na lâmina de silício caracteriza a uniformidade da difusão. Valores baixos de resistência de folha representam regiões muito dopadas e vice-versa. Esta técnica está descrita na seção 3.4.1.

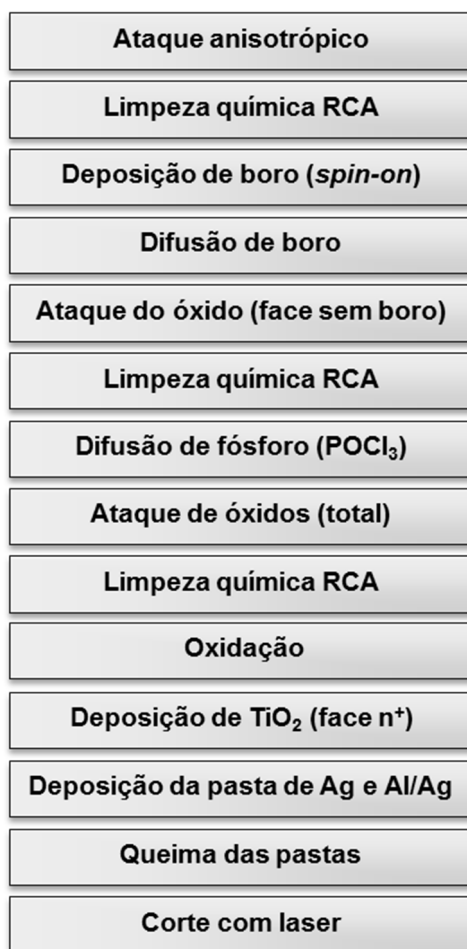
A técnica utilizada para determinar o perfil de dopagem ou perfil de impurezas foi a técnica ECV (Peiner *et al.*, 1995). É um método destrutivo de amostra, que consiste em atacar a superfície por meio de uma solução de bifluoreto de amônia e a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada determina-se a concentração de dopante em função da profundidade na amostra (CVP21, 2011). Esta técnica está descrita na seção 3.4.2.

3.3. Processo de fabricação das células solares

A metodologia do processo de fabricação de células solares com estrutura n^+np^+ com espessura de 120 μm , grau solar, Cz está representada na Figura 3.3 e se resume em: ataque anisotrópico; limpeza química RCA (*Radio Corporation of America*); deposição de boro (*spin-on*); difusão de boro; ataque de óxido (face sem boro); limpeza química RCA; difusão de fósforo (POCl_3); ataque de óxidos (total); limpeza RCA; oxidação; deposição de TiO_2 (face n^+); deposição de pasta Ag e Al;

queima de pastas e corte a laser. Estas etapas serão explicadas nas subseções seguintes.

Figura 3.3. Esquema representativo do processo de fabricação de células solares n⁺np⁺.



3.3.1 Texturação das superfícies

A etapa de texturação é realizada logo após o afinamento. Utiliza-se uma solução de KOH e álcool isopropílico e água deionizada que é responsável pela retirada de alguns μm da lâmina na direção $\langle 100 \rangle$, expondo as superfícies (111) e formando micro pirâmides, que são mostradas na Figura 3.4, a e b. Essas micro pirâmides são produzidas para diminuir a refletância, conforme ilustrado na Figura 3.4.c.

3.3.2. Etapa de Limpeza

Antes da limpeza RCA, as lâminas passam por um ataque de óxido com HF diluído, buscando o eliminar o óxido contaminado na superfície. A limpeza RCA é realizada conforme mostra a Figura 3.5, sendo feita com o objetivo de eliminar contaminantes que possam afetar a qualidade do dispositivo. Após a limpeza RCA, as lâminas passam por um ataque de óxido com HF diluído, buscando eliminar contaminantes que ficaram no óxido.

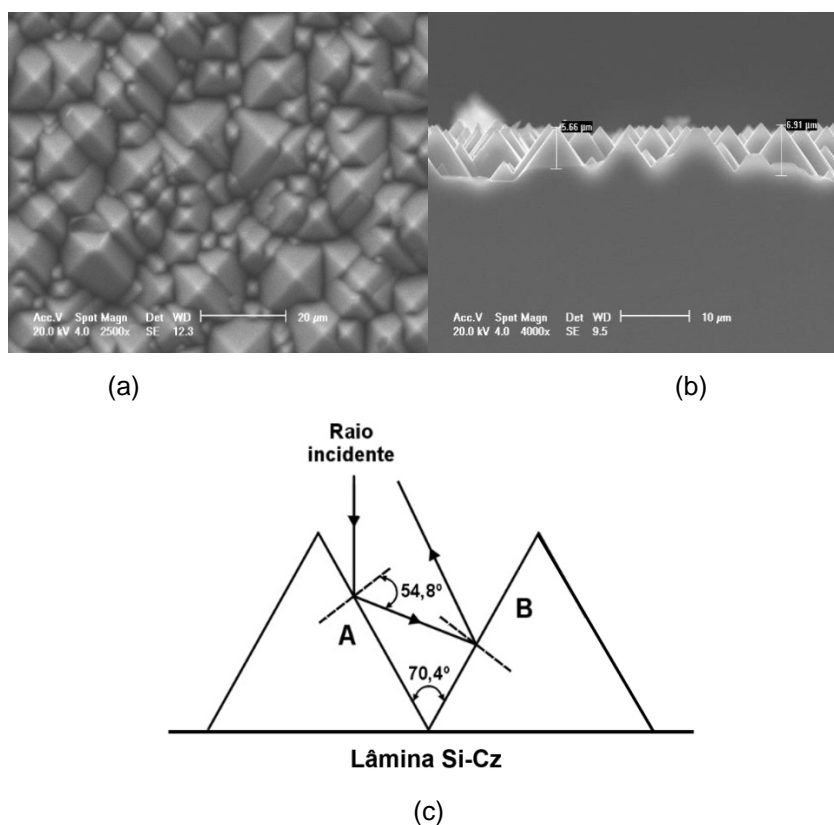


Figura 3.4.(a) Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura;(b) Perfil das micropirâmides na lâmina de silício.(c)Esquema da reflexão da radiação solar normal em uma superfície texturada mostrando os planos (111). Adaptado de Ly (2011).

3.3.3. Difusão dos dopantes p e n

Com o objetivo de formar a junção pn, foi depositado na face posterior o boro, gálio ou alumínio (líquidos) que atuam como dopantes, formando uma região p⁺ que

por sua vez, compensa a dopagem tipo n existente na lâmina. Esta região p^+ é denominada de emissor quando produzida em lâminas tipo n. Um líquido contendo o dopante foi depositado por *spin-on* no equipamento *spinner*, conforme mostra a Figura 3.6. Sobre a lâmina, mantida na plataforma por vácuo, foi colocada uma pequena quantidade de líquido e a plataforma é colocada em rotação a 1000 – 2000 rpm, espalhando o líquido sobre a lâmina. Esta é colocada em uma estufa a 200 °C, onde os solventes (geralmente etanol) são evaporados. Após a evaporação dos solventes, as lâminas foram introduzidas em um forno de tubo de quartzo (forno Bruce) como o mostrado na Figura 3.7 para o processo térmico de difusão do dopante. Após a difusão do dopante tipo p, o óxido formado na face sem dopante foi extraído em solução com HF e novamente se realiza uma limpeza RCA 2.



Figura 3.5. Limpeza RCA no laboratório do NT-Solar.



Figura 3.6. *Spinner* para deposição do dopante em forma líquida.

Novamente as lâminas passaram por um ataque de óxido e limpeza RCA. Posteriormente as lâminas foram introduzidas em forno de tubo de quartzo para a difusão de fósforo, usando POCl_3 como fonte, processo realizado a $845\text{ }^\circ\text{C}$ (Zanesco e Moehlecke, 2012^a). Nesta etapa, forma-se a região n^+ da célula solar n^+np^+ . Esse processo também foi realizado no forno *Bruce*, porém, em câmara de quartzo específico. Durante o processo de difusão de fósforo, ocorreu a formação de uma camada de silicato de fósforo, que precisou ser removida por meio de ataque químico em HF.



Figura 3.7. Forno de difusão do laboratório do NT-Solar.

3.3.4 Passivação de superfícies

Depois da extração dos óxidos e silicatos de boro/gálio/alumínio e fósforo em solução baseada em HF e posterior limpeza com a solução RCA2, as lâminas de Si foram introduzidas em forno de tubo de quartzo para crescimento térmico de óxido de silício a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Zanesco e Moehlecke, 2015) com o objetivo de reduzir a recombinação nas superfícies da lâmina (passivação de superfícies). Este processo é realizado em forno com tubo de quartzo marca *Tystar*.

3.3.5 Deposição de filme antirreflexo

No próximo processo, foi depositado na face frontal da lâmina (onde foi depositado o fósforo) o filme antirreflexo (AR) de TiO_2 por evaporação em alto vácuo

com feixe de elétrons. A Figura 3.8 mostra as lâminas sendo colocadas na câmara para deposição do filme antirreflexo.



Figura 3.8. Deposição do filme antirreflexo no laboratório do NT-Solar.

3.3.6 Metalização por serigrafia

A deposição da malha para a formação do contato elétrico foi feita com a pasta de Ag/Al na face posterior (dopada com boro ou outro dopante tipo p) e Ag na face frontal (tipo n). É realizada no equipamento *screen-printer*, onde é utilizada uma máscara já previamente escolhida. Foi depositada a pasta por serigrafia, onde posteriormente foi secada no forno de esteira RTC. Nessa técnica a lâmina é fixada em um porta-amostra por um sistema de vácuo, onde a amostra fica sob a máscara e um rodo move a pasta de Ag/Al ou Ag sobre a tela, depositando a pasta através das regiões permeáveis da tela. A Figura 3.9 mostra um esquema do processo de deposição das pastas por serigrafia e a Figura 3.10 apresenta uma célula solar metalizada.

