

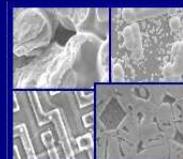


PUCRS

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

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

ANÁLISE DE *GETTERING* E DO CAMPO RETRODIFUSOR DE CÉLULAS SOLARES DOPADAS COM BORO

Jaqueline Ludvig Pinto

Licenciada em Física

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

**Porto Alegre
Março, 2008**



PUCRS

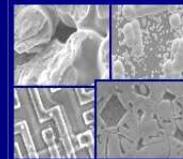
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

ANÁLISE DE *GETTERING* E DO CAMPO RETRODIFUSOR DE CÉLULAS SOLARES DOPADAS COM BORO

Jaqueline Ludvig Pinto

Licenciada em Física

ORIENTADOR: Profa. Dra. Izete Zanescó

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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.

**Porto Alegre
Março, 2008**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Izete Zanesco

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

Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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

Profa. Dra. Eleani Maria da Costa

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

Prof. Dr. João Bernardes da Rocha Filho

**Programa de Pós-Graduação em Educação em Ciência e Matemática
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar
a vida com paixão, perder
com classe e vencer com ousadia,
pois o triunfo pertence a quem se atreve...

A vida é muita para ser
insignificante.

(Charles Spencer Chaplin)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial para duas pessoas que sempre me apoiaram.

Meu marido Marcelo e minha filha Bruna. Obrigada pela paciência e por entender a minha ausência.

AGRADECIMENTOS

Eu tenho tantas pessoas para agradecer, mas não posso deixar de começar pelo meu marido Marcelo e a minha filha que eu amo muito Bruna a quem devo tudo que sou hoje.

Meu pai Darcy e a minha mãe Ilca Maria obrigada por estarem sempre presentes do meu lado.

Aos pais do Marcelo, a minha irmã Eliane e meus irmãos Pedro, Sergio, e o Beto.

Agradeço a PUCRS pela ajuda financeira (bolsa), CAPES (bolsa), CEEE, ELETROSUL, PETROBRÁS e FINEP pela infra-estrutura e material disponível para a realização deste trabalho.

A minha orientadora Izete a quem com certeza devo agradecer todos os dias, obrigado, ao meu co-orientador Adriano, mais do que professores, amigos com quem interagi ao longo desses dois anos e com quem participei de lutas que me trouxeram cada vez mais experiência e amadurecimento e, sem dúvida, são professores no sentido profundo da palavra.

Existem várias pessoas a quem eu gostaria de dedicar especial atenção pela importância que representaram que são os meus amigos de coração Márcia e Rodrigo e de agradecer aos meus colegas do NT-Solar que convivo todos os dias, que são: Gabriel Filomena, Juliane, Moussa, Ana Paula, Eduardo, Tiago, Paula, Gabriela, Filipe, Silvio, Dario, Ritinha e outros.

Aos professores presentes em minha banca de mestrado, Eleani e João Bernardes, meus agradecimentos especiais pela paciência e pelo apoio e a esta Faculdade e seus Professores, responsáveis pela minha formação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
2. A CÉLULA SOLAR	24
2.1. O crescimento do cristal.....	24
2.2. Junção pn	26
2.3. Evolução da Célula Solar.....	29
2.4. Células Solares Bifaciais	31
2.5. Parâmetros da Célula Solar.....	32
2.6. Resistência de Contato Metal-Semicondutor	35
2.7. Geração, Recombinação e Tempo de Vida	36
3. PROCESSOS DE CÉLULAS SOLARES	41
3.1. Fornos de Difusão	41
3.2. O Campo Retrodifusor	43
3.3. Passivação da Superfície	44
3.4. Mecanismos de <i>Gettering</i>	45
3.5. Mecanismo de <i>Gettering</i> por Boro.....	49
4. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA REGIÃO P⁺ E ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E <i>GETTERING</i>	52
4.1. Medição do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários.....	52
4.2. Texturação e Limpeza Química.....	55

4.3. Deposição e Difusão	56
4.4. Análise dos Resultados para o Tubo de Carbetto de Silício	60
4.5. Análise dos Resultados para Tubos de Quartzo	61
4.5.1. Avaliação da Contaminação dos Tubos.....	61
4.5.2. Tubo de Carbetto de Silício X Tubo de Quartzo,	64
4.5.3. Influência do Tempo de Vida Inicial	65
4.5.4. Influência da Deposição do Dopante na Resistência de Folha	66
4.5.5. Determinação Experimental da Resistência de Folha.....	68
5. FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	71
5.1. Difusão de Boro e Fósforo em Diferentes Processos.....	71
5.1.1. Processo de Fabricação	71
5.1.2. Oxidação Durante 30 minutos.....	73
5.1.3. Oxidação Durante 120 minutos.....	76
5.2. Difusão Simultânea de Fósforo e Boro	80
5.2.1. Processo de Fabricação	80
5.2.2. Difusão a 900 °C.....	81
5.2.3. Difusão a 1000 °C.....	83
5.2.4. Difusão a 820 °C.....	84
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Método de crescimento Czochralsky CZ, com aquecimento resistivo e indutivo.....	25
Figura 2.2 - Esquema da junção pn.	28
Figura 2.3. Estrutura de uma célula solar bifacial de alta eficiência.	31
Figura 2.4. Curva característica I-V de uma célula solar sob condições de medida padrão. A densidade de corrente é a razão entre a corrente do dispositivo e área do mesmo [8].....	34
Figura 2.5. Esquema representativo da resistência serie de uma célula solar.....	35
Figura 2.6. Eficiência em função do tempo de vida dos portadores minoritários [32].	40
Figura 3.1. Desenho esquemático de um forno convencional [32].....	41
Figura 3.2. Constituição de um forno de processamento rápido típico.....	42
Figura 3.3. Forno de processamento térmico rápido.....	43
Figura 4.1. Equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, utilizado para medidas de tempo de vida dos portadores minoritários.....	53
Figura 4.2. Esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade [32].....	54
Figura 4.3. Curva obtida com o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, para medir o tempo de vida dos portadores minoritários.....	54
Figura 4.4. Spinner utilizado no Laboratório de Fotolitografia do NT-Solar.	57
Figura 4.5. Formação do filme dopante pela técnica de spin-on, (a) o substrato é submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa, (c) difusão. [41].....	58
Figura 4.6. Forno Convencional que foi utilizado para realizar as difusões, instalado no Laboratório de difusões do NT-Solar.....	59
Figura 4.7. Equipamento “quatro pontas” utilizado para medição da resistência de folha.	60

- Figura 4.8. Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício Cz, tipo p, com (CZ-P) e sem (CZ) *pré-gettering*, antes e depois das difusões do boro com o dopante PBF20 em forno convencional..... 66
- Figura 4.9. Resistência de folha em função dos parâmetros do processo para a difusão de boro com o dopante líquido PBF20..... 69
- Figura 5.1. Equipamento de serigrafia (*screen printing*) utilizado na deposição de pastas instalado no Laboratório de Metais do NT-Solar..... 72
- Figura 5.2. Forno de infravermelho para queima de pastas serigrafias instalados no Laboratório de Metais do NT-Solar. 73
- Figura 5.3. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square em uma lâmina texturada, (a) após difusão de boro e (b) após oxidação a 1000 °C durante 30 minutos.75
- Figura 5.4. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após difusão de POCl_3 (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro. 76
- Figura 5.5. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após a oxidação de passivação (a) na face com dopagem de fósforo e (b) na face com dopagem de boro. 77
- Figura 5.6. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após o processo de difusão de boro. 78
- Figura 5.7. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após o processo de difusão boro e fósforo e oxidação térmica a 1000 °C durante 120 minutos..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores de coeficientes de segregação (k_0) de vários elementos no contato entre fases sólidas e líquidas de Si [14].	25
Tabela 2.2. Comparação entre as técnicas [16].	26
Tabela 3.1. Comprimento de difusão (L) em silício Cz após mecanismos de gettering por alumínio, por fósforo e <i>co-gettering</i> por alumínio e fósforo [43].	50
Tabela 3.2. Comparação entre boro e alumínio para formação de região BSF [45].	51
Tabela 4.1. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) e da resistência de folha (R_{\square}) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de carbetto de silício.	61
Tabela 4.2. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos de Si-CZ realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.	62
Tabela 4.3. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos de Si-CZ com pre-gettering de fósforo (CZ-P) realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.	63
Tabela 4.4. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos Si-FZ realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.	63
Tabela 4.5. Resultados para a resistência de folha (R_{\square}) e tempo de vida dos portadores minoritários (τ), após difusão de boro em tubo de carbetto de silício (A) e em tubo de quartzo (B).	64
Tabela 4.6. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de quartzo.	65
Tabela 4.7. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por <i>spin-on</i> com velocidade angular de 3000 rpm.	67
Tabela 4.8. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por <i>spin-on</i> com velocidade angular de 5000 rpm.	67

Tabela 4.9. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por <i>spin-on</i> com velocidade angular de 3000 rpm.	68
Tabela 4.10. Tempo de vida dos portadores minoritários antes e após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por <i>spin-on</i> com velocidade angular de 3000 rpm.	69
Tabela 5.1. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para a temperatura de queima de pasta de 950 °C e velocidade de esteira de 220 cm/min.	74
Tabela 5.2. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares em função da temperatura de queima de pasta para a velocidade de esteira de 220 cm/min.	79
Tabela 5.3. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares de 4,16 cm ² processadas em uma lâmina.	80
Tabela 5.4. Valores médios da tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das sete células solares de 4,16 cm ² processadas em cada uma das três lâminas.	80
Tabela 5.5 Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 15 minutos a 900 °C em função da temperatura de queima de pasta para a velocidade de esteira de 220 cm/min.	82
Tabela 5.6. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 15 minutos a 900 °C e temperatura de queima de pasta de 975 °C com velocidade de esteira de 230 cm/min.	82
Tabela 5.7. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 30 minutos a 1000 °C.	84
Tabela 5.8. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão a 820 °C em 15 minutos.	84

LISTA DE SÍMBOLOS

μ - micro

τ - tempo de vida dos portadores minoritários

ρ - resistividade da trilha metálica

η - eficiência

τ_{efet} - tempo de vida efetivo

m - mili

FF - fator de forma

I_L - Corrente gerada pela radiação solar

R_s - resistência série

R - resistência de folha

P - potência elétrica

$p_{\text{máx}}$ - Ponto de máxima potência

I - corrente elétrica

R - resistência elétrica

P_{inc} - Potência da radiação incidente

m' - Excesso de portadores

U - Velocidade de recombinação

J - densidade de corrente

I_L - a corrente fotogerada

I_0 - a corrente de saturação

e - a carga do elétron

V - a tensão elétrica

k - a constante de Boltzmann

AM - Massa de Ar

PCD - decaimento da Fotocondutividade

RF - rádio Frequência

n - densidade de portadores em excesso

I_{mp} - corrente no ponto de máxima

J_{sc} - densidade de corrente de curto circuito

I_{sc} - corrente de curto-circuito

I_0 - corrente de saturação

R_2 - resistência devido ao material semicondutor

R_3 - resistência devido ao emissor entre os dedos

R_4 - resistência devido ao contato metal-semicondutor sob os dedos

R_5 - resistência devido aos dedos metálicos

R_6 - resistência devido ao busbar

R_p - resistência devido ao contato metal-semicondutor

RESUMO

PINTO, J. **Análise de *Gettering* e do Campo Retrodifusor de Células Solares Dopadas com Boro**. 2008. 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, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Esta dissertação teve como objetivo otimizar e analisar a formação do campo retrodifusor formado com boro e os efeitos de *gettering* e de contaminação com a deposição por *spin-on* do dopante líquido PBF20 e posterior difusão em forno convencional, bem como desenvolver dois tipos de processos para fabricação de células solares de 62 cm² com a estrutura n⁺pp⁺ em substratos de Si-CZ. Os efeitos de *gettering* e de contaminação foram avaliados por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários. Constatou-se que o tipo de tubo, o valor do tempo de vida dos minoritários inicial e o tipo de lâmina de silício não interferem no valor do tempo de vida dos minoritários após difusão do dopante PBF20, com valor médio final da ordem de 11 μs para todas as amostras. Os resultados experimentais da resistência de folha (R_□) mostraram que a melhor velocidade angular utilizada para a deposição do dopante deve ser de 3000 rpm e que para obter a resistência de folha da ordem de 20 Ω/□, a difusão deve ser a 1000 °C durante 30 minutos. Foram desenvolvidos dois processos para fabricação de células solares com boro na face posterior, formado com o dopante líquido PBF20 difundido em forno convencional. No primeiro processo implementado, as difusões de boro e fósforo foram realizadas em processos separados. Foram avaliados dois processos de oxidação a 1000 °C para proteção da face com boro da difusão de fósforo. Para o tempo de oxidação de 30 minutos, a R_□ das regiões dopadas com boro aumentou para (42 ± 2) Ω/□. No entanto, quando a oxidação foi realizada durante 120 min este parâmetro permaneceu similar ao valor anterior à oxidação. A maior eficiência das células industriais foi de 10,4 % com um fator de forma de 0,74, típico para metalização por serigrafia. Para células de 4,16 cm², a maior eficiência foi de 12,3%. O segundo processo desenvolvido foi focado na difusão simultânea de boro e fósforo. Com a difusão a 900 °C durante 15 min, a maior eficiência foi de 10,5 %, muito próxima ao valor obtido com o processo de difusão de boro e fósforo separados. Na difusão a 1000 °C com duração de 30 min, a eficiência máxima obtida com este processo foi