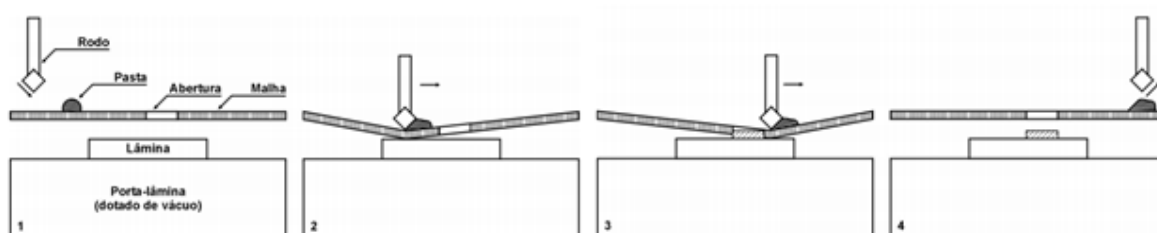


Figura 3.9. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício (Mallmann, 2006).

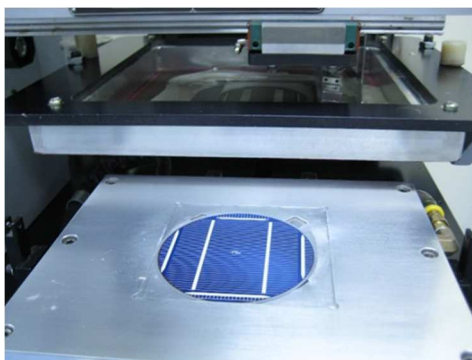


Figura 3.10. Malha metálica depositada por serigrafia com pasta de Ag na face frontal da lâmina de Si.

Após a deposição do alumínio, a pasta passou pelo processo de secagem a temperatura de 150°C e foi queimada com temperaturas entre 800°C e 950°C, onde então interagiu com o silício. Nessa etapa do processo utilizou-se um forno de esteira que está representado na Figura 3.11. O processo de queima das pastas metálicas deve ser otimizado segundo a estrutura da célula solar, a espessura, o tipo de filme antirreflexo, etc. Neste trabalho foi variada a temperatura de queima no intervalo de 840 °C a 890 °C. O intervalo de temperaturas foi escolhido tendo em vista trabalhos anteriores realizados no NT-Solar/PUCRS com lâminas de 140 µm de espessura (Osório, 2012; Campos, 2014; Costa, 2015).

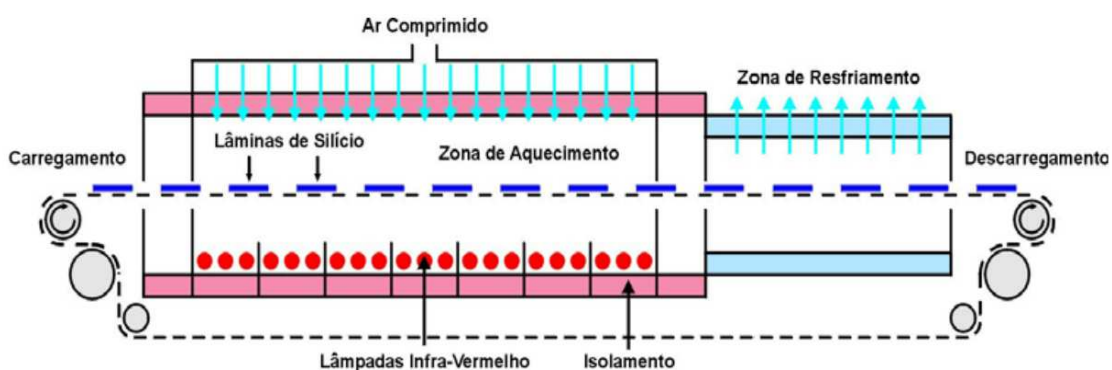


Figura 3.11. Esquema de forno de queima de pastas depositadas por serigrafia no NT-Solar (Mallmann, 2006).

Sobre a região frontal da célula solar foi utilizada a pasta PV17A, de Ag, fornecida pela DuPont. Na face posterior, dopada com diferentes impurezas tipo p, foi usada a pasta de Al/Ag PV3N1, também da DuPont.

3.3.7 Isolamento das bordas

Como o fósforo pode entrar nas laterais das lâminas e gerar problemas de curto-circuito, as bordas são cortadas com um equipamento de corte laser. As células solares têm formato pseudo-quadrado, com arestas de 80 mm e área de 61,58 cm². A Figura 3.12 apresenta a estrutura da célula solar obtida ao final do processamento.

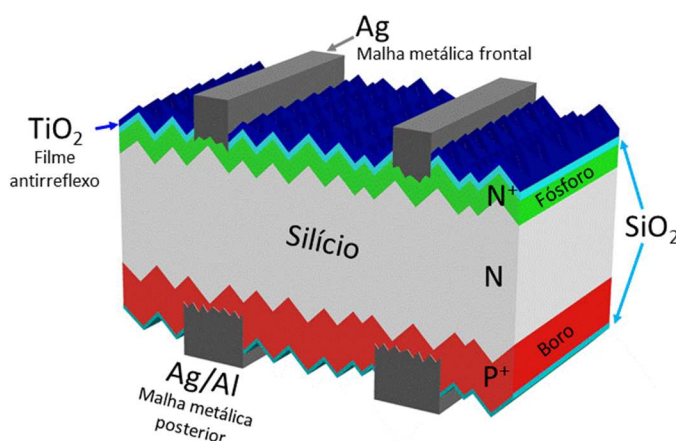


Figura 3.12. Estrutura da célula solar n⁺np⁺, destacando as regiões n⁺ e p⁺, filmes de SiO₂ e TiO₂ e contatos metálicos. A região em vermelho será obtida com diferentes dopantes tipo p.

3.4. Técnicas de Caracterização

A seguir serão descritas as técnicas utilizadas para caracterizar a dopagem das regiões p⁺ (resistência de folha e perfil de concentração de impurezas) e as células solares (características elétricas e resposta espectral).

3.4.1 Medição da resistência de folha

A propriedade utilizada na caracterização de regiões dopadas de materiais semicondutores é a resistência de folha (R_s), sendo que está relacionada com o nível

de dopagem (concentração de impurezas) e a espessura da região dopada, conforme mostra a Equação 3.1:

$$R_{\square} = \frac{\bar{\rho}}{x_j} = \left[\int_0^{x_j} q\mu N(x) dx \right]^{-1} \quad (3.1)$$

onde ρ é a resistividade, x_j é a profundidade da junção pn, q é a carga do elétron, μ a é mobilidade do portador de carga, N é a concentração de impurezas e x é a profundidade.

Para medir a resistência de folha foi utilizada a técnica das quatro pontas (*four point probe*). Esse equipamento funciona de forma que as quatro pontas condutoras entram em contato com o material que se quer analisar. Em duas pontas é aplicada a corrente elétrica e a tensão é medida pelas outras duas pontas. O valor da resistência de folha é medido em vários pontos. O desvio padrão da R_{\square} medida na lâmina de silício caracteriza a uniformidade da difusão. Valores de resistência de folha baixo representam regiões muito dopadas e vice-versa.

O equipamento utilizado para essa técnica é composto por um sistema mecânico de contato e um cabeçote com ponteiros de tungstênio unidas a ele conforme mostrado na Figura 3.13

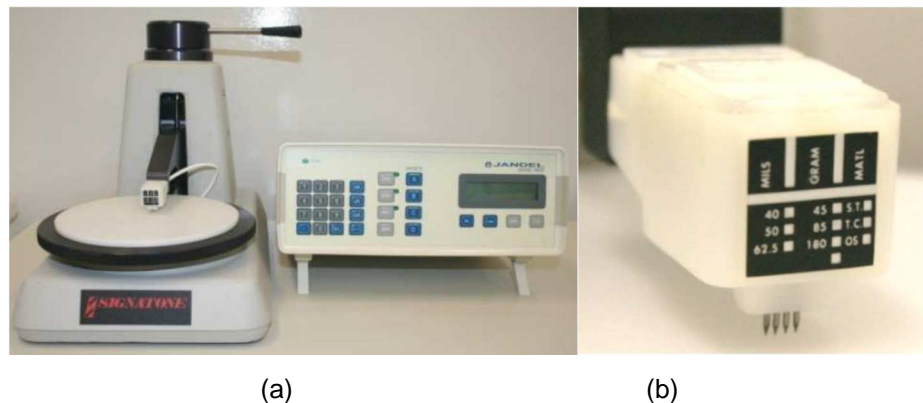


Figura 3.13.(a) Equipamento para medição da R_{\square} pela técnica de quatro pontas e (b) detalhe do cabeçote com as quatro pontas.

3.4.2 Medição da concentração de impureza

Para analisar o perfil de dopagem, ou seja, a concentração de dopante na superfície, e a relação entre a concentração do dopante em função da profundidade na amostra e a profundidade da junção utiliza-se o equipamento denominado de perfilômetro. A técnica utilizada para identificar o perfil de dopagem é a técnica ECV (Peiner *et al.*, 1995). É um método destrutivo de amostra, que consiste em atacar a superfície da amostra por meio de uma solução de bifluoreto de amônia e a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada determina-se a concentração de dopante em diferentes camadas da amostra (CVP21). Em cada ataque o equipamento faz uma nova medida, com isso apresentando o perfil de dopagem por meio de um gráfico. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 3.14 que fica nas dependências do NT-Solar.



Figura 3.14 . Equipamento *Wafer Profiler CVP21*, utilizado para a medição do perfil de dopagem (Garcia, 2016).

3.4.3 Medição da curva característica I-V de célula solares

Ao incidir a radiação solar sobre as células solares, estas absorvem fótons, resultando na criação de pares elétron-lacuna. A junção pn cria um campo elétrico, onde este impulsiona os elétrons a migrarem para a região tipo n e as lacunas para a região tipo p. A separação de elétrons e lacunas resulta em uma diferença de potencial.