de 8,2%. No processo de co-difusão a 820 °C durante 15 min, a densidade de corrente de curto-circuito média e a tensão de circuito aberto foram ligeiramente maiores que o resultado para a co-difusão a 900 °C. No entanto, a melhor eficiência foi de 9,9%, limitada pelo fator de forma. Em resumo, constatou-se que a difusão de boro a partir do dopante líquido PBF20 em forno convencional limita o tempo de vida dos portadores minoritários e que o processo de difusão simultânea de boro e fósforo permite fabricar células solares industriais de 10,5%.

Palavras-Chaves: Células Solares, *Gettering*, Campo Retrodifusor (BSF)

ABSTRACT

PINTO, JAQUELINE. **Gettering and Back Surface Field Analysis of Solar Cells Doped with Boron**. Porto Alegre. 2008. Thesis (Master's degree in Engineering and Technology of Materials). Post-Graduation Program in Engineering and Technology of Materials, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This dissertation work had as objective the optimization and analysis of the production of back surface field by boron diffusion and the effects of gettering and contamination with the deposition of PBF20 liquid dopant by spin-on of the and diffusion in conventional furnaces, as well the developing of two process sequences for the fabrication of 62 cm² solar cells with n⁺ pp⁺ structure in CZ-Si. The gettering and contamination effects were evaluated by the measurement of the minority carrier lifetime. It was verified that the kind of tube, the value of the initial minorities lifetime and the silicon wafer do not interfere in the value of the minorities lifetime after diffusion of PBF20 dopant, with final average value around 11 μs for all samples. Experimental sheet resistances (R_□) shown that the best for dopant deposition must be 3000 rpm and to obtain sheet resistance of 20 Ω/□, convencional diffusion parameteres must be 1000 °C during 30 minutes. It was developed two processes for the manufacturing of solar cells with boron on back side, formed by PBF20 liquid dopant diffusion in conventional furnaces. In the first implemented process, the boron and phosphorous diffusion were carry out in separated steps. It was evaluated two oxidation processes at 1000 °C to mask boron doped side from phosphorous diffusion. For a 30 minutes oxidation, the R_□ of boron doped region increased to (42 ± 2) Ω/□. However, when the oxidation was performed during 120 minutes, this parameter remained similar to the value before the oxidation. The highest efficiency of industrial cells was 10.4 % with a fill factor of 0.74, typical for solar cells with metal grid deposited by screen printing. For 4.16 cm² solar cells, the highest efficiency was 12.3 %. The second process developed was focused in the simultaneous diffusion of boron and phosphorous. For the diffusion at 900 °C during 15 minutes, the top efficiency was 10.5 %, closer to the value obtained with the process of boron and phosphorous separately diffused. In the diffusion at 1000 °C, by 30 minutes, the maximum efficiency obtained with this process was 8.2 %. In the process of co-diffusion at 820 °C during 15 minutes, the averaged of short circuit current density and open circuit voltage were lightly larger than the results, from co-diffusion at 900

°C. However, the best efficiency was 9.9 %, limited by the fill factor. In summary, it was verified that the boron diffusion by the PBF20 liquid dopant in conventional furnaces limits the minorities carrier and the simultaneous diffusion process of boron and phosphorous allows the manufacturing of 10.5% efficiency industrial solar cells.

Key-words: Solar cells, Gettering, Back Surface Field (BSF)

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As fontes convencionais de energia provêm da energia que nosso planeta recebe ou recebeu do Sol. A irradiância incidente no planeta é aproximadamente $1,3 \text{ kW/m}^2$ denominada de constante solar. Entretanto, é preciso lembrar que boa parte desta energia, cerca de 30%, é refletida pela atmosfera, não alcançando a superfície da Terra. A superfície do nosso planeta recebe aproximadamente 4×10^8 Joules por dia. Portanto, é grande a quantidade de energia solar que chega à superfície terrestre e está disponível para o uso, isto é, para o aproveitamento desta fonte de energia, a qual é abundante, gratuita e limpa.

Por razões óbvias, países de clima tropical, como o Brasil, devem ser os maiores interessados no seu aproveitamento. Não basta, no entanto, utilizá-la apenas para produzir biomassa através da fotossíntese e nem para, de forma indireta, encher os reservatórios de água das usinas hidrelétricas. Seu uso para aquecimento direto de um fluido torna-se cada dia mais difundido; porém, sua conversão em energia elétrica utilizando módulos fotovoltaicos ainda é restrita. Uma das razões são os altos investimentos iniciais, que se justifica em situações “nobres” como para fins espaciais ou para uso em comunidades remotas, devido ao alto custo da transmissão da energia elétrica produzida por grandes usinas torná-la proibitiva. Atualmente, tecnologias inovadoras do tipo como concentradores solares, utilizando células fotovoltaicas de alta eficiência, estão contribuindo para reduzir o custo da eletricidade produzida a partir da radiação solar para níveis competitivos com as fontes tradicionais de produção de energia.

Em países desenvolvidos como Alemanha, Japão, Estados Unidos, Espanha, Itália, etc, incentivos dos governos para instalar sistemas fotovoltaicos, associados ao crescimento do mercado e da eficiência de células solares, resultam em um mercado de nove bilhões de dólares anualmente.

A utilização de células solares fotovoltaicas iniciou-se em satélites artificiais, por ocasião da corrida espacial dos anos 60 e 70. Em virtude de a energia solar estar disponível o tempo todo e o satélite precisar constantemente de energia para o funcionamento de seus mecanismos, foi optado por essa fonte de energia. Houve, então, um desenvolvimento muito grande da tecnologia desses dispositivos, mostrando a necessidade de serem utilizados também na superfície da Terra [1].

Devido ao aumento das necessidades energéticas da sociedade atual e a importância do impacto da política adotada para a sociedade e o meio ambiente [2], existindo uma forte necessidade de substituição da energia fóssil por fontes de energia renováveis, os especialistas apontam este tipo de fonte de energia, como solução para suprir a demanda e servir de base para um desenvolvimento sustentável. Neste contexto, a produção de energia elétrica a partir da conversão da energia solar ganha destaque devido às suas características, tais como baixo impacto no meio ambiente, inesgotabilidade, modularidade, rapidez de instalação, etc.

Esse processo de conversão de energia solar é realizado por módulos fotovoltaicos, cada um deles constituído de várias células solares. As células solares no módulo fotovoltaico são protegidas das intempéries e danos de manuseio pela colocação de uma placa de vidro e acabamentos elétricos e mecânicos. As conexões elétricas geralmente são realizadas em série para determinar a tensão elétrica de saída. A célula solar se aquece, pois absorve a energia solar que não é convertida em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. O aquecimento reduz a eficiência da célula solar [3].

Esta conversão de energia está em crescimento e de modo avançado em todo mundo, principalmente nos países desenvolvidos [4]. Para exemplificar, nos últimos anos o mercado de módulos fotovoltaicos está crescendo a taxas superiores a 40% ao ano [5]. Em 2005, a produção mundial de módulos foi de 1,8 GW, com um crescimento de 45% em relação à produção do ano anterior, sendo que 90,6% do mercado mundial é relativo a módulos fotovoltaicos em silício cristalino [6].

O Brasil é um país com possibilidade de suprir parte da demanda futura utilizando esta tecnologia estratégica, pois recebe índices de radiação solar elevadas

de norte a sul e possui grandes reservas de quartzo, a matéria prima para a fabricação de células solares em silício cristalino. Além disso, grande parte dos 10 milhões de brasileiros que não dispõem de energia elétrica em suas residências encontra-se em locais isolados e afastados. Devido a estes motivos, os sistemas fotovoltaicos autônomos tornam-se uma opção economicamente e tecnologicamente viável. Estima-se que no Brasil estão instalados 12 MW em sistemas autônomos e 40 kW em sistemas experimentais conectados à rede elétrica convencional [7]. A instalação de sistemas autônomos foi impulsionada principalmente por programas governamentais, tais como o PRODEEM e no momento, pelo Programa Luz para Todos.

No Brasil os investimentos nesta área estão em pleno crescimento, porém ainda não atingiram os níveis desejados. Atualmente a célula solar mais eficiente (17%) no País foi desenvolvida pela equipe do Núcleo Tecnológico de Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS, coordenada pelo Professor Adriano Moehlecke e Professora Izete Zanescio, convênio com o Laboratório de Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) [8]. Cabe observar que o NT-Solar, sede do Centro Brasileiro para Desenvolvimento de Energia Solar Fotovoltaica, CB-Solar, está desenvolvendo vários processos de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos em nível pré-industrial e de laboratório.

Nos países em desenvolvimento, a energia solar fotovoltaica é muito oportuna e requer infra-estrutura local de empresas para vender e instalar os equipamentos e prestar a assistência técnica necessária, além de exigir financiamento, muitas vezes não disponível. Ainda assim, os mercados estão crescendo em países como Índia, Marrocos, Quênia, África do Sul entre outras. O problema primordial que dificulta o uso desta tecnologia é econômico, pois o país é pouco eficiente na interação entre quem desenvolve o conhecimento e quem determina suas aplicações. Uma das linhas de pesquisa é o desenvolvimento de células solares e módulos fotovoltaicos de alta eficiência e/ou baixo custo. Porém, manter este desenvolvimento com as duas características em um mesmo dispositivo não é tarefa fácil e simples. Até hoje, nenhuma tecnologia ou material conseguiu atingir completamente este objetivo, pois os dispositivos de alta eficiência [9] são demasiado caros e os de baixo custo não alcançam resultados que satisfaçam as necessidades.

No que se refere às células solares, a redução do custo da energia elétrica produzida pode ser conseguida tanto pela redução dos custos de produção quanto pelo incremento da eficiência das células solares [10]. Apesar das células solares de laboratório fabricadas em silício monocristalino terem atingido a eficiência 24,7% no final do século 20 [11], os valores médios industriais estão dentro do intervalo de 12% a 15%. As células fabricadas em laboratórios são muito caras, porém células industriais não possuem altas eficiências [12].

As indústrias utilizam emissores homogêneos e serigrafia para a formação das regiões de contato metálico. São processos simples e de baixo custo, porém a eficiência das células solares está limitada a valores inferiores a 15% [13]. O uso de emissores seletivos no lugar de emissores homogêneos e/ou processos de metalização de alta definição permitem aumentar a eficiência [13].

A maior eficiência alcançada em células de silício monocristalino, crescido pela técnica *float-zone* (Si-FZ), de 4 cm² de área, é de 24,7% [11]. Este dispositivo foi desenvolvido na Universidade de New South Wales, Austrália. Em substratos de silício monocristalino Czochralski (Si-CZ), em células de mesma área, a máxima eficiência é de 22%. A eficiência alcançada em células processadas em substratos de silício multicristalino (Si-MC) é de 19,8%, para uma área de 1 cm². O processo para a obtenção destes dispositivos é elaborado e caro e, em consequência, foram fabricados em laboratórios de centros de pesquisa com destaque internacional. No entanto, a eficiência alcançada em células de grande área é inferior. Em substratos de Si-FZ a máxima eficiência é de 21,5% para uma área de 149 cm² e foi obtida pela empresa Sunpower. Em lâminas de Si-CZ, de área similar, a máxima eficiência é de 18,3%, alcançada pela BP Solar. O trabalho em conjunto da Universidade de Konstanz, BP Solar e Photowatt resultou em uma célula solar processada em substrato de silício multicristalino com eficiência de 17,6%, para uma área de 144 cm² [12].

O objetivo desta dissertação foram otimizar experimentalmente e analisar a formação do campo retrodifusor formado com boro e desenvolver processos de fabricação de células solares com a estrutura n⁺pp⁺ em substratos de silício CZ. Os objetivos específicos centraram-se:

1) na avaliação dos mecanismos de *gettering* por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários e na otimização experimental da resistência de folha em lâminas de Si-CZ com deposição por *spin-on* do dopante líquido PBF20 e difusão em forno convencional;

2) na implementação e análise de um processo de fabricação de células industriais com a difusão de boro e fósforo em processos separados e

3) no desenvolvimento e análise de um processo com difusão simultânea de boro e fósforo.

O capítulo dois apresenta um resumo sobre a célula solar. Apresenta-se a estrutura básica, os parâmetros de caracterização e o estado da arte.

No capítulo seguinte apresentam-se as técnicas empregadas para a formação do campo retrodifusor e uma revisão sobre os mecanismos de *gettering* e *gettering* por boro em silício CZ.

A metodologia e a análise dos resultados para os processos de difusão de boro em fornos convencionais, depositado por *spin-on* são apresentados no capítulo quatro. Especificamente, apresenta-se a avaliação da contaminação dos tubos nos processos, a influência do tempo de vida inicial das lâminas de silício nos resultados e a determinação experimental da resistência de folha da região p^+ formada pela técnica proposta.

No quinto capítulo descrevem-se e analisam-se dois processos para fabricação de células solares com formação do campo retrodifusor pela difusão de boro depositado por *spin-on* e difundido em forno convencional.

Para finalizar este trabalho, o sexto capítulo apresenta as conclusões e sugestões de continuidade.

2. A CÉLULA SOLAR

2.1. O crescimento do cristal

O crescimento do cristal é feito utilizando dois métodos:

- Processo de *Czochralski*
- Técnica da fusão zonal flutuante (*float-zone*) (Si-FZ)

O processo CZ foi inventado em 1918 pelo pesquisador Czochralski, tendo sido aperfeiçoado para a obtenção de cristais de Si por Teal e Buehler em 1952

Neste método, coloca-se uma semente de silício em contacto com o silício fundido. O cristal é crescido lentamente em movimento de rotação e translação. O produto final é um lingote cilíndrico. O controle de impurezas deve ser eficaz para obter lâminas de qualidade para fabricação de células solares.

Deve-se ter o cuidado para que o silício fundido não se contamine com impurezas oriundas do material do cadinho. Uma razão que faz este método ter sucesso, é que ele por si só, segrega impurezas.

Grandes lingotes de cristal são normalmente obtidos pelo método CZ, onde uma semente do cristal é introduzida no material fundido e a cristalização na interface sólido-líquido ocorre em virtude do gradiente de temperatura existente. O cristal é crescido, à medida que a semente é puxada para fora do líquido [14]-[15]. A diferença de temperatura entre o líquido e a semente e a velocidade de puxamento da semente são utilizados para controlar a taxa de crescimento e as dimensões do cristal. Uma baixa taxa de crescimento é geralmente utilizada, resultando em um lento resfriamento do lingote cristalino, prevenindo o acúmulo de tensão e inibe a formação de discordâncias e outros defeitos. A Figura 2.1 mostra um forno CZ

utilizado para o crescimento.

O segundo método requer um lingote de silício policristalino e uma semente de silício monocristalino. O material policristalino é colocado sobre a semente monocristalina e é fundido.

Enquanto o lingote está parado uma bobina da rádio-freqüência vai fazendo uma passagem lenta fundindo o silício. Este solidifica em forma de cristal. Este processo deve ser repetido várias vezes para assegurar que o material fique uniforme. Tal como no primeiro método, as impurezas também são preocupações importantes. Uma desvantagem deste método é que segrega menos impurezas que o método anterior. A Tabela 2.1 indica valores de coeficiente de segregação de vários elementos [14].

Tabela 2.1. Valores de coeficientes de segregação (k_0) de vários elementos no contato entre fases sólidas e líquidas de Si [14].

Elemento	Al	As	B	C	Cu	Fe	O	P	Sb
k_0	0,002	0,3	0,8	0,07	4×10^{-4}	8×10^{-6}	1,25	0,35	0,023

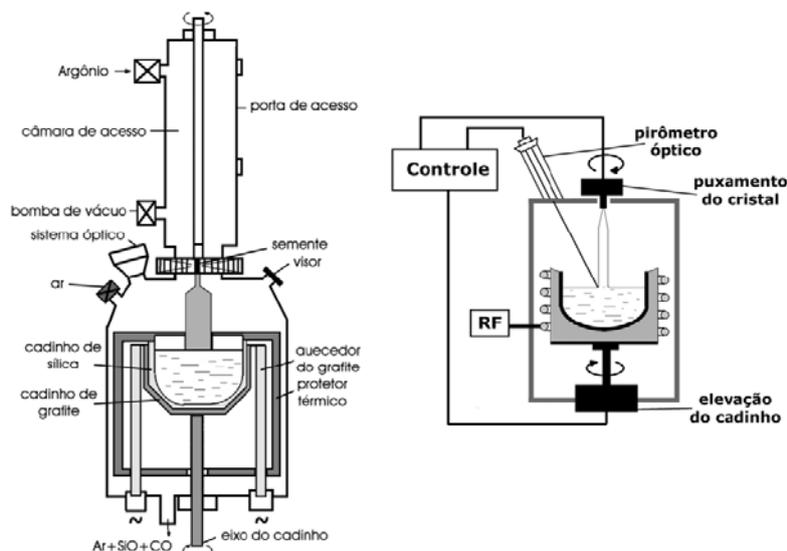


Figura 2.1. Método de crescimento Czochralsky CZ, com aquecimento resistivo e indutivo.

Normalmente, o equipamento é provido de um sistema automatizado, com o controle da velocidade de puxamento, feito a partir da medida óptica do diâmetro do

tarugo.

O processo FZ produz Si monocristalino de maior pureza que o processo CZ. Na Tabela 2.2 apresenta-se uma comparação entre as características do lingote resultante do processo CZ e FZ.

Tabela 2.2. Comparação entre as técnicas [16].

Parâmetro / técnica de obtenção	FZ	CZ
Tempo de vida dos portadores minoritários (μs)	100 a 900	10 a 600
Conteúdo de oxigênio (átomos / cm^3)	$10^{15} - 10^{16}$	$10^{17} - 10^{18}$
Conteúdo de carbono (átomos / cm^3)	$10^{15} - 10^{16}$	$10^{16} - 10^{17}$
Orientação cristalográfica	<111> e <100>	<111> e <100>
Dopantes usuais	Boro e fósforo	Boro, fósforo, antimônio, arsênico
Resistividade (tipo p) $\Omega\cdot\text{cm}$	0,1 a 3000	0,005 a 60
Resistividade (tipo n) $\Omega\cdot\text{cm}$	0,1 a 3000	0,005 a 60

O lingote monocristalino pode ter a orientação cristalográfica <100> ou <111>. Em seguida ele é cortado com serras de fio, para a produção de lâminas de silício com espessura de 300 μm a 500 μm .

O silício monocristalino não é o único material usado em células fotovoltaicas. O silício policristalino também é usado na tentativa de diminuir os custos de fabricação, embora as células solares não sejam tão eficientes como as fabricadas em silício monocristalino.

Silício amorfo, que não tem a estrutura cristalina, também é usado, novamente na tentativa de reduzir os custos de produção. Outros materiais usados são arsenieto de gálio, di-seleneto de cobre e índio e telureto de cádmio.

2.2. Junção pn

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmund

Becquerel, que observou uma diferença de potencial ao expor à luz dois eletrodos de prata num electrólito [17]. Em 1877, W.G. Adams e R.E. Day fabricaram a primeira célula solar baseada em dois eletrodos de selênio que produzida uma corrente elétrica quando expostos à radiação solar [18]. Porém, a eficiência destes sistemas era tão reduzida que o desenvolvimento de células solares para aplicações terrestres teve que esperar por uma compreensão mais completa dos semicondutores, até à descoberta dos transistores, por Shockley, Bardeen e Brattain [19] em 1947. Os anos que se seguiram foram os inícios de uma intensa atividade no desenvolvimento de células solares.

Células solares são dispositivos capazes de converter energia solar diretamente em eletricidade, sendo que para isso são utilizadas as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores. O princípio básico de seu funcionamento é o efeito fotovoltaico. Estas células são fabricadas a partir de um material semicondutor e em geral utiliza-se o silício. Basicamente uma célula solar é uma junção p-n que ao receber radiação solar irá produzir uma corrente elétrica e diferença de potencial elétrico.

A célula solar mais típica tem uma das faces do silício dopada com fósforo. A outra face deve ser dopada com um elemento do grupo III da tabela periódica, como por exemplo, o boro ou alumínio.

O silício cristalino, que é utilizado como matéria prima da célula, possui certas propriedades físicas específicas. O átomo de silício possui exatamente quatro elétrons em sua última camada eletrônica. Estes quatro elétrons estão todos sendo compartilhados por ligações covalentes. Certas impurezas são acrescentadas ao cristal de silício para torná-lo tipo n ou tipo p.

Se for realizada uma difusão de fósforo no silício, neste caso, alguns átomos de Si são substituídos por átomos de fósforo que pertencem ao grupo V da tabela periódica. Conseqüentemente, possuem cinco átomos na última camada de valência. Portanto, os átomos de fósforo terão quatro de seus elétrons compartilhados, restando um elétron que não faz parte de uma ligação covalente.

Ocorre então que os elétrons do fósforo que não estão fazendo parte de uma ligação covalente conseguem romper facilmente a sua ligação com o núcleo. Este elétron poderá facilmente saltar para a banda de condução, à temperatura baixa, por excitação térmica. Neste caso, estes elétrons passam a ser considerados livres e o silício é denominado tipo n.

O boro possui três átomos na banda de valência na última camada, portanto apresenta um elétron a menos por átomo na formação das ligações covalentes como o silício, formando uma lacuna definida como a ausência de um elétron.

Se for realizada uma experiência imaginária onde as duas partes são colocadas em contato, elétrons fluem de regiões de alta concentração eletrônica, para regiões de baixa concentração. Este desequilíbrio de cargas que ocorre na fronteira entre a região p e n será responsável pelo surgimento de um campo elétrico, que irá se opor à tendência natural da difusão de elétrons e lacunas. Assim, uma situação de equilíbrio será atingida, conforme pode ser visto na Figura 2.2.