Para se obter as características elétricas de uma célula solar realiza-se a medição da curva corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada e determinam-se os principais parâmetros:

- corrente de curto-circuito (I_{SC}): corrente máxima que se pode obter, e é medida quando a diferença de potencial é igual a zero.
- densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) obtida por meio da divisão da I_{SC} pela área da célula.
- tensão de circuito aberto (V_{OC}): tensão entre os terminais de uma célula quando não há corrente elétrica circulando e é a máxima tensão que uma célula pode obter, - tensão no ponto de máxima potência (V_{MP});
- corrente no ponto de máxima potência (I_{MP});
- potência máxima (P_{MP});
- fator de forma (FF) que se refere as perdas resistivas, sendo que quanto menor forem as perdas resistivas mais próxima da forma retangular será a curva I-V e é definida pela potência máxima dividida pelo produto $I_{SC} \times V_{OC}$;
- a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (η).

A curva I-V é medida 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 (massa de ar 1,5 global). A Figura 3.15 apresenta uma curva característica I-V de uma célula solar padrão.

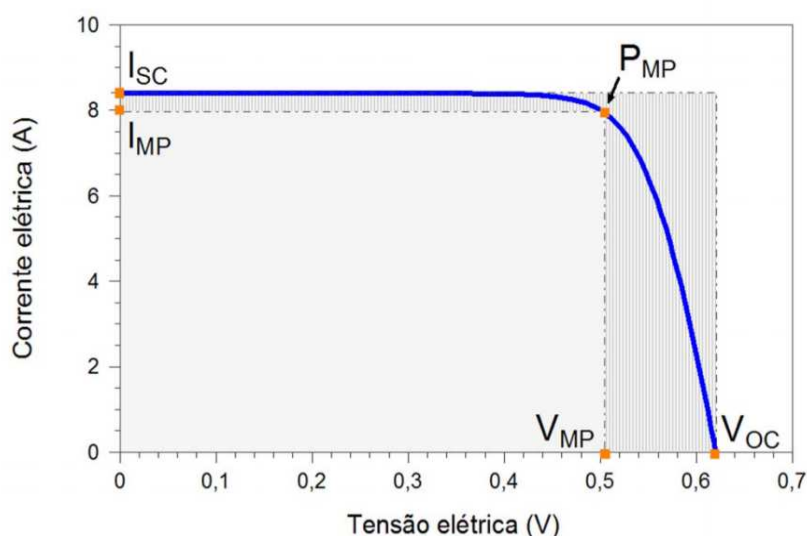


Figura 3.15. Curva I-V de uma célula solar industrial.

O fator de forma (FF) é importante na análise da célula solar, identificando possíveis problemas de resistências em série e paralelo. Possui em média valores entre 0,70 e 0,80, sendo definido por:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (3.2)$$

A eficiência de uma célula solar é dada por:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{G * A} \quad (3.3)$$

onde G é a irradiância incidente e A é a área do dispositivo.

Para se obter a eficiência de uma célula solar, existe um equipamento chamado simulador solar, e como o nome já diz, é um equipamento que simula as condições de irradiância padrão. Um simulador solar é basicamente composto por um sistema de iluminação, uma base com controle de temperatura e uma fonte de corrente e tensão controlável. O equipamento inicialmente é calibrado com uma célula solar padrão e após a calibração, a célula é colocada em um suporte metálico, para realizar o contato elétrico. No equipamento há uma bomba de vácuo acoplada que permite que a célula seja fixada no suporte. Uma haste móvel possui ponteiras que fazem os contatos elétricos na face frontal da célula. Após o contato estabelecido, a célula então, é iluminada enquanto uma diferença de potencial é aplicada e a corrente elétrica produzida é medida.

Com dispositivos de medição, uma interface e um programa computacional pode-se medir a tensão elétrica e a corrente, obtendo-se a curva I-V, o FF, I_{sc} , V_{oc} e, dessa forma, pode-se calcular a eficiência.

3.4.4 Medição da resposta espectral

A razão da corrente elétrica gerada por um dispositivo fotovoltaico em relação à potência incidente em um comprimento de onda específico pode ser determinada

por meio da resposta espectral (RE), onde a partir do resultado obtido, pode-se calcular a eficiência quântica externa (EQE) e interna (EQI). Ambos os resultados se referem ao número de elétrons extraídos da célula solar em relação ao número de fótons incidentes no dispositivo. A resposta espectral é definida pelo quociente entre a densidade da corrente elétrica fotogerada J_L (ou a J_{sc}) e a irradiância G incidente na mesma de acordo com a Equação 3.4:

$$RE(\lambda) = \frac{J_L(\lambda)}{G(\lambda)} \quad (3.4)$$

Como mencionado, a EQE também pode ser calculada a partir dos resultados obtidos pela RE, podendo ser obtida por meio da seguinte equação:

$$RE = \frac{q \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot EQE \quad (3.5)$$

A unidade de medida da resposta espectral é A/W.

A recombinação na superfície da célula solar e o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários na base e no emissor afetam a eficiência quântica. Quanto menor a recombinação na face frontal, maior será a eficiência quântica em menores comprimentos de onda (que geram pares elétron-lacuna próximo da superfície). Se a recombinação no substrato (na base) for reduzida, maior será a eficiência quântica para os comprimentos de onda na faixa do infravermelho, pois estes produzem pares elétron-lacuna no interior da célula solar.

Os resultados obtidos pelo EQE são valores de 0 a 1 ou em percentual, se multiplicado por 100 %. Também se pode calcular a eficiência quântica interna (EQI), que é utilizada para analisar a passivação da superfície, a efetividade da junção pn em coletar portadores, a recombinação no volume do substrato, o aprisionamento da radiação solar, podendo ser calculada conhecendo a refletância da superfície da célula solar, conforme a Equação 3.6:

$$EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-\rho(\lambda)} \quad (3.6)$$

onde $\rho(\lambda)$ é a refletância espectral da superfície pela qual a célula é iluminada.

Se todos os fótons de um determinado comprimento de onda são absorvidos e os portadores minoritários resultantes são coletados, então a eficiência quântica interna é igual à unidade.

Para obter a medida de eficiência quântica foi utilizado o equipamento para medir a resposta espectral das células sendo o modelo PVE300, fabricado pela empresa Bentham. O equipamento possui duas fontes de iluminação (lâmpada de xenônio e halógena) conectadas a um monocromador.

4. RESULTADOS E ANÁLISE

4.1. Difusão com diferentes dopantes

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores da resistência de folha das regiões p^+ nas lâminas de silício. Quando a resistência de folha foi elevada, da ordem de $700 \Omega/\square$ ou maior, o equipamento disponível no NT-Solar/PUCRS não conseguiu medi-la porque o mesmo não atingiu a diferença de potencial necessária para produzir a corrente elétrica que passaria pela região p^+ . Para estes casos ou há uma indicação de “-“ na Tabela 4.1 ou se realizou a medida em um ponto da lâmina no Laboratório de Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que dispõe de um equipamento que permite a medida de valores elevados de resistência de folha.

De forma geral, observou-se que os dopantes Ga, Al e AlGa necessitam temperaturas muito acima de $970 \text{ }^\circ\text{C}$ para produzir regiões p^+ . Somente para temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 60 min foram observadas resistências de folha abaixo de $200 \Omega/\square$ para regiões com gálio. Com alumínio, mesmo com processos nesta temperatura, a resistência de folha ficou acima de $500 \Omega/\square$. Para o AlGa, a resistência de folha medida foi de $255 \Omega/\square$, para as difusões realizadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de 60 min e 120 min. Em relação ao processo de oxidação (ver processos 13 e 14 na Tabela 4.1), observou-se que a R diminui quando se retira este passo térmico para os casos do Ga e AlGa (da ordem de $3000 - 6000 \Omega/\square$ para $300 - 660 \Omega/\square$). No entanto, para o Al, a resistência de folha foi similar para processos com e sem oxidação, resultado não esperado tendo em vista a elevada segregação do alumínio para a camada de óxido de silício prevista na literatura. O efeito da oxidação sobre as regiões dopadas com gálio e alumínio/gálio seria um inconveniente para o uso destes materiais em processos de fabricação de células solares, que necessitam de uma camada de óxido para servir como protetor durante a difusão de fósforo (dopante n) realizada na sequência do processo.

Tabela 4.1. Processos de difusão realizados com diferentes temperaturas, tempos e gases para os dopantes B, Ga, GaB, AlGa e Al e resistência de folha das regiões p⁺.

Proc.	Elem.	Gases	Oxidação pós-difusão	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Resistência de folha (Ω/\square)	
10	B	N ₂ / O ₂	Sim	20	970	53,0 ± 1,9	
17		Ar / O ₂	Sim	20	970	55 ± 3	
10	Ga	N ₂	Sim	20	970	-**	
11		N ₂	Sim	20	1020	620 ± 60	
12		N ₂	Sim	20	1050	470 ± 30	
13		N ₂	Sim	60	1050	6000*	
14		N ₂	Não	60	1050	300 ± 160	
15		Ar	Não	60	1050	700*	
18		Ar	Sim	60	1100	171 ± 9	
20		N ₂	Sim	120	1100	190 ± 30	
10		GaB	N ₂	Sim	20	970	90 ± 7
11			N ₂	Sim	20	1020	37,2 ± 2,8
17	Ar / O ₂		Sim	20	970	82 ± 8	
26	N ₂ / O ₂		Sim	20	970	54,9 ± 1,0	
26	N ₂ / O ₂		Sim	20	1020	34 ± 3	
10	Al	N ₂	Sim	20	970	-**	
11		N ₂	Sim	20	1020	-**	
12		N ₂	Sim	30	1050	-**	
13		N ₂	Sim	60	1050	670 ± 40	
14		N ₂	Não	60	1050	660 ± 20	
15		Ar	Não	60	1050	-**	
18		Ar	Sim	60	1100	520 ± 190	
20		N ₂	Sim	120	1100	-**	
12		AlGa	N ₂	Sim	30	1050	1600*
13			N ₂	Sim	60	1050	2800*
14	N ₂		Não	60	1050	660 ± 20	
15	Ar		Não	60	1050	730*	
18	Ar		Sim	60	1100	255 ± 26	
20	N ₂		Sim	120	1100	255 ± 28	

*Medido em um ponto em equipamento 4 pontas do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

**Não foi possível medir a resistência de folha.

O dopante GaB apresentou regiões p⁺ com resistências de folha da ordem de 55 Ω/\square para difusões com oxidação, usando a combinação de N₂ e O₂ durante os processos. Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1, o GaB é o único dopante testado que produziu regiões p⁺ com resistências de folha adequadas para a produção de células solares metalizadas por serigrafia e em temperatura igual à usada para o boro.

Em relação ao uso de N₂ ou Ar, não se observou redução nas resistências de folha a fim de justificar seu uso para obtenção de regiões p⁺ com Ga, Al e AlGa. Para o caso do B, observou-se uma pequena elevação da resistência de folha ao usar N₂

em vez de Ar, para a mesma temperatura de difusão (970 °C). Comparando os processos 14 e 15, para o Ga, quando não se usou O₂ e não houve o passo de oxidação, na temperatura de 1050 °C e tempo de 60 min, o uso do argônio produziu um aumento da resistência de folha de 300 Ω/□ para 700 Ω/□.

A Figura 4.1 apresenta a concentração de dopantes em função da profundidade na lâmina de silício para três dopantes (Ga, GaB e B) com diferentes tempos e temperaturas. Com os dopantes Al e AlGa, somente para uma combinação de temperatura e tempo se mediram perfis de impurezas, o que se atribui a baixos valores de concentração em superfície para o equipamento CVP21 detectar as alterações de capacitância.

Os perfis de gálio apresentaram concentrações em superfície menores que as de boro e gálio/boro tendo em vista a menor solubilidade do gálio em silício quando comparado com o boro. Conforme o previsto, quando maior o tempo de difusão de gálio, maior a profundidade do perfil, o que proporcionou regiões p⁺ muito espessas, não adequadas, por exemplo, para regiões frontais de células solares p⁺nn⁺.

Em relação aos perfis de GaB produzidos pela difusão a 970 °C, observou-se que são similares aos de boro, mas apresentando uma concentração em superfície maior. Para o caso de difusão a 1020 °C, a região p⁺ fica mais espessa, com resistências de folha de 34 Ω/□. Embora os processos sejam iguais em temperatura, tempo e combinação de gases, verifica-se que podem ser observadas diferenças apreciáveis na concentração de impurezas de processo a processo, fato também observado na medida de resistência de folha apresentada na Tabela 4.1 (ver GaB, processos 10 e 26).

Os perfis de concentração de Al e AlGa foram obtidos somente para o processo de difusão a 1100 °C por 120 min com N₂. No caso do Al, depois da difusão houve uma oxidação. Como se pode observar na Figura 4.1, a concentração de Al é reduzida e profundidade de junção é muito pequena, produzindo uma elevada resistência de folha que não foi possível medir com o equipamento de quatro pontas. O AlGa também apresentou dificuldades para ser medido, sendo que em apenas uma amostra foi

possível medir o perfil de concentração de impurezas. O perfil de AlGa mostrado na Figura 4.1 é de uma amostra com resistência de folha média de $(255 \pm 28) \Omega/\square$.

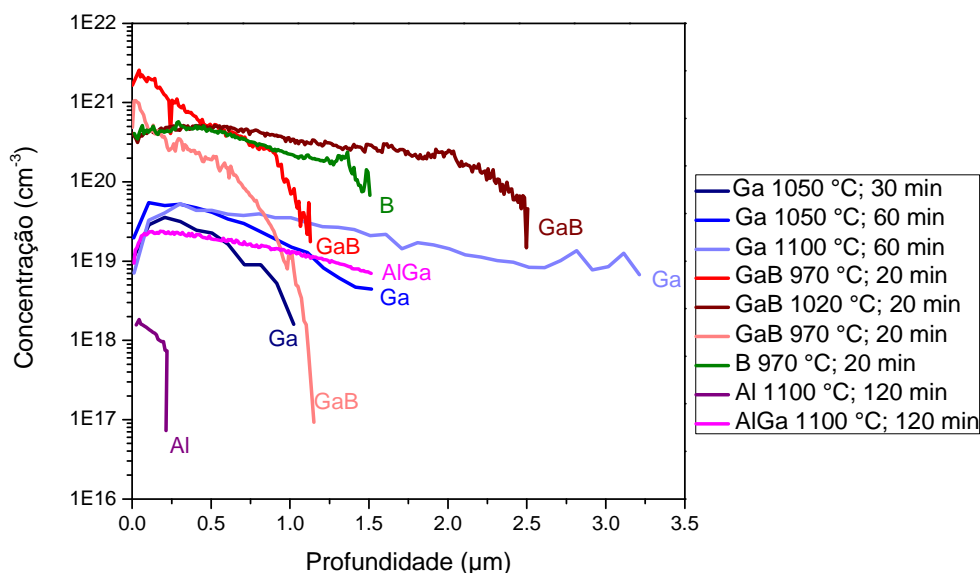


Figura 4.1. Perfis de concentração de impurezas em função da profundidade com os dopantes Ga, GaB, Al, AlGa e B para diferentes tempos e temperaturas do processo de difusão.

4.2. Otimização do processo de queima de pastas metálicas em lâminas de 120 μm

Para otimizar a temperatura de queima de pastas (T_{Queima}) para lâminas de 120 μm foi fixado o boro como dopante p^+ . O boro foi difundido na temperatura de 970 °C por 20 min, produzindo um emissor p^+ com resistência de folha da ordem de 55 Ω/\square . Foram produzidos quatro lotes para analisar a T_{Queima} . A Tabela 4.2 apresenta as médias dos parâmetros elétricos obtidos das células em cada grupo de temperatura de queima de pastas. A Tabela 4.3 resume os parâmetros elétricos das melhores células em cada grupo de temperatura.

Pelos resultados pode-se observar que o intervalo de temperatura de 840 ° a 860 °C foi o que permitiu a produção das maiores eficiências médias e máximas. A partir de 860 °C, tanto a V_{OC} como o FF decaem, o que demonstra que o processo de queima da pasta passou do ponto ótimo e a partir desta temperatura a malha metálica pode perfurar as regiões dopadas n^+ e p^+ , produzindo regiões de curto-circuito (na

face posterior, onde há a junção pn) e regiões de alta recombinação e resistência de contato (principalmente na face frontal). As células solares mais eficientes foram processadas em T_{Queima} de 840 °C e 850 °C.

Tabela 4.2. Média dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima de pastas em células solares n^+np^+ de 120 μm de espessura.

Dopante p^+	T_{Queima} (°C)	Nº de Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Boro	840	02	589,7 \pm 1,1	33,4 \pm 0,9	0,739 \pm 0,001	14,6 \pm 0,4
	850	05	588,4 \pm 2,3	33,5 \pm 0,5	0,736 \pm 0,011	14,5 \pm 0,3
	860	09	586,3 \pm 2,1	33,6 \pm 0,4	0,735 \pm 0,009	14,5 \pm 0,4
	870	04	583,0 \pm 2,3	34,1 \pm 0,4	0,717 \pm 0,007	14,2 \pm 0,4
	880	04	577,7 \pm 3,8	34,0 \pm 0,2	0,693 \pm 0,015	13,6 \pm 0,4
	890	04	574,5 \pm 6,0	33,7 \pm 1,0	0,694 \pm 0,009	13,4 \pm 0,6

Tabela 4.3. Parâmetros elétricos das células solares de maior eficiência em função da temperatura de queima de pastas.

Dopante p^+	T_{Queima} (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Boro	840	589,0	34,1	0,740	14,9
	850	590,9	33,4	0,754	14,9
	860	589,8	33,9	0,739	14,8
	870	586,1	34,4	0,724	14,6
	880	582,5	34,1	0,711	14,1
	890	581,6	34,5	0,707	14,2

A T_{Queima} que produziu as maiores eficiências foi menor que a observada em células solares n^+np^+ fabricadas anteriormente no NT-Solar/PUCRS em lâminas com espessura de 135 μm - 140 μm . Para Campos (2014), a temperatura ótima para queima simultânea das pastas de metalização estava na faixa de 870 °C a 890 °C, devendo-se observar que em seu trabalho foi usada uma pasta de Al (PV381, Dupont) em vez de Ag/Al na face posterior dopada com boro. Costa (2015), com lâminas finas fornecidas pela empresa Meyer-Burger e também usando a pasta PV381 na face dopada com boro, relatou um intervalo de 860 °C a 890 °C para produzir os dispositivos mais eficientes, mas a maior eficiência foi atingida em uma célula solar processada com T_{Queima} de 870 °C. Por outro lado, com células solares n^+pp^+ finas, de

146 μm de espessura, Osório (2012) concluiu que a temperatura ótima estava no intervalo de 840 °C a 850 °C, usando pastas de Al (PV381) ou de Ag/Al (PV202, DuPont) na face posterior.

Considerando o intervalo analisado, pode-se concluir que o intervalo adequado para a T_{Queima} de células solares n^+np^+ em lâminas de 120 μm se espessura seria de 840 °C a 860 °C, optando-se pelo valor intermediário de 850 °C tendo em vista o maior número de amostras processadas neste trabalho.

As curvas J-V dos dispositivos de maior eficiência são apresentadas na Figura 4.2. Observa-se que há uma pequena inclinação da curva J-V na região de tensão elétrica reduzida, principalmente na célula solar processada com $T_{\text{Queima}} = 840$ °C, indicando uma possível resistência em paralelo, o que diminuiu o FF.