De forma análoga, este comportamento seria esperado também para as lacunas. Entretanto, quando elétrons deixam o lado tipo n ocorre o surgimento de cargas positivas na fronteira do contato pn. Da mesma forma ocorre um acúmulo de carga negativa no lado tipo p.

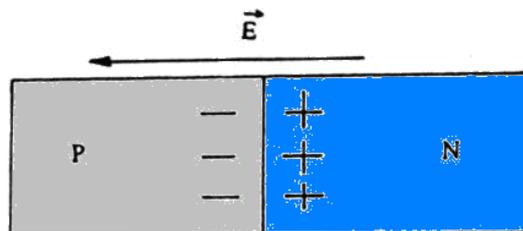


Figura 2.2 - Esquema da junção pn.

Devido ao surgimento deste campo elétrico local, o fluxo de portadores de carga nessa região diminui quase totalmente, uma vez que este campo possui sentido oposto ao do movimento natural das cargas. Diz-se que foi criada uma barreira ao movimento movimentos desses portadores de carga.

No momento em que fótons incidem na célula solar haverá a formação de pares elétrons e lacunas. Para cada fóton que possui energia suficiente, haverá a formação de um par elétron-lacuna. Nestas condições, os elétrons produzidos poderão fluir para o lado tipo n e as lacunas para o lado tipo p. Este fluxo de elétrons será responsável pelo surgimento de uma corrente e diferença de potencial, produzindo potência, que é exatamente o produto destas duas grandezas físicas.

A estrutura mais simples de uma célula solar em silício cristalino é com a formação junção np simples, difundindo fósforo em uma das faces de uma lâmina do tipo p e fazendo contatos ôhmicos em ambos os lados.

2.3. Evolução da Célula Solar

Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico em células eletrolíticas em 1839. Em 1873, Smith descobriu a fotocondutividade no selênio. Em 1877, Charless Fritts construiu a primeira célula fotovoltaica em material semiconductor, ao cobrir o selênio com uma camada ultrafina de ouro. Os dispositivos de Fritts mostraram-se muito ineficientes, transformando menos de 1% da luz absorvida em energia elétrica.

Em 1914, o efeito fotovoltaico foi pela primeira vez relacionada com a existência de uma barreira de potencial elétrico. Nos anos 30, tanto a célula de selênio quanto a célula de óxido de cobre foram empregadas em dispositivos fotossensíveis (fotômetros) para uso em fotografia. Essas células solares, contudo, apresentaram eficiência de conversão menor do que 1%.

Um progresso na eficiência da célula solar ocorreu com o desenvolvimento da primeira célula de silício por Russel Ohl em 1941. Em 1954, três pesquisadores, G.L.Pearson, Daryl Chapin e Calvin Fuller, desenvolveram uma célula de silício com 6% de eficiência de conversão [20]. Com melhorias no processo de fabricação e desenvolvimento da teoria de operação do dispositivo, a eficiência chegou a 14% em 1958. Nos anos 70 ocorreram quatro importantes acontecimentos na área fotovoltaica [20]:

- os laboratórios Comsat anunciaram o desenvolvimento da célula solar “violeta”, que maximizava a resposta da região próxima ao violeta (300 nm a 800

nm). Isso acontecia devido à utilização de junções muito rasas (0,25 μm) e camada anti-reflexo (AR) de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5);

- o Centro de Pesquisas Lewis da NASA apresentou a célula solar com campo retrodifusor, *back surface field* (BSF). Essas células apresentaram melhores correntes de curto circuito e tensão de circuito aberto.

- a International Business Machines (IBM) patenteou a célula solar de arseneto de gálio e alumínio (GaAlAs).

- foi introduzida a superfície formada por micropirâmides, a qual permitiu alcançar eficiências de 17%. A rugosidade da face frontal reduz drasticamente a refletância do dispositivo, ou seja, evita a perda de muitos fótons por reflexão.

No final dos anos 80, células de silício e células de arseneto de gálio foram fabricadas e apresentaram eficiência superior a 20%. Loferski calculou que o máximo de eficiência teórica a ser obtida por uma célula de homojunção seria de 24 %, com a otimização da banda de energia proibida em 1,5 V [20].

Anos depois, obteve-se eficiência de 19,6% utilizando o processo de implantação iônica, como uma das alternativas à difusão térmica para a formação dos emissores. Na implantação iônica ocorre o bombardeamento na superfície da lâmina com íons de fósforo ou de boro, que penetram na rede cristalina do silício e incorporam-se nela. Esta técnica apresenta a vantagem de se fazer um controle preciso dos perfis de concentração de dopantes por meio da regulação da energia dos íons.

Em 1993 a produção de células fotovoltaicas atingiu a marca de 60 MWp, sendo o silício quase absoluto no "ranking" dos materiais utilizados. O silício, segundo elemento mais abundante no globo terrestre, tem sido explorado sob diversas formas: monocristalino, policristalino e amorfo. No entanto, a busca de materiais alternativos é intensa.

Células de filmes finos, além de utilizarem menor quantidade de material do que as que apresentam estruturas cristalinas requerem uma menor quantidade de energia no seu processo de fabricação, porém a eficiência alcançada é inferior

àquela de células de silício cristalino. Além disso, as células diminuem a eficiência com o tempo [9].

2.4. Células Solares Bifaciais

Durante as últimas duas décadas foram aplicados novos conceitos para melhorar a performance das células solares monofaciais [21]. As células bifaciais vêm sendo estudadas desde os anos 70 [22], [23]. As que alcançaram maiores eficiências empregam estruturas usadas em células monofaciais, p^+nn^+ e n^+pp^+ , mas com malhas metálicas e filmes anti-reflexos em ambas as faces, frontal e posterior. Estas devem ser fabricadas em substratos de alta qualidade que permitem que os portadores de carga minoritários, gerados muito distantes da junção p-n sejam coletados pela mesma, conforme ilustra a Figura 2.3. Tais estruturas foram estudadas nos anos 80 e foram repassadas para a indústria de módulos fotovoltaicos.

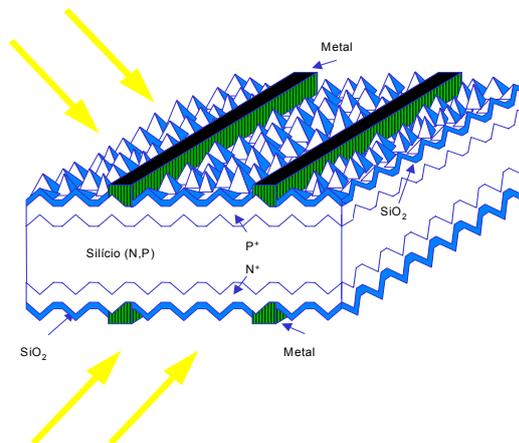


Figura 2.3. Estrutura de uma célula solar bifacial de alta eficiência.

Nos anos 90 ocorreu uma evolução na eficiência das células bifaciais. Pode-se citar como exemplo, em 1994, Moehlecke, Zanesco e Luque (IES-UPM, Espanha) desenvolveram um processo de fabricação de células bifaciais de alta eficiência, baseado em conceitos avançados de passivação de superfícies e *gettering* [24], [25].

Os primeiros laboratórios a produzirem células bifaciais de eficiência superior a 20% foram o Instituto de Energia Solar de Hameln/Emmerthal e o Instituto

Fraunhofer de Freiburg, ambos na Alemanha [26], [27].

Nos dias atuais, a melhor célula bifacial foi obtida nos laboratórios da Hitachi, no Japão, tendo alcançado a eficiências de 19,8% e de 21,3% com iluminação na face frontal e posterior, respectivamente. No entanto, o processo desenvolvido é complexo e de alto custo, devido ao alto número de passos de fotolitografia [28]. Células bifaciais com metalização por serigrafia, isto é, facilmente industrializáveis, alcançaram eficiências de 14,5%/12,7 % com silício FZ e 13,4%/11,5 % com silício Cz [29].

2.5. Parâmetros da Célula Solar

A radiação solar incidente em uma célula fotovoltaica provoca o aparecimento de uma fotocorrente I , que é diretamente proporcional a essa radiação, sendo aproximadamente igual a corrente de curto-circuito da célula, I_{sc} , se os efeitos da resistência série forem desprezados.

O aumento da temperatura também faz com que a banda proibida de energia do material semicondutor diminua, resultando em um acréscimo da fotocorrente gerada, I , de aproximadamente 0,1 %. Entretanto, a tensão de circuito aberto, V_{oc} , decresce a uma taxa de 0,3 %/°C, resultando que a potência gerada diminua em 1 % a cada 2,7 K de elevação da temperatura [30]. Portanto, a potência fornecida pela célula depende da radiação e da temperatura, necessitando de condições padrões, para que diferentes células possam ser comparadas entre si, sendo elas: espectro solar AM 1, 5 G, a irradiância de 1000 W/m² e a temperatura na célula de 25 °C.

Analisando a curva característica corrente elétrica x tensão e o circuito equivalente das células solares, pode-se constatar algumas dessas características [31]:

- a potência no curto-circuito é nula, porque no instante do curto a corrente é máxima, mas a tensão é nula;
- em circuito aberto não existe corrente externa. A geração e a recombinação de portadores de carga encontra-se em equilíbrio;
- o ponto de operação, no qual a potência entregue à carga alcança o seu maior valor, é denominado ponto de máxima potência (P_{max}). A respectiva corrente e

tensão são I_{mp} e V_{mp} ;

- o fator de forma (FF) é definido como a relação entre a potência no P_{max} e o produto tensão de circuito aberto V_{oc} vezes a corrente de curto-circuito I_{sc} . Valores usuais para células solares ficam entre 70 % e 80%. O FF é expresso por:

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.1)$$

- a eficiência é dada pela relação entre a potência no ponto P_{max} e a potência total da radiação solar P_{inc} . Células solares de silício normalmente encontrados no comércio alcançam a eficiência entre 13 % a 15 %. A eficiência máxima de células industriais é superior a 17% . A Equação 2.2 determina eficiência uma célula solar:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}} \quad (2.2)$$

Substituindo a Equação 2.1 na Equação 2.2 obtêm-se que a eficiência de conversão é dada por:

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{inc}} \quad (2.3)$$

Quando se incide radiação solar na célula solar são produzidas uma diferença de potencial (V) e uma corrente elétrica (I), tornando assim a célula, um dispositivo de produção de energia elétrica. A característica corrente-tensão (I-V) de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro associado com a corrente gerada pela radiação solar:

$$I = I_L - I_0 \cdot \exp\left[\frac{eV}{mkT}\right] - 1 \quad (2.4)$$

onde I representa a corrente elétrica do dispositivo, I_L = a corrente fotogerada, I_0 é a corrente de saturação, e = a carga do elétron, V = a tensão, k = a constante de

Boltzmann, m = o fator de idealidade (geralmente de 1 a 2) e T a temperatura em kelvin. A curva característica de uma célula solar de silício típica desenvolvida pela equipe do NT-Solar com apoio do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e do Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madri (UPM) [8] está representada na Figura 2.4.

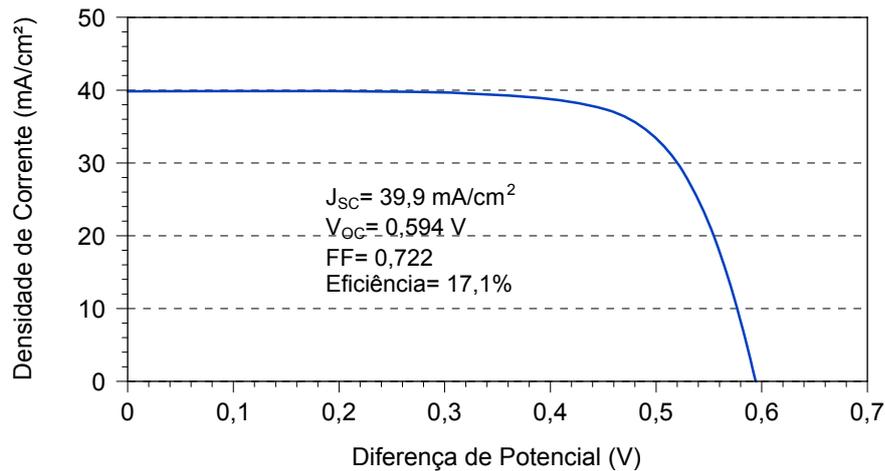


Figura 2.4. Curva característica I-V de uma célula solar sob condições de medida padrão. A densidade de corrente é a razão entre a corrente do dispositivo e área do mesmo [8].