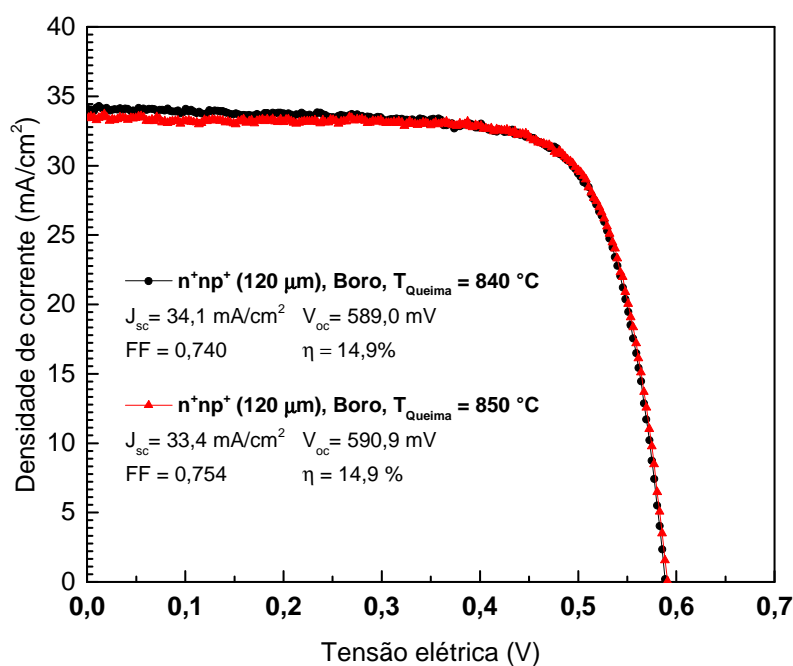


Figura 4.2. Curva J-V das células solares de maior eficiência processadas com temperatura de queima das pastas de metalização (T_{Queima}) de 850 °C e 860 °C.

4.3. Características elétricas de células solares fabricadas com diferentes dopantes p⁺

Foram fabricadas células solares com B (PBF20), Al (Al110), Ga (Ga252) e GaB (GaB260) e comparadas suas características elétricas.

Na Tabela 4.4 apresentam-se os resultados de um processo em que foram utilizados o boro em metade das lâminas processadas e o alumínio na outra metade. O processo de difusão foi realizado na temperatura de 970 °C e tempo de 20 minutos com N₂e seguido por oxidação. As pastas de metalização foram queimadas a 860 °C neste processo. Como se pode observar pelas características elétricas, o Al não formou uma região p⁺, pois os resultados são típicos de um curto-circuito. A Figura 4.3 mostra a curva J-V de um dispositivo fabricado com Al depositado por *spin-on* e a forma de uma reta cruzando o eixo da tensão em valor da ordem de 0,1 V mostra a existência de uma junção pn curto-circuitada.

Tabela 4.4. Média dos parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ dopadas com boro ou alumínio.

Dopante p ⁺	T _{difusão} (°C)	t _{difusão} (min)	Nº de Células	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Boro	970	20	07	584,2 ± 1,5	33,5 ± 0,4	0,736 ± 0,008	14,4 ± 0,2
Alumínio			06	58 ± 31	2,9 ± 0,5	0,245 ± 0,005	0,04 ± 0,03

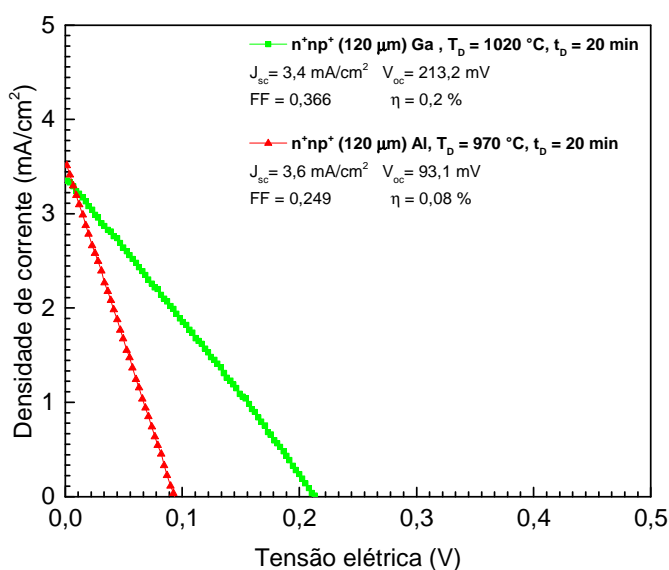


Figura 4.3. Curvas J-V de dispositivos processados com os dopantes alumínio e gálio.

Com o dopante Ga, foram realizados dois processos de fabricação de células solares e testadas diferentes combinações de temperaturas (T_D) e tempos de difusão (t_D): a) 1050 °C e 30 min, b) 1050°C e 60 min e c) 1100 °C e 60 min. A Tabela 4.5 apresenta os valores médios dos parâmetros elétricos dos dois processos em função do tempo e temperatura. Em ambos os processos, a temperatura de queima de pastas foi fixada em 840 °C. Na Figura 4.3 é apresentada a curva J-V de um dispositivo processado com Ga.

Tabela 4.5. Média dos parâmetros elétricos de células solares n⁺np⁺ processadas usando Ga como dopante p⁺ com lâminas de espessura de 120 μm.

Dopante p ⁺	T _D (°C)	t _D (min)	Nº de Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Ga	1050	30	03	106 ± 57	2,2 ± 0,4	0,253 ± 0,008	0,06 ± 0,05
		60	01	44	2,1	0,25	0,02
	1100		04	28,7 ± 1,5	2,2 ± 0,1	0,246 ± 0,002	0,015 ± 0,001
	1020	20	04	224 ± 61	2,5 ± 1,1	0,31 ± 0,06	0,15 ± 0,04

Como se constata pelos resultados, o Ga não formou uma junção pn eficaz para realizar a conversão de energia solar em elétrica, pois todos os parâmetros elétricos foram muito baixos. Os perfis de gálio apresentados na Figura 4.1 demonstram a formação de uma região p⁺ com espessura maior que 1 μm (no caso da difusão a 1100 °C, maior que 3,5 μm), mas os processos de difusão de fósforo e de oxidação para passivação de superfícies realizados após a difusão de gálio podem ter modificado este perfil, reduzindo a concentração de dopante p, embora o coeficiente de segregação seja maior que a unidade. No entanto, para o caso do Ga, um elevado coeficiente de difusão no dióxido de silício pode proporcionar uma queda na concentração de gálio (Grove et al., 1964^a), conforme mostra a Figura 2.11, para o caso de $m > 1$ e difusão rápida na camada de óxido.

Com o líquido contendo GaB foram processados três lotes de células solares com duas temperaturas de difusão de 970 °C e 1020 °C, mantendo-se o tempo em 20 min. Estes parâmetros foram escolhidos tendo em vista os resultados apresentados na Tabela 4.1 para o GaB, onde observa-se que podem ser produzidas regiões no intervalo de resistências de folha de 32 Ω/□ (para T_D = 1020 °C) a 90 Ω/□ (para T_D = 970 °C). Nos processos de fabricação das células solares, para T_D = 970 °C (processo

n. 29), após a difusão de GaB, a resistência de folha média dos treze pontos sobre uma lâmina polida foi de $(57 \pm 3) \Omega/\square$. Depois da difusão de fósforo, a resistência de folha da região p^+ medida em uma segunda lâmina foi de $(65 \pm 17) \Omega/\square$, observando-se um aumento na resistência de folha e na dispersão dos valores, sendo que a variação foi de $49 \Omega/\square$ a $91 \Omega/\square$. A Figura 4.4 mostra os perfis de concentração de GaB e B logo após a difusão dos mesmos e após a difusão de fósforo. O perfil concentração de fósforo também foi incluído na Figura 4.4. Nota-se a redução na concentração de impurezas tipo p após o processo de difusão do segundo dopante (tipo n), pois há uma oxidação e redistribuição das impurezas aceitadoras após a pré-deposição. Com a temperatura de difusão de $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ realizada no processo n. 24, a resistência de folha foi medida depois da difusão de fósforo e o valor encontrado foi de $(29,9 \pm 1,5) \Omega/\square$, inferior aos apresentados na Tabela 4.1 e com uma baixa dispersão.

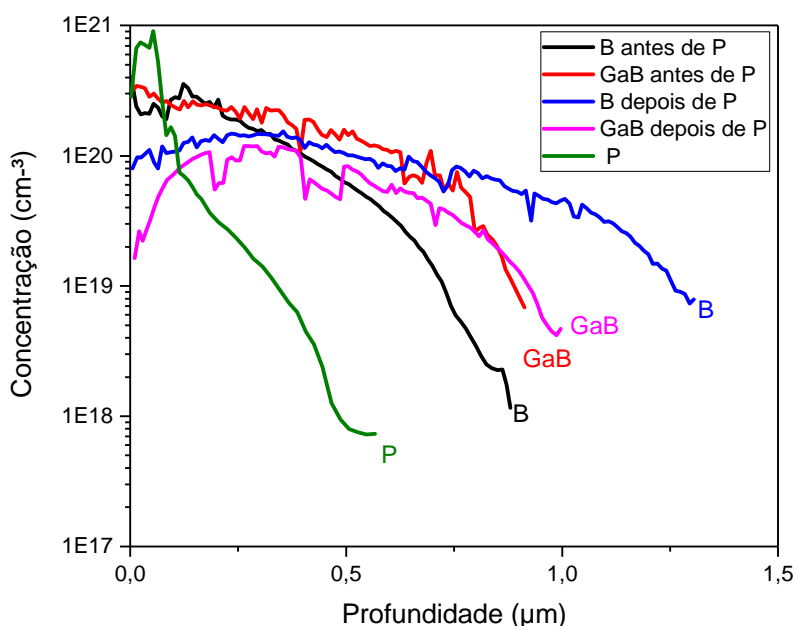


Figura 4.4. Concentração de B e GaB em função da profundidade depois do processo de difusão dos dopantes a $970 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min e após a difusão de fósforo. Perfis medidos em lâminas polidas no processo n.29. O perfil de concentração de átomos de fósforo foi colocado para comparação.

A Tabela 4.5 apresenta as médias dos parâmetros elétricos dos dispositivos fabricados e na Tabela 4.7 são apresentadas as características elétricas das células solares mais eficientes. Para efeito de comparação, nas tabelas também foram

colocados os parâmetros elétricos de células solares dopadas com boro e fabricadas nos mesmos processos, resultados previamente colocados nas Tabelas 4.2 e 4.3. A Figura 4.5 apresenta as curvas características J-V das células solares fabricadas com GaB.

Tabela 4.5. Média dos parâmetros elétricos de células solares n^+np^+ fabricadas com GaB e com B. O tempo de difusão foi mantido em 20 min em todos os processos.

Dopante p^+	T_D (°C)	T_{Queima} (°C)	Nº de Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
B	970	840	06	589,7 ± 1,1	33,4 ± 0,9	0,739 ± 0,001	14,6 ± 0,4
		850	05	588,4 ± 2,3	33,5 ± 0,5	0,736 ± 0,011	14,5 ± 0,3
GaB	970	850	05	543 ± 8	32,3 ± 0,8	0,56 ± 0,05	9,8 ± 1,1
	1020	840	04	573 ± 30	32,2 ± 0,3	0,66 ± 0,09	12,2 ± 2,3

Tabela 4.6. Parâmetros elétricos de células solares n^+np^+ de maior eficiência fabricadas com GaB e com B. O tempo de difusão foi mantido em 20 min em todos os processos.

Dopante p^+	T_D (°C)	T_{Queima} (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
B	970	840	589,0	34,1	0,740	14,9
		850	590,9	33,4	0,754	14,9
GaB	970	850	555,8	32,0	0,622	11,1
	1020	840	590,8	32,2	0,711	13,5

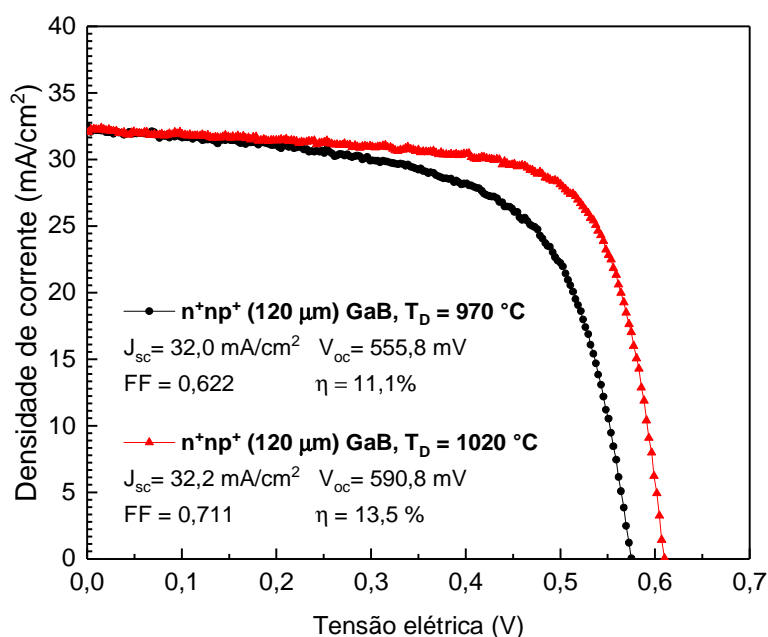


Figura 4.5. Curvas J-V das células solares de maior eficiência fabricadas com dopante gálio/boro. O tempo de difusão foi de 20 minutos.

Observou-se nas células solares com GaB que uma resistência em paralelo está presente, o que reduz a tensão de circuito aberto, o fator de forma e consequentemente, a eficiência. Por exemplo, com $T_D = 970\text{ °C}$, a média de V_{OC} foi de somente 543 mV, 45 mV abaixo dos dispositivos fabricados com boro. Este efeito de resistência em paralelo foi reduzido nas células solares processadas com $T_D = 1020\text{ °C}$, pois neste caso foram obtidas regiões p^+ mais profundas e com uma menor dispersão nos valores de resistência de folha, indicando que a região p^+ foi mais homogênea que a obtida com $T_D = 970\text{ °C}$. Em relação ao valor máximo de V_{OC} , pode-se observar que na $T_D = 1020\text{ °C}$, o valor é similar ao obtido em dispositivos dopados com boro. Entre as melhores células solares fabricadas com B e GaB, a diferença se encontra na J_{SC} e FF, sendo este último afetado pela resistência em paralelo comentada anteriormente.

Para analisar as diferenças em J_{SC} , foram medidas a resposta espectral e a refletância das células solares e calculadas suas correspondentes eficiências quânticas internas. As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam a refletância espectral, a resposta espectral e a eficiência quântica interna, respectivamente, das células solares n^+np^+ com maior eficiência fabricadas com boro e gálio/boro.

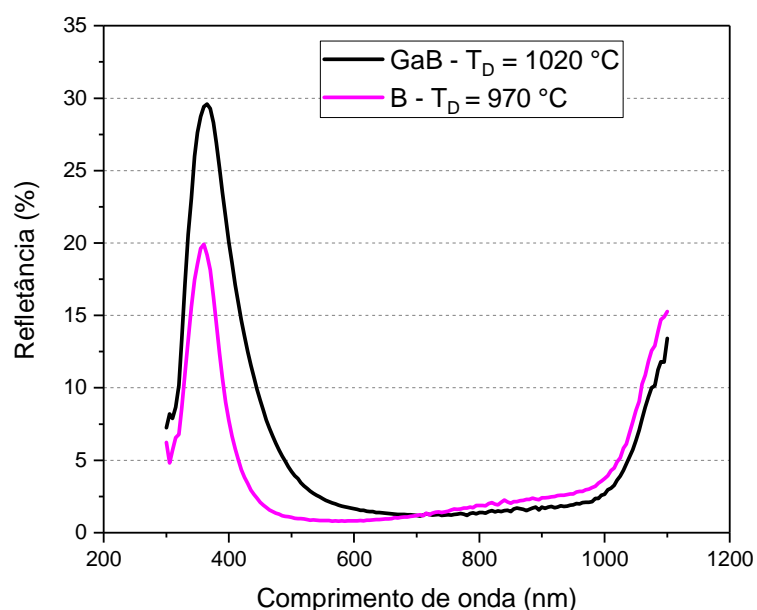


Figura 4.6. Refletância espectral das células solares mais eficientes processadas com B e GaB. A superfície dos dispositivos foi recoberta com SiO_2 crescido termicamente e TiO_2 (25 nm) depositado por evaporação em alto vácuo.

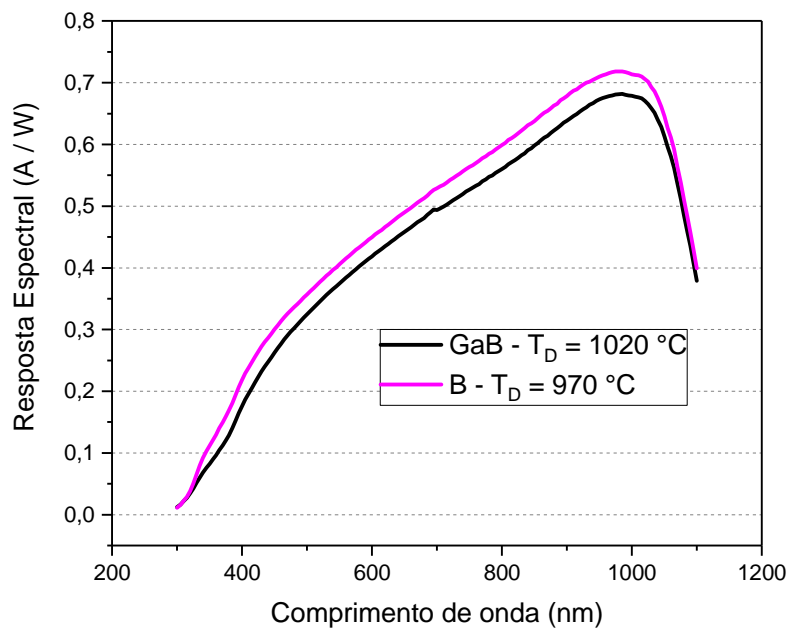


Figura 4.7. Resposta espectral das células solares mais eficientes processadas com B e GaB.

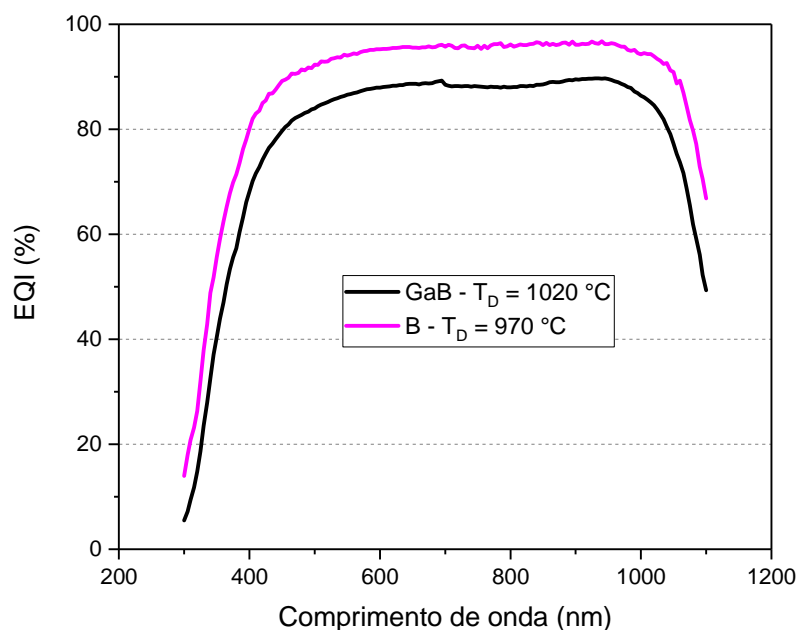


Figura 4.8. Eficiência quântica interna (EQI) das células solares de maior eficiência processadas com B e GaB.