A resistência em paralelo tem sua maior influência na região de maior tensão, onde a corrente gerada pela célula é muito pequena. Esta resistência deve-se as correntes de fuga pelas bordas da célula solar, por discordâncias ou fronteiras de grãos, quando existirem, e por perfurações da junção. A resistência em série tem sua origem nos contatos metálicos com o semicondutor, no próprio material semicondutor (resistência lateral do emissor e resistência da base) e a resistência das trilhas metálicas que constituem a malha de metalização. Portanto, se forem consideradas as resistências em série e em paralelo, a Equação 2.5 torna-se:

$$I = I_l - I_0 \cdot \exp\left[\frac{e(V + I.R_s)}{mKT} - 1\right] - \frac{V + I.R_s}{R_p} \quad (2.5)$$

O principal efeito da resistência em paralelo é de reduzir a tensão de circuito aberto e o fator de forma. A resistência em série também reduz o fator de forma, mas, ao contrário da em paralelo, diminui principalmente a corrente de curto-circuito.

A corrente elétrica gerada por uma célula solar está relacionada com a intensidade da radiação solar que incide sobre ela e varia linearmente. A tensão de circuito aberto varia logaritmicamente com a radiação solar. Assim, a concentração de energia solar sobre uma célula tem por objetivo aumentar a energia elétrica produzida por área de célula. Uma forma de alcançar este objetivo é o uso de células solares bifaciais associadas a sistemas ópticos para concentração de radiação solar. As células solares convencionais são projetadas para receber energia solar somente por uma das faces, na qual existe uma fina malha metálica. Com pequenas modificações no projeto da célula solar e incluindo uma malha metálica otimizada na face posterior, pode-se obter um dispositivo que produz energia elétrica nas duas faces.

As resistências série individuais de uma célula solar estão, representadas na Figura 2.5.

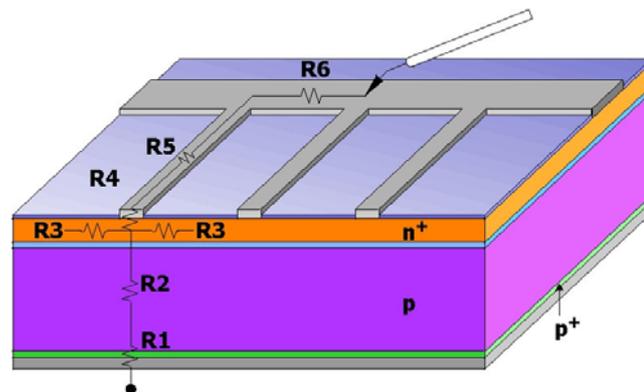


Figura 2.5. Esquema representativo da resistência série de uma célula solar.

onde:

R_1 – resistência de contato metal-semicondutor na superfície posterior total;

R_2 – resistência devido ao material semicondutor (base);

R_3 – resistência do emissor entre trilhas metálicas;

R_4 - resistência do metal-semicondutor sob trilhas de metalização;

R_5 - resistência das trilhas metálicas;

R_6 – resistência da barra coletora (*busbar*) de contato.

2.6. Resistência de Contato Metal-Semicondutor

A teoria que explica o comportamento das resistências de contato R_1 e R_4 foi

explorada por Schottky em 1939. O diodo que representa o contato metal-semicondutor foi denominado de barreira Schottky em sua homenagem, portanto, dá-se o nome de barreira Schottky ao contato entre um metal e um semicondutor. A altura desta barreira, entre outros parâmetros, depende da função trabalho dos elementos envolvidos e dos estados de superfície do semicondutor.

Em uma barreira Schottky ideal, com densidades de estados de superfícies realmente baixas ($<10^{14} \text{ cm}^{-2}$), a altura da barreira é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor. Se um metal está em contato com uma superfície semicondutora pura, é criada uma barreira de potencial similar àquela em uma junção p-n em um semicondutor, completando os requerimentos para um equilíbrio térmico entre diferentes concentrações de elétrons.

Se o metal é considerado um condutor ideal, então nenhum encurvamento é verificado no lado do metal e os elétrons são transferidos do semicondutor para o metal, a fim de alinhar os níveis de Fermi de ambos, deixando doadores ionizados no semicondutor.

O comportamento de um contato ôhmico é entendido pela relação entre a corrente elétrica e a queda de tensão no contato metal-semicondutor. Deveria ser linear, ou ao menos quase-linear, e a resistência de contato deveria ser baixa o suficiente, para que a energia perdida seja pequena.

2.7. Geração, Recombinação e Tempo de Vida

Quando um semicondutor é exposto à radiação solar, de um determinado comprimento de onda, surgem pares elétron-lacuna. Deste modo, considera-se a concentração dos portadores em um material semicondutor iluminado igual ao número de portadores em excesso neste material. Quando cessar a incidência de fótons no material, a concentração volta para o valor que corresponde ao equilíbrio, processo denominado de recombinação.

Existem três tipos principais de recombinação:

a) recombinação radioativa;

- b) recombinação Auger;
- c) recombinação Shockley-Read-Hall (SRH).

Qualquer defeito ou impureza na superfície do semicondutor é capaz de promover recombinação. A superfície da célula solar apresenta uma grande perturbação na estrutura cristalina e é um local de recombinação particularmente alta. A alta taxa de recombinação na vizinhança da superfície diminui consideravelmente a concentração de portadores minoritários.

Se aumentar o número de portadores minoritários acima do equilíbrio por alguma excitação externa, o excesso de portadores minoritários irá decair até o valor de equilíbrio devido a processos de recombinação. Um parâmetro crítico em células solares é a taxa de recombinação dos portadores e depende do excesso de portadores minoritários. Se, por exemplo, não há nenhum excesso de portadores minoritários, então a taxa de recombinação deve ser zero.

O tempo de vida dos portadores minoritários em um material é o tempo médio que os portadores podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários é a distância média que um portador pode se mover desde sua geração até sua recombinação, sendo calculado a partir do tempo de vida dos minoritários. O tempo de vida dos portadores minoritários depende fortemente do tipo e da magnitude dos processos de recombinação no semicondutor.

Para muitos tipos de células solares de silício, a recombinação SRH é o mecanismo dominante. A taxa de recombinação dependerá do número de defeitos existentes no material. Dependendo da forma de como é dopado o semicondutor, a quantidade de defeitos no dispositivo torna-se relativamente mais elevada, aumentando também a taxa de recombinação SRH.

A recombinação Auger, por sua vez, é mais provável em materiais altamente dopados. O processo de recombinação cresce à medida que se aumenta a taxa de dopagem do material.

O tempo de vida se define como o quociente entre o excesso de portadores

(m') e a taxa de recombinação U . Expressando de outra forma, na situação de equilíbrio, a concentração de excesso de portadores é igual ao produto do número de portadores que se recombinam na unidade de tempo, U , pelo tempo de vida médio (τ) de cada portador [9]:

$$m' = U \cdot \tau \quad (2.6)$$

O tempo de vida efetivo pode ser considerado como resultado dos três fenômenos:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (2.7)$$

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

Parâmetros elétricos característicos das células solares tais como a tensão de circuito aberto e a corrente de curto-circuito dependem do tempo de vida dos portadores minoritários. Isto porque os elétrons-lacunas gerados em regiões afastadas da junção pn somente serão coletados se seu tempo de vida for longo o suficiente.

O tempo de vida pode variar muito em lâminas comuns de silício para células solares variando aproximadamente entre 1 μ s e 1 ms. Este tempo mostra a qualidade do material, que depende, primeiramente, do método usado para crescer

o monocristal. Usualmente, a técnica fusão zonal flutuante (*Float Zone*) produz silício com maiores valores de tempo de vida que o crescimento pela técnica *Czochralski*.

O tempo de vida dos portadores minoritários varia muito durante os tratamentos e os processos térmicos. Logo, é indispensável estimar, experimentalmente, o tempo de vida, entre as etapas de processo, para poder monitorar e detectar problemas nos processos.

A Figura 2.6 mostra uma curva exponencial do aumento da eficiência com o melhoramento do tempo de vida [9]. As células solares foram simuladas no programa PC-1D, que simula os dispositivos em uma dimensão e foi considerado um substrato de silício tipo p, de 30 Ω .cm, com 300 μ m de espessura [9].

Observa-se que a eficiência tem crescimento significativo até tempos de vida da ordem de 100 μ s a 150 μ s, o que corresponde a comprimentos de difusão de mais de 500 μ m.

Os processos de recombinação reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários e, portanto, como consequência diminuem a tensão e a corrente elétrica geradas em uma célula solar.

Para medir o tempo de vida utiliza-se a técnica do decaimento da fotocondutividade. Esta técnica esta baseada em iluminar a lâmina de silício e monitorar a variação da condutividade da mesma com um circuito de rádio frequência.

O tempo de vida (τ) e sua dependência com o nível de injeção podem ser calculados pela expressão:

$$\tau = \frac{dV}{(dV/dt)} = \frac{n}{(dn/dt)} \quad (2.8)$$

onde V é o sinal da fotocondutância da lâmina de teste e n é a densidade de portadores em excesso. Sabendo-se a relação entre a tensão e a condutividade das lâminas, pode-se calcular n e assim determinar o tempo de vida para cada nível de

injeção de minoritários. Este método de determinação de τ é chamado de transitório.

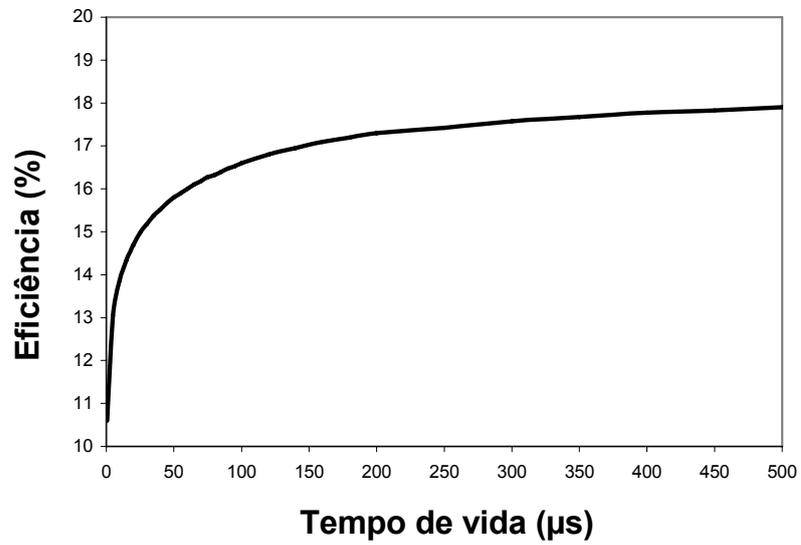


Figura 2.6. Eficiência em função do tempo de vida dos portadores minoritários [9].

3. PROCESSOS PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

3.1. Fornos de Difusão

Um processo padrão para fabricação de células solares consiste na difusão em fornos convencionais. Este tem início com a deposição de uma alta concentração de impurezas dopantes na superfície em altas temperaturas ($\leq 1100^{\circ}\text{C}$). Os átomos das impurezas difundem-se no cristal de silício através dos mecanismos substitucional ou intersticial. Os fornos convencionais são constituídos por espiras resistivas e um tubo de quartzo de alta pureza no seu interior, como ilustra a Figura 3.1. A temperatura é controlada pela corrente elétrica nas espiras resistivas. No interior do tubo de quartzo são introduzidas as lâminas de um semiconductor, no caso o silício, e a fonte de impureza dopante necessária.