O filme de TiO_2 depositado nas células solares tinha a mesma espessura de 25 nm, mas as refletâncias apresentadas na Figura 4.7 para dispositivos com boro e gálio/boro foram diferentes porque nas lâminas dopadas com GaB houve o

crescimento de uma camada mais espessa de SiO_2 , produzindo o deslocamento espectral do valor de mínima refletância para comprimentos de onda mais longos (para o infravermelho). Tanto a resposta espectral como a eficiência quântica interna mostram a maior coleta de portadores de carga da célula solar dopada com boro quando comparada com a dopada com gálio/boro.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

5.1. Conclusões

Foram avaliados os dopantes Ga, GaB, Al e AlGa para substituir o B para obtenção de emissores p⁺ mediante a técnica de *spin-on* seguida de difusão em alta temperatura em forno de quartzo.

Verificou-se que o Ga e o AlGa necessitam altas temperaturas e tempos para produzir perfis de dopantes compatíveis com a produção de células solares. A oxidação realizada após a difusão aumenta a resistência de folha da região p⁺, indicando que a dopagem é reduzida. O alumínio não produziu dopagem relevante, mesmo nas temperaturas de 1100 °C e tempos de 120 min. O uso de argônio para substituir o nitrogênio não acarretou em diminuição da resistência de folha das regiões tipo p. Com o GaB foram obtidos perfis similares ao de boro, com a vantagem de apresentarem concentração em superfície elevada e desta forma se apresenta como um possível substituto para o boro na fabricação de células solares.

Foram desenvolvidas células solares com estrutura n⁺np⁺ sobre lâminas de silício Cz, grau solar, de 120 µm de espessura, com emissor p⁺ dopado com boro difundido a 970 °C por 20 min, produzindo uma região com resistência de folha de 53-55 de Ω/□ e variou-se a temperatura de queima das pastas de metalização de Ag e Ag/Al. Constatou-se que o processo de queima das pastas metálicas deve ser realizado no intervalo de temperaturas de 840 °C a 850 °C para produzir as maiores eficiências de conversão de energia.

Foram usados os dopantes líquidos com Al, Ga e GaB para fabricar células solares n⁺np⁺ de 120 µm de espessura e constatou-se que tanto o Al como o Ga não produzem emissores p⁺ adequados para a produção de células eficientes. Por outro lado, o GaB permitiu a produção de células solares com eficiência máxima de 13,5 %, quando o gálio/boro foi difundido a 1020 °C por 20 min. Esta eficiência foi 1,4 % absoluto menor que a obtida em dispositivos produzidos com boro. O FF foi o

parâmetro que reduziu a eficiência das células solares dopadas com GaB devido ao efeito produzido por uma baixa resistência em paralelo.

Conclui-se que a célula solar n^+np^+ de 120 μm e dopada com boro atingiu a eficiência de 14,9 %, sendo maior que as anteriormente obtidas em trabalhos realizados no NT-Solar/PUCRS com lâminas de 135 μm -140 μm e sem passivação de superfícies, quando se atingiu 13,8 %.

5.2. Sugestões de Continuidade

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se:

- 1) otimizar o processo de difusão de GaB encontrando a temperatura, o tempo e a combinação de gases para obtenção de dispositivos com maior eficiência,
- 2) ajustar o processo de oxidação para obtenção de proteção eficaz para a difusão de fósforo;
- 3) otimizar a oxidação final para passivação de superfícies considerando uma lâmina com superfície dopada com GaB;
- 4) avaliara temperatura do processo de queima das pastas de metalização para células solares dopadas com GaB.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, W. G.; Day, R. E. The action of light on selenium, **Proceedings of the Royal Society**, vol. 167, p. 313-349, 1877.

ALLEN, T. G.; Ernst, M.; Samundsett, C.; Cuevas, A. Demonstration of c-Si solar cells with gallium oxide surface passivation and laser-doped gallium p⁺ regions, **IEEE Journal of Photovoltaics**, vol.5, n. 6, pp. 1586-1590, 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2015. Brasília: 2015. 291 p.

BENICK, J.; Hoex, B.; Van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M.; Schultz, O.; Glunz, S. W. High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃ - passivated boron emitters. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 25, p. 253504 (1-3), 2008.

BOCK, R.; Schmidt, J.; Brendel, R. N-type silicon solar cells with surface-passivated screen-printed aluminium-alloyed rear emitter. **Physica Status Solidi**, v. 2, n. 6, 248–250, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.200802168/abstract>>. Acesso em: 15 de março de 2017.

BOWDEN, S.; Honsberg, C.; **PVCDROM**. Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/surface-recombination>>. Acesso em: 5 março de 2017.

BRITO, Miguel. C.; Serra, João M. Células solares para a produção de energia eléctrica, **Quantum**, n. 1, 2005.

BRUSCHI, D. L. **Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado com boro**. Porto Alegre. 2010. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

BRUSCHI, D. L.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por boro. **Revista Matéria**, vol. 16, n. 3, pp. 775-787, 2011.

CAMPOS, R. C. **Desenvolvimento e comparação de células solares finas com estruturas $p^{+}nn^{+}$ e $n^{+}np^{+}$** . Porto Alegre. 2014. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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.

CECCHINI, T.; Mallmann, A. P.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Implementação de um processo de fabricação de células solares com fornos de aquecimento rápido. **5th Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission**, vol. 1. p. 1-10, São Paulo, 2003,

CISZEK, T. F.; Wang, T. H.; Doolittle, W.A.; Rohatgi, A. Iron-Gallium Pair Defects in Float-Zoned Silicon, in: **High Purity Silicon V**. New Jersey, 1998, vol. 98, p. 230-240.

COSTA, G. F. N. **Análise do Tipo de Substrato na Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas**. Porto Alegre. 2015. 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

COSTA, R. C. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares Bifaciais Industriais com Deposição de Dopante com Boro por *Spin-on***. Porto Alegre. 2013. 119p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-

Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

COUSINS, P. J.; Smith, D. D.; Luan, H.; Manning, J.; Dennis, T. D.; Waldhauer, A.; Wilson, K. E.; Harley, G.; Mulligan, W. P. Generation 3: improved performance at lower cost. In: **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2010, Honolulu. Proceedings... New York: IEEE, 2010, p. 275-278. [DOI: 10.1109/PVSC.2010.5615850].

CVP21. Manual of Wafer Profiler CVP21, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling, 2011. <http://www.wepcontrol.com/cv-profiler/>.

DINGEMANS, G.; Kessels, W. M. M. Status and prospects of Al₂O₃ – based surface passivation schemes for silicon solar cells, **J. of Vacuum Science&Technology A**, vol. 30, n. 4, pp. 1-27, 2012.

DUTTAGUPTA, S.; Lin, F.; Shetty, K. D.; Aberle, A. G.; Hoex, B. Excellent boron emitter passivation for high-efficiency Si wafer solar cells using AlOx/SiNx dielectric stacks deposited in an industrial inline plasma reactor. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 21, p. 760-764, 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.1259/abstract>>. Acesso em: 15 de março de 2017.

GALVAGNO, G.; La Via, F.; Priolot, F.; Rimini, E. Diffusion and outdiffusion of aluminium implanted into silicon. **Semiconductor Science and Technology**, vol. 8, 1993, pp. 488-494.

GARCIA, S. B. **Desenvolvimento e comparação de células solares p⁺nn⁺ com emissor seletivo e homogêneo**. Porto Alegre. 2016. 198p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GARCIA, S. B.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de um forno para fabricação de células solares de silício, **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, vol. 9, n. 2, pp. 109-116, 2012.

GEERLIGS, L. J.; Romijn, I. G.; Burgers, A. R.; Guillevin, N.; Weeber, A. W.; Bultman, J. H.; Wang, H.; Lang, F.; Zhao, W.; Li, G.; Hu, Z.; Xiong, J.; Vlooswijk, A. Progress in low-cost n-type silicon solar cell technology. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2012, Austin. Proceedings...** New York: IEEE, 2012, p. 1701-1704.b

GLUNZ, S. W.; Rein, S.; Lee, J. Y.; Warta, W. Minority Carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon, **Journal of Applied Physics**, vol. 90, n. 5, p. 2397–2404, 2001.

GOODRICH, A.; Hacke, P.; Wang, Q.; Sopori, B.; Margolis, R.; James, T. L.; Woodhouse, M. A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol.114, pp. 110-135, 2013.

GREEN, M. A.; Wenham, S. A. Silicon Solar Cells, **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, vol. 4, pp 3-33, 1996.

GROVE, A.S.; Leistiko Jr.; O.; Sah, C. T. Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, vol. 35, n. 9, pp. 2695-2701, 1964^a.

GROVE, A. S.; Leistiko Jr.; O.; Sah, C. T. Diffusion of gallium through a silicon dioxide layer. **Journal of Phys. Chem. Solids**, vol. 25, pp. 985-992, 1964^b.

GU, X.; Yu, X.; Xu, J.; Fan, R.; Yang, D. Towards thinner and low bowing silicon solar cells: form the boron and aluminum co-doped back surface field with thinner metallization film. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, vol. 21, p. 456-461, 2013. Disponível em

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.1206/abstract>>. Acesso em 4 de abril de 2017.

ITRPV- International Technology Roadmap for Photovoltaics, 2014 Results, 2015. Sixth edition. Disponível em: <<http://www.itrpv.net/Reports/Downloads>>. Acesso em 04/04/2017

IACONA, F.; Raineri, V.; La Via, F.; Privitera, V.; Gasparotto, A.; Rimini, E. Thermal oxidation of high dose aluminum implanted silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 147, n. 7, 2000, pp. 2762-2765.

JAEGER, R. **Introducion to Microeletronic Fabrication**. 2 ed. Upper Soddle River: Prentice Hall, 2002.

JONES, S. W. **Diffusion in Silicon**. IC Knowledge LLC. 2008. 71 p.

KESSLER, M. A.; Ohrdes, T.; Wolpensinger, B.; Bock, R.; Harder, N. Characterization and implications of the boron rich layer resulting from open-tube liquid source BBr₃ boron diffusion processes. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2009**, Philadelphia. Proceedings... New York: IEEE, 2009, pp. 1556-1561.

KESSLER, M. A; Ohrdes, T.; Wolpensinger, B.; Harder, N. P. Charge carrier lifetime degradation in Cz silicon through the formation of a boron-rich layer during BBr₃ diffusion processes. **Semiconductor Science Technology**, vol. 25, 2010, pp. 1-9.

KOPECEK, R.; LIBAL, J. Switch from p to n. **PV-Magazine Photovoltaic Markets & Technology**, vol. 6, p. 86-93, 2012. Disponível em: <https://www.pv-magazine.com/magazine-archive/switch-from-p-to-n_10007072/> Acesso em: 18 setembro de 2017.

LA FERLA, A.; Galvagno, G.; Rinaudo, S.; Raineri, V.; Franco, G.; Camalleri, M.; Gasparotto, A.; Carnera, A.; Rimini, E. **Nuclear Instruments and Methods**, vol. B116, 1996, p. 378.

LEE, J. Y.; LEE, S. H. Boron back surface field using spin-on dopants by rapid thermal processing, **Journal of the Korean Physical Society**, vol.44, 2014, pp. 1581-1586.

LEO, W. R. **Techniques for nuclear and particle Physics Experiments, A How-to Approach**. 2^a ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 377p. http://tesla.phys.columbia.edu:8080/eka/William_R_Leo_Techniques_for_nuclear_and_partic.pdf

LY, M. **Influência do Ataque Anisotrópico e do Processo de Queima de Pastas Metálicas em Células Solares**. Porto Alegre. 2011. 73 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

LU, P.; Lennon, A.; Wenham, S. Laser-doping through anodic aluminium oxide layers for silicon solar cells, **Journal of Nanomaterials**, vol. 2015, Article ID 870839, 8 p, 2015.

MACDONALD, D.; Geerligs, L. J. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon, **Applied Physics Letters**, v. 85, n.18, 2004, pp. 4061-4063.

MALLMANN, A. P. 2006. **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.

MARCOLINO, J. B.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento e análise de células solares com campo retrodifusor formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. **Rev.Esc. Minas**, vol.66, n.3,2013, pp. 223-229.

MARCOLINO, J. B. **Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**.

Porto Alegre. 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MARKVART, T.; Castañer, L. **Solar Cells Material, Manufacture and Operation**, Great Britain: Elsevier, 2005. 555 p.

MCLINTOSH, K. R.; Cudzinovic, M. J.; Smith, D. D.; Mulligan, W. P.; Swanson, R. M. The choice of silicon wafer for the production of low-cost rear-contact solar cells. In: **3rd World Conference Photovoltaic Energy Conversion: 2003**, Osaka. Anais... 971-974.

MISHIMA, T.; Taguchi, M.; Sakata, H.; Maruyama, E. Development status of high-efficiency HIT solar cells, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 95, 2011, pp.18-21.

MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. **Relatório Técnico**, convênio FINEP 2102/09. 2015.

MOEHLECKE, A.; Zanesco, I.; Cañizo, C.; Luque, A. Experimental comparison between p and n bases for bifacial solar cells. In: **13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 1995**, pp. 1242-1245.

MULLIGAN, W. P.; Rose, D.H.; Cudzinovic, M. J.; Ceuster, D. M. De; McIntosh, K. R.; Smith, D. D.; Swanson, R. M. Manufacture of solar cells with 21 % efficiency, In: **9th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2004**, p. 387-90.

OSÓRIO, V. C. **Células Solares Bifaciais Finas com Campo Retrodifusor Localizado de Alumínio e Seletivo de Boro e Alumínio**. Porto Alegre. 2012. 155p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

OSÓRIO V. C.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Análise do Processo de Difusão/ Queima de Pastas Metálicas e da Passivação com SiO₂ em Células Solares Bifaciais Finas

com região p⁺ Localizada. In: **IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES: 2012**, São Paulo. Anais..., São Paulo: ABENS, 2012. p. 1-8.

PAWLIK, M.; Vilcot, J. P.; Halwax, M.; Aureau, D.; Etcheberry, A.; Slaoui, A.; Schutz-Kuchly, T.; Cabal, R. Electrical and chemical studies on Al₂O₃ passivation activation process, **Energy Procedia**, vol. 60, p. 85-89, 2014.

PEINER, E.; Schlachetzki, A.; Kruger, D.. Doping profile analysis in Si by electrochemical capacitance-voltage measurements. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 142, 1995, pp. 576-580.

PEREIRA, M. S. **Análise de *Gettering* por Alumínio no Processo de Fabricação de Células Solares**. Porto Alegre. 2007. 83 p. Dissertação e (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

PINTO, J. L; Zanesco, I; Moehlecke, A. Análise da contaminação e do campo retrodifusor em células solares dopadas com boro. In: **II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES: 2008**, Florianópolis. Anais...p. 1-9.

PLUMMER, J. D.; Griffin, P. Material and process limits in silicon VLSI technology, **Proceedings of the IEEE**, vol. 89, n. 3, 2001.

REHMAN, A.; LEE, S. H.; Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry, **The Scientific World Journal**, v. 2013, Article ID 470347, 13 p, 2013.

ROHATGI, A. Road to cost-effective crystalline silicon photovoltaics. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2003**, Osaka. Proceedings... Japão: WCPEC-3 Organizing Committee/ Arisumi Printing Inc., 2003, p. A29-A34.

SAITOH, T.; Hashigami, H.; Rein, S.; Glunz, S. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v.7, p. 426-436, September 2000. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-159X\(200009/10\)8:5%3C537::AID-PIP349%3E3.0.CO;2-W/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-159X(200009/10)8:5%3C537::AID-PIP349%3E3.0.CO;2-W/abstract)>. Acesso em: 2 de abril de 2017.

SCHMIDT, J. n-Type Silicon - The better material choice for industrial high-efficiency solar cells? In: **22th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007**, Milão. Proceedings... pp. 998-1001.

SCHMIGA, C.; Horteis, M.; Rauer, M. Large-area n-type silicon solar cells with printed contacts and aluminium-alloyed rear emitter. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2009**, Germany. Proceedings. pp. 1167–1170.

SCHMIGA, C.; Rauer, M.; Rüdiger, M. Aluminium-doped p⁺ silicon for rear emitters and back surface fields: results and potentials of industrial n-and p-type solar cells. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2010**, Valencia. Proceedings. Valencia: EU PVSEC, pp. 1163–1168.

SONG, D.; Xiong, J.; Hu, Z.; Li, G.; Wang, H.; An, H.; Yu, B.; Grenko, B.; Borden, K.; Sauer, K.; Roessler, T.; Cui, J.; Wang, H.; Bultman, J.; Vlooswijk, A. H. G.; Venema, P. R. Progress in n-type Si solar cell and module technology for high efficiency and low cost. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2012**, Austin. Proceedings... New York: IEEE, 2011, pp. 3004-3008.

SOPORI, B.; Basnyat, P.; Devayajanam, S.; Shet, S.; Mehta, V.; Binns, J.; Appel, J.; Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. In: **Conference Record of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2012**, Texas. Proceedings... Texas: IEE, 2012, pp. 1115-1120.

TOLMASQUIM, M.; Guerreiro, A; Gorini, R. Matriz Energética Brasileira: Uma perspectiva. **CEBRAP**, São Paulo, n^o 79, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/nec/n79/03.pdf>>. Acesso em 12 de março de 2017.

VALLÊRA, A.; Brito, M. As energias do presente e do futuro. In: **Gazeta de Física**. Meio século de energia fotovoltaica. Lisboa, 2005, vol. 29, pp. 10-15.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A.; Pereira, M. S. BR 10 2012 021508 0 Processo de Produção de Células Solares com Otimização da Qualidade das Lâminas de Silício Durante a Difusão de Alumínio. 2012, Brasil.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Analysis of the silicon dioxide passivation and forming gas annealing in silicon solar cells”, In: *ISES Solar World Congress*, pp. 1-9, Daegu, Coreia do Sul, Nov. 2015.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. **Relatório Final de Projeto FINEP**, convênio FINEP 01.080635.00, ref. 1359/08, 2012.^a

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Processo de difusão de dopantes em lâminas de silício para a fabricação de células solares, BR Patente PI12 030 606, BR 10 2012 030 606 9, 2012.^b

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Al e Passivação. **Relatório Final de Projeto**. Convênio ELETROSUL nº 1110140010, 2016, 379 p.

ZHAO, J.; Wang, A.; Altermatt, P. P.; Green, M. A.; Rakotoniaina, J. P.; Breitenstein, O. High efficiency PERT cells on n-type silicon substrates. In: **29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2002, Sydney. Proceedings... Sydney: IEEE, 2002, pp. 218–221.

ZHAO, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F. Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell, **Applied Physics Letters**, vol. 73, n. 14, pp. 1991-1993, 1998.

YOSHIKAWA, K.; Kawasaki H.; Yoshida, W. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26 %. **Nature Energy**, vol. 2, n. 5, 17032, 2017.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br