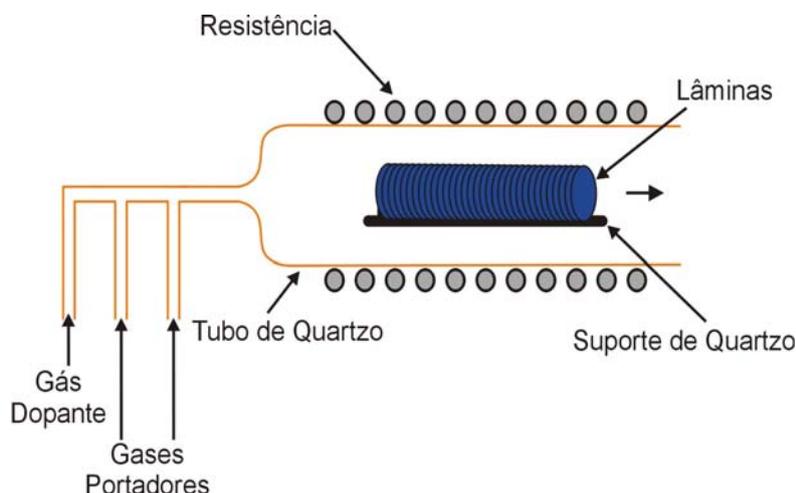


Figura 3.1. Desenho esquemático de um forno convencional [32].

A fonte do dopante, a ter contato com a superfície da lâmina, pode ser gasosa, líquida ou sólida. No caso de fontes líquidas para dopantes como fósforo e boro, usadas em tecnologia do silício, pode ser citado BBr_3 (tribrometo de boro) e POCl_3 (oxicloreto de fósforo). A técnica consiste em borbulhar N_2 através do líquido mantido em temperatura controlada em frasco selado. Alguns destes gases

apresentam alto nível de toxicidade e devem ser manipulados com o máximo de segurança [14].

Os fornos convencionais possuem maiores consumos de energia elétrica e seus processos são mais demorados em relação fornos de processamento térmico rápido (RTP). Porém, são os mais utilizados na indústria por causa da qualidade e a quantidade de lâminas processadas.

Os processos térmicos rápidos (Rapid Thermal Process, RTP) têm por objetivo, reduzir os custos da fabricação das células solares, pois o tempo de processamento é bastante reduzido. Entretanto, a difusão de fósforo e boro em lâminas de silício, em fornos de RTP, pode introduzir defeitos e impurezas indesejadas nas mesmas, mas também pode realizar mecanismos de *gettering*. Os processos térmicos rápidos podem introduzir redução de custos na fabricação das células pela diminuição do tempo de processamento, número de passos térmicos e de limpeza necessários, controle do ambiente de processamento e menor consumo de gases especiais em alta temperatura [33]. Os fornos de RTP aumentam a temperatura das lâminas de silício rapidamente pela radiação produzida por lâmpadas halógenas. A Figura 3.2 mostra um esquema deste tipo de forno, e na Figura 3.3 apresenta o forno RTP instalado no laboratório de difusão do NT-Solar.

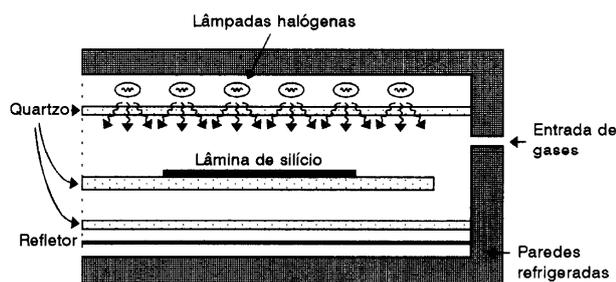


Figura 3.2. Constituição de um forno de processamento rápido típico.

Segundo Singh [34] podem ser citadas outras vantagens associadas ao processo de RTP, que são:

- Em comparação com os processos convencionais, as células processadas por RTP podem apresentar melhores propriedades de transporte, tal como tempo de vida de portadores minoritários;
- O processo de RTP proporciona uma junção pouco profunda e com alta

concentração na superfície, apropriada para dispositivos com alta recombinação superficial;

- O processo de RTP evita a distribuição indesejada de dopantes em passos de recozimento;

- O processo de RTP torna possível o recozimento *in situ*, o qual pode evitar os efeitos químicos, físicos e eletrônicos causados pela exposição ao ambiente;

- Um ciclo térmico rápido pode envolver duas etapas do processo de fabricação de um dispositivo. A difusão e o recozimento do contato ôhmico, por exemplo, podem ser realizados em uma etapa;

- Podem-se obter contatos ôhmicos de ótima qualidade;

- A contaminação no dispositivo é mínima, pois as paredes do processador térmico são relativamente frias.



Figura 3.3. Forno de processamento térmico rápido.

3.2. O Campo Retrodifusor

O campo retrodifusor, também denominado de BSF (*Back Surface Field*) tem como objetivo minimizar a recombinação de portadores minoritários no contato posterior. Este efeito é conseguido por meio de uma difusão com boro ou alumínio em lâminas tipo p ou com uma difusão de fósforo em lâmina tipo n. Desse modo, se forma um campo elétrico que rejeita os portadores minoritários que se aproximam do contato posterior e impede que se recombinem. As células com BSF apresentam tensão elétrica superior às células sem BSF.

A face posterior de uma célula solar pode ser completamente recoberta de metal. Neste caso, tem-se uma superfície de alta velocidade de recombinação, devido ao contato metal-semicondutor.

Em células com estrutura n^+pp^+ , a criação de uma região p^+ altamente dopada na superfície posterior da célula solar forma o campo retrodifusor. Devido ao campo elétrico criado, menos portadores de carga minoritários irão se recombinar na superfície posterior. As funções do BSF são como um espelho elétrico que reflete os portadores minoritários. Esse comportamento depende de alguns parâmetros:

- da concentração superficial da dopagem da região p^+ assim como seu perfil de concentração e profundidade;
- da recombinação na própria camada p^+ ;
- da relação entre o comprimento de difusão e a espessura do cristal.

Para um bom contato ôhmico é requerida alta dopagem p^+ embaixo do ponto de contato, o qual também funciona como um BSF local. Neste caso, tem-se taxa efetiva de recombinação em superfície que é composta da recombinação de portadores de carga na interface Si-SiO₂ entre as trilhas metálicas e uma pequena porcentagem relativa à área de metal com alta recombinação. Camadas de SiO₂ são utilizadas para passivação da superfície das células solares [25].

3.3. Passivação da Superfície

Uma das características importantes da célula solar é a passivação na superfície. A formação de uma camada de SiO₂ na superfície do silício pela oxidação térmica clássica [35] ou oxidação térmica rápida [27]-[36] é um método de passivação eficaz. Outra forma de passivar a superfície do silício é a formação de uma camada de SiN_x por deposição em forma de vapor. O SiO₂ é formado em elevada temperatura, enquanto que a deposição de SiN_x é realizada em baixas temperaturas, com processos que utilizam pouco tempo. Não há atualmente, para produção de células solares, melhores alternativas para o método de passivação.

O efeito da camada de SiO₂ pode ser descrito como segue. As ligações na superfície do cristal estão incompletas com uma densidade de defeitos de

aproximadamente 10^{15} cm^{-2} , que são armadilhas na banda proibida, resultando em uma alta taxa de recombinação. Essas armadilhas são saturadas pela camada de SiO_2 , reduzindo seu efeito. Por recozimento adicional, em *forming gas* (95 % N_2 + 5 % H_2), por exemplo, a densidade de armadilhas pode ser reduzida a valores entre 10^{10} cm^{-2} e 10^{11} cm^{-2} , assim atingindo velocidades de recombinação em superfície de 10 cm/s a 100 cm/s [29].

Outro método eficaz e atrativo para a passivação da superfície é a formação de uma junção flutuante que eleva a densidade de corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto de uma célula solar [37].

3.4. Mecanismos de *Gettering*

Geralmente a degradação de um dispositivo dá-se pela ação de defeitos (discordâncias, falhas de empilhamento e precipitados) ou de impurezas. Os metais tem grande mobilidade, e, por exemplo, um átomo de cobre pode se difundir ao longo de 600 μm em um minuto a 900 °C e um átomo de ferro leva 30 minutos a 1000 °C para se deslocar 3000 μm . Essas impurezas têm grande probabilidade de serem capturadas nos defeitos. A presença de defeitos pode prejudicar o funcionamento de um dispositivo, pois causam correntes de fuga e diminuem a tensão de ruptura. Para diminuir a influência das impurezas indesejáveis e dos defeitos pode-se atuar de duas formas [38]:

- Diminuir a nucleação de defeitos. Os procedimentos para isso compreendem o controle das condições dos processos térmicos durante a fabricação da lâmina, de modo a diminuir o excesso de tensões térmicas e, portanto, das discordâncias;
- Remover parcialmente os defeitos existentes. A remoção de defeitos pré-existentes pode ser obtida com tratamentos térmicos a altas temperaturas. Os defeitos pontuais degradam a parte ativa do dispositivo.

Para melhorar a qualidade do substrato durante o processamento da célula solar ou em etapas específicas utilizam-se mecanismos *gettering*, que pode ser extrínseco, intrínseco e químico. O *gettering* é realizado através de três etapas:

- I. as impurezas a serem capturadas por meio do *gettering*, devem ser primeiramente liberadas dos locais onde elas estão aprisionadas;

II. em seguida essas impurezas devem migrar para uma região do substrato onde ficam inativas;

III. devem ser capturadas nessa região.

O *gettering* pode ser extrínseco quando envolve meios externos para criar danos ou tensões mecânicas na rede cristalina do silício, nos quais as impurezas são capturadas. O *gettering* é intrínseco quando se utilizam defeitos já existentes na própria rede cristalina.

O mecanismo de *gettering* extrínseco é mais utilizado em células solares, pois há captura de impurezas. Os dois mecanismos mais usados para explicar este tipo de *gettering* são [39]:

a) o *gettering* induzido por relaxação ou precipitação de impurezas: a maioria dos métodos usados pertence a este tipo de *gettering*, inclusive o intrínseco. Após o processo em altas temperaturas, durante o resfriamento da lâmina, as impurezas, ao alcançarem a supersturação, precipitam em defeitos cristalinos criados intencionalmente;

b) o *gettering* induzido por segregação de impurezas: este tipo de *gettering* ocorre a partir da difusão de metais que formam uma camada metal-silício, sendo esta muito eficaz na captura de impurezas. A solubilidade das impurezas é maior na camada formada metal-silício do que no silício. Este fato garante a segregação, ou seja, a passagem das impurezas do silício para a camada metal-silício. O exemplo típico de *gettering* induzido por segregação é produzido por alumínio.

O *gettering* extrínseco pode ser realizado produzindo em uma face da lâmina um dos seguintes mecanismos:

- danos mecânicos (abrasão, desgaste e jato de areia);
- difusão de fósforo;
- laser;
- implantação iônica;
- deposição de silício policristalino.

O dano mecânico provoca campos de *stress* na parte posterior da lâmina. Durante os tratamentos subsequentes são criadas discordâncias para aliviar esse *stress*. As discordâncias servem de locais de *gettering* e aprisionam os defeitos. Os

problemas que surgem ao usá-lo são o aumento da fragilidade da amostra, a dificuldade na sua reprodução e a deposição de pó, tanto de silício como de abrasivo, que ocorre sobre a outra face da lâmina.

O fósforo difundido na parte frontal da lâmina serve para capturar impurezas com as quais ele tem afinidade química. O processo de *gettering* acontece porque a difusão de fósforo é acompanhada da geração de complexos fósforo-vacância que capturam os átomos de impurezas, como por exemplo, de ouro, de alta mobilidade no silício. Uma vez capturados, os átomos de impureza têm uma energia de interação eletrostática muito alta, não podendo ser liberados mediante os tratamentos térmicos subsequentes [40].

Uma camada de silício policristalino também serve para fazer *gettering* porque os contornos de grão e o grande grau de desordem do material policristalino funcionam como impurezas móveis. Porém, este tipo de procedimento não retém as impurezas em tratamentos acima de 1150 °C em ambientes oxidantes. Durante esse tratamento o número de contornos de grãos diminui e a desordem também diminui à medida que os grãos crescem. Uma parte do silício policristalino é consumida na formação de SiO₂ na superfície. O *gettering* é utilizado extensamente para processar e produzir modernos dispositivos em semicondutores e para remover as impurezas indesejáveis das regiões ativas do dispositivo. Das diversas técnicas usadas para obter mecanismos de *gettering*, as difusões de impurezas doadoras e aceitadoras são as mais usadas na fabricação de células solares, com a vantagem de realizar ao mesmo tempo a captura de impurezas e produzir as regiões dopadas.

O mecanismo de *gettering* intrínseco tem como objetivo criar uma tensão na rede cristalina e gerar discordâncias, onde precipitam as impurezas metálicas, ou seja, “armadilhas”. Este tipo de *gettering* é muito usado na fabricação de circuitos integrados.

O *gettering* intrínseco baseia-se no princípio de que, em condições apropriadas, o oxigênio supersaturado das lâminas se precipita durante o processamento térmico. O “stress” que surge é aliviado com a formação de discordâncias que funcionam como absorvedores de impurezas. Para que o

gettering seja efetivo, é preciso que os precipitados se formem na região não ativa do silício, e isso é obtido criando uma zona desnuda, ou seja, uma zona na qual não se permite que a concentração de oxigênio ultrapasse o limiar requerido para a precipitação.

As vantagens do *gettering* intrínseco sobre o extrínseco são:

- a técnica pode ser empregada somente com aquecimento, sem a necessidade de outros tipos de tratamentos externos;
- o volume da lâmina que funciona como fonte é duas ordens de grandeza maior que o volume ativo;
- a região onde estão capturados está muito mais próxima da região ativa do que no caso o *gettering* extrínseco. Desse modo o tempo necessário para a difusão das impurezas é muito mais curto, de 25 a 50 vezes menor, tornando o *gettering* intrínseco mais rápido que o extrínseco. Inicialmente é necessário que a lâmina tenha concentrações adequadas de oxigênio: de 15 a 19 ppm ($7,5$ a $9,7 \times 10^{17}$ átomos. cm^{-3}) e em seguida ela é submetida aos seguintes tratamentos:
 - um tratamento a alta temperatura que causa uma redução na concentração de oxigênio na região próxima da superfície da lâmina;
 - nucleação de SiO_x - um tratamento a baixa temperatura cujo objetivo é nuclear de forma homogênea os aglomerados de SiO_x ;
 - crescimento dos precipitados e *gettering* - um tratamento a alta temperatura para o crescimento dos aglomerados de O_2 . O resultado desse crescimento é a formação de anéis de discordâncias (*dislocations loops*) que funcionam como os esperados centros de aprisionamento. Um aspecto complexo do *gettering* intrínseco é a necessidade de controle restrito dos diversos processos relacionados ao oxigênio. É comum empregar os dois tipos de *gettering*, o extrínseco e o intrínseco, num mesmo processo de modo a complementar as vantagens de um com as vantagens do outro.

Cabe comentar que o *gettering* intrínseco não é utilizado no processamento de células solares porque estas são dispositivos “de volume”, isto é, toda a extensão da lâmina deve ser mantida com elevados tempo de vida de portadores minoritários para altas eficiências serem alcançadas.

O *gettering* químico baseia-se na eliminação de impurezas mediante reações físico-químicas e químicas superficiais antes que estas difundam para o interior da lâmina. Por exemplo, o uso de halogênios nos fluxos de gases, nos fornos, os quais reagem com as impurezas metálicas formando compostos voláteis.

3.5. Mecanismo de *Gettering* por Boro

Os dopantes utilizados para a formação da região p^+ , geralmente na superfície posterior de BSF da célula solar, são alumínio e boro. O alumínio como dopante, é geralmente depositado por evaporação em vácuo e processado termicamente e durante a difusão forma-se a mistura Al-Si em baixas temperaturas.

A co-difusão do fósforo para o emissor n^+ e do Al para a região de BSF é possível de se obter e pode resultar em uma melhora do tempo de vida dos portadores minoritários, devido aos mecanismos de *gettering* [41]. Na Tabela 3.1 são comparados os resultados do *gettering* por meio da difusão de fósforo e alumínio individualmente e simultaneamente, por meio do comprimento de difusão dos minoritários. Este parâmetro está relacionado com o tempo de vida dos portadores minoritários. As lâminas de silício empregadas nesta análise foram obtidas pela técnica de crescimento Czochralski.

Na difusão de boro em silício, um átomo auto-intersticial troca de lugar com um átomo do dopante substitucional, para formar um átomo de impureza intersticial. Este átomo migra por certa distância antes de se recombinar com uma vacância em um lugar substitucional. O efeito do *gettering* por boro foi observado por Myers e colaboradores [42]. Os autores mostraram que Fe, Co, Cu e Au em silício são extraídos na forma de precipitados de borosilicatos (B-Si).

Os precipitados de borosilicato são formados pela deposição superficial supersaturada de boro seguida de processamento térmico. Os precipitados de B-Si formam, em temperaturas menores que 1100°C , composições similares a B_3Si na estrutura cristalina. Evidências indicam que os átomos de impurezas entram na fase B-Si [43]. A espectrometria de massa, por meio dos íons secundários demonstra que átomos de Fe, Co, Cu e Au são segregados do Si para a camada B-Si [42].

Tabela 3.1. Comprimento de difusão (L) em silício Cz após mecanismos de gettering por alumínio, por fósforo e co-gettering por alumínio e fósforo [43].

Processos	L (µm) inicial	L (µm) após gettering
Gettering por Al	420	220
Gettering por P	200	185
Gettering por P e Al	338	460

A segregação de impurezas é o mecanismo de *gettering* por boro e é similar ao *gettering* por Al. É formada uma camada B-Si para onde segregam as impurezas presentes no silício. A grande diferença está na eficiência. Apesar de ser muito usado na confecção de dispositivos semicondutores para formar a junção pn, o boro praticamente não realiza *gettering* [42].

Os contatos metálicos na região de BSF formada com boro são implementados com alumínio. Apesar da profundidade da junção poder ser variada facilmente, a recombinação em superfície nos contatos metálicos Al-Si é relativamente elevada, por que a concentração de alumínio na liga de Al-Si não é mais do que $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [44].

Para a difusão de boro em silício são necessárias altas temperaturas, da ordem de 1000 °C, e longos tempos para o processo a fim de conseguir concentrações em superfície e profundidade na junção elevada, como indica a Tabela 3.2. Entretanto, a difusão do boro tem vantagens, pois o boro é mais solúvel no silício do que o alumínio. Neste caso, a concentração em superfície do boro é mais elevada do que o alumínio e a difusão do boro resulta em junções mais uniformes. Conseqüentemente, o campo retrodifusor de boro difundido é mais eficaz do que a liga de alumínio [43].

Estudos realizados recentemente [43] [45] [46] indicam que utilizando como fonte de boro os líquidos dopantes, eles degradam fortemente as lâminas, limitando a tensão de circuito aberto para valores abaixo do esperado. Este fator pode ser devido a impurezas metálicas contidas na solução do líquido dopante durante os passos do processo de difusão.

Tabela 3.2. Comparação entre boro e alumínio para formação de região BSF [45].

Propriedades	Boro	Alumínio
Difusão	Altas temperaturas e tempos longos	Baixas temperaturas e tempos curtos
Profundidade de junção	superficial	profundo
Forma - profundidade	uniforme	não uniforme
Solubilidade	alta	baixa
Concentração em Superfície	Alta $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Baixa $< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Recombinação	baixa	alta
Resistência de contato do metal	baixa	alta

Após estes estudos, foi demonstrada a contaminação das lâminas de silício por átomos de ferro, provenientes da solução para a deposição do líquido dopante contendo o boro [47]. Este fato foi verificado para lâminas do tipo p. No entanto, material do tipo n é geralmente menos afetado por essas impurezas e defeitos do que o material do tipo p, mantendo elevado o tempo de vida dos minoritários.

Recentemente foram apresentados estudos com a deposição do líquido dopante por *spin-on*, utilizando lâminas de silício FZ do tipo n com uma resistividade de 1 Ω .cm a 5 Ω .cm, área de 148 cm^2 e espessura em torno de 250 μm . As células apresentaram as seguintes características elétricas: $J_{\text{sc}} = 34,3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 600 \text{ mV}$, $\eta = 16 \%$ e FF de aproximadamente 77% foi obtido com metalização por pastas de serigrafia Ag e Al / Ag [47].

Segundo os autores [46] [47], a tensão de circuito aberto destas células parece ser limitada por recombinações ocorridas no emissor devido à contaminação de ferro durante o passo da difusão empregando da deposição o líquido dopante depositado pela técnica de *spin-on*. Também observaram que uma camada de SiO_2 crescido termicamente passiva melhor o emissor p^+ que um filme SiN_x . Para células com este último filme, foi alcançada a eficiência de 16 %.

4. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA REGIÃO P⁺ E ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E *GETTERING*

4.1. Medição do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários

O tempo de vida dos portadores minoritários (τ) em um material semiconductor é o tempo médio que os portadores de carga podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários é a distância média que um portador pode se mover desde sua geração até sua recombinação e é determinado a partir do tempo de vida.

Na técnica PCD (técnica de decaimento da fotocondutância) uma lâmpada estroboscópica é utilizada para disparar a radiação incidente na lâmina e mede-se o aumento da tensão elétrica em circuito de rádio frequência.

Na técnica QSSPC (técnica do estado quasi-permanente da fotocondutância), um disparo mais lento na ordem de ms é utilizado e registra-se o aumento na tensão enquanto a lâmpada ainda encontra-se ligada. Observou-se que o tempo de vida efetivo iguala-se ao tempo de vida atual da amostra se a junção da superfície for removida e se esta for totalmente passivada.

O tempo de vida inicial dos portadores minoritários foi medido pela técnica PCD, pois os valores eram da ordem de 50 μ s. Para as medidas de células dopadas com boro foi empregada a técnica de QSSPC.

Foi utilizado o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting. Esta técnica foi usada, pois os valores obtidos são menores de 30 μ s e para este intervalo de tempo de vida dos portadores minoritários a medida é mais adequada [9]. A Figura 4.1 ilustra este equipamento para medição do tempo de vida dos portadores

minoritários.

Existem vários métodos de passivação das superfícies da lâmina a ser medida, tais como crescimento do óxido ou imersão em líquidos. O método utilizado foi a imersão da lâmina em um líquido passivador como o HF (48 %).

Desde que se passive a superfície mediante a imersão da amostra em HF (48%), a velocidade de recombinação na superfície é menor que 0,25 cm/s, a qual garante que existe pouca diferença entre τ^{QSSPC} e τ^{PCD} , para qualquer que seja o espectro de radiação incidente. De qualquer modo, o método de calibração pode ser generalizado para casos onde a velocidade da recombinação seja em cm/s, se o espectro de luz for conhecido.

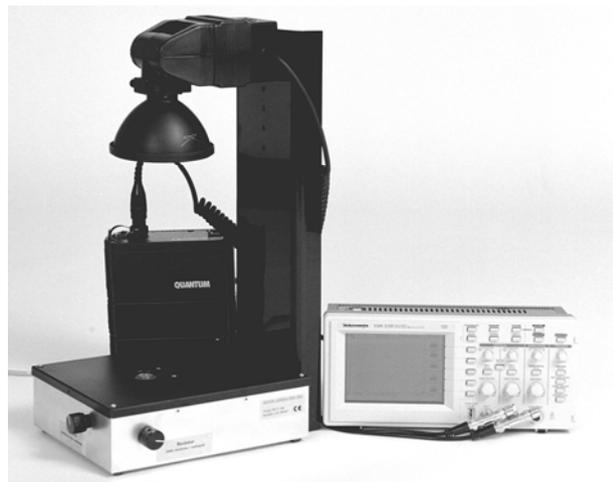


Figura 4.1. Equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, utilizado para medidas de tempo de vida dos portadores minoritários.

Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência (RF). Então, irradia-se a lâmina com irradiação pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial medida em um osciloscópio.

Ao retirar a luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombinam na amostra. A Figura 4.2 mostra o

esquema do equipamento de medida do tempo de vida.

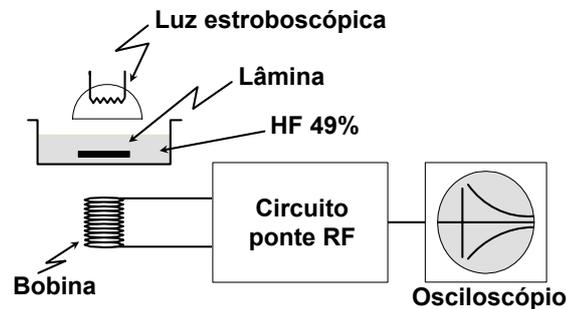


Figura 4.2. Esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade [32].

A Figura 4.3. apresenta as curvas de irradiância e decaimento da condutividade na opção quase-permanente, com tempos de disparo da ordem de 2 milissegundos. Este sistema apresenta os sinais da célula solar convertidos em irradiância em sóis, e a tensão gerada no circuito de RF pela mudança na condutividade de uma lâmina de silício de $30 \Omega \cdot \text{cm}$, tipo p. Cabe comentar que um sol corresponde a 1000 W/m^2 . A curva de decaimento da fotocondutividade é obtida pela soma de uma série de curvas e modos exponenciais com distintos tempos de relaxação. Passado um intervalo de tempo, os modos diferentes de zero se extinguem e a curva apresenta um caráter exponencial.

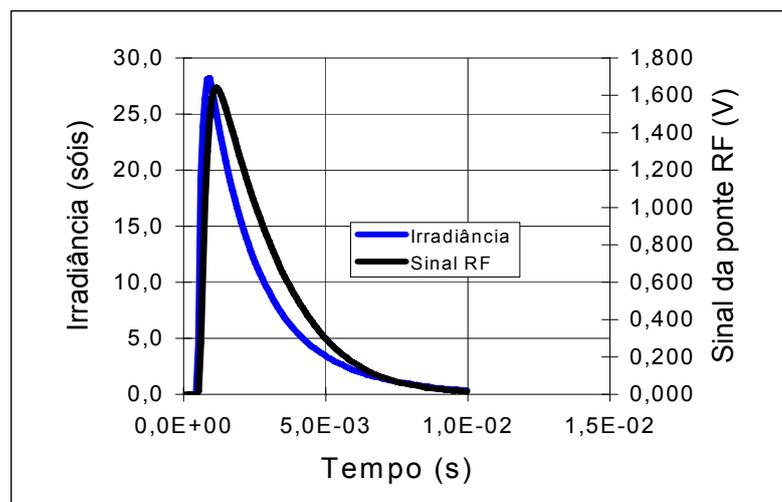


Figura 4.3. Curva obtida com o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, para medir o tempo de vida dos portadores minoritários.

4.2. Texturação e Limpeza Química

A redução da reflexão na superfície de uma célula solar pode ser obtida de duas maneiras. Por um lado, pela deposição de filmes finos e por outro lado por texturação da superfície da célula. Em ambos casos, a maior parte da luz é absorvida na célula.

A textura das superfícies das lâminas de silício é obtida através de um ataque químico preferencial, baseado em soluções com KOH. As amostras de silício devem ter orientação $\langle 100 \rangle$, pois o ataque é mais rápido sobre os planos $\{100\}$ que sobre os planos $\{111\}$. Estes últimos ficam descobertos e a interseção dos mesmos origina pirâmides de base quadrada. A refletância média da superfície texturada por meio do processo padrão desenvolvido no NT-Solar/CB-Solar é entre 11% a 12%.

O ataque químico CP4 é uma solução de ácido nítrico, ácido acético e ácido fluorídrico, que tem por finalidade uma remoção agressiva das camadas atômicas do substrato. A intenção é criar um óxido e removê-lo, novamente, “limpando” a superfície e extraíndo as primeiras camadas contaminadas da lâmina. A solução padrão é de 7,7: 3,6: 1 (HNO_3 , CH_3COOH , HF). O ataque foi realizado a temperatura ambiente pelo tempo de 10 segundos. Posteriormente ao ataque, a lâmina foi lavada com água deionizada.

Após o ataque químico, foi realizada a medição do tempo de vida dos portadores minoritários, para caracterizar a amostra. Este parâmetro também será medido após as difusões de boro em forno convencional.

A seguir foi realizada uma limpeza química padrão por RCA. A limpeza química RCA-1 é um procedimento de remoção de resíduos orgânicos e películas das lâminas de silício em uma solução de H_2O_2 , NH_4OH e H_2O . A solução química generalizada para o RCA-1 é de cinco partes de água deionizada (H_2O), uma parte de hidróxido de amônia (NH_4OH) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a uma temperatura de aproximadamente 80°C [48]. Submergiram-se as lâminas de silício na solução por um tempo de 10 minutos. A seguir removeu-se a lâmina que foi lavada com água deionizada para garantir que nenhum resíduo ficasse depositado

sobre a superfície.

A limpeza química RCA-2, também desenvolvida nos laboratórios RCA, juntamente com a RCA-1, é um procedimento de remoção de íons metálicos das lâminas de silício. A solução química para o RCA-2 é de cinco partes de água (H_2O), uma parte de ácido clorídrico (HCl) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a uma temperatura de aproximadamente $80^\circ C$. Após a limpeza padrão foi realizado um ataque com HF para a remoção de óxidos.

4.3. Deposição e Difusão

O processo de otimização dos emissores consiste em encontrar o melhor perfil de dopagem, levando em consideração a recombinação e a relação entre a resistência série e o fator de sombra da malha metálica. O perfil de dopagem é caracterizado pela concentração em superfície e pela profundidade de junção, que está associado a uma resistência de folha.

A recombinação dos portadores minoritários em superfície e em volume é um dos fatores relevantes no funcionamento da célula solar. Uma das principais fontes de recombinação é o emissor, que se constitui de elevada dopagem, formando a junção pn; isto porque, sob altas concentrações de dopantes em superfície, a recombinação Auger assume papel limitador. À primeira vista, a simples redução na concentração de dopantes em superfície poderia solucionar o problema da alta recombinação, porém isto acarreta na variação de outros parâmetros, tais como a resistência de contato, que podem comprometer o bom funcionamento da célula solar [46]. Os defeitos estruturais em um cristal são usados geralmente como armadilhas para *gettering* das impurezas.

Em relação ao *gettering* intrínseco supõe-se que uma região que contém precipitados de SiO_2 age como uma região eficaz para impurezas.

Realmente, tais regiões contém muitos tipos de defeitos estruturais, tais como discordâncias, falhas, além dos precipitados de SiO_2 . Geralmente, os tipos diferentes de defeitos estruturais têm suas próprias características de *gettering* de todas as

impurezas que forem diferentes.

Quando a superfície contendo óxido do lado ativo encontra os precipitados de óxido do silício policristalino, novos defeitos, discordâncias e falhas de empilhamento, continuam a capturar as impurezas, ainda que com menor eficiência.

A difusão de boro para formar a região p^+ (BSF) foi produzida em fornos convencionais. Na região de BSF origina-se um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície. Para depositar o filme sobre a lâmina de silício, foi utilizada a técnica de *spin-on*, utilizando o equipamento denominado *spinner*, ilustrado na Figura 4.4. O “*spinner*” que foi utilizado neste trabalho é da marca Laurell, modelo WS-400A-NPP-LITE, o qual permite o processamento de lâminas de até 150 mm de diâmetro.



Figura 4.4. Spinner utilizado no Laboratório de Fotolitografia do NT-Solar.

O dopante como solução é depositado na superfície do semiconductor. As vantagens de utilização dos dopantes líquidos são:

- o dopante líquido utilizado é o *Polyboron Film* PBF20, usado na indústria de dispositivos eletrônicos, para formar a região p^+ com boro.
- fácil aplicação e controle da dopagem, profundidade da junção e concentração do dopante na superfície;
- é uma técnica de difusão de baixo custo.

A maioria dos dopantes necessita ser armazenados em baixa temperatura, em um refrigerador e devem ser retirados no mínimo 24 horas antes de realizar o processo de deposição na lâmina [49].

O substrato é preparado utilizando o procedimento de limpeza de RCA. Esta técnica consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do dopante no centro do substrato. O substrato é submetido a altas rotações. A velocidade de rotação depende do tamanho da lâmina e da viscosidade do dopante. Ao girar faz com que o líquido dopante se espalhe uniformemente sobre o mesmo, criando um filme fino do fluido na superfície. A aplicação do dopante deve ser uniforme e não deve ser depositada na face posterior da lâmina. Neste trabalho, as velocidades de rotação foram de 3000 rpm e 5000 rpm (rotações por minuto) para 20 segundos. O substrato revestido é colocado na estufa para evaporar os solventes adicionais existentes do dopante em uma temperatura de 200°C por 20 minutos. A Figura 4.5 ilustra as principais etapas deste processo.

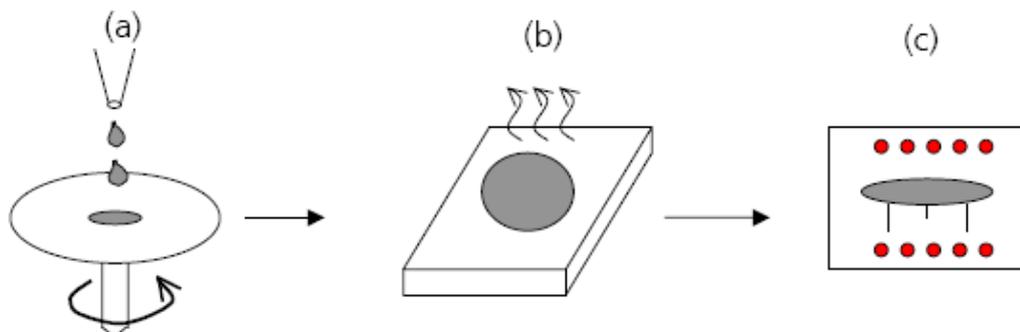


Figura 4.5. Formação do filme dopante pela técnica de *spin-on*, (a) o substrato é submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa, (c) difusão [45].

A espessura final do filme e outras propriedades dependem de algumas informações do dopante a ser depositado, como a viscosidade do dopante e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação, tais como aceleração, velocidade final de rotação, entre outros. [32]. A difusão das lâminas com boro depositado por *spin-on* foi obtida no forno convencional, da marca Bruce Technologies International, conforme ilustra a Figura 4.6.



Figura 4.6. Forno Convencional que foi utilizado para realizar as difusões, instalado no Laboratório de difusões do NT-Solar.

Este tipo de forno pode operar no intervalo de temperatura de 300 °C a 1200 °C. A temperatura de cada difusão foi de 900 °C e 1000 °C [25]. Para cada temperatura, processaram-se conjuntos de amostras com tempo de difusão variando de 10 a 60 minutos.

O processo de difusão em forno convencional caracteriza-se em seis etapas [32]:

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

Os processos de difusão foram realizados em tubos de carbeto de silício e em tubos de quartzo para avaliar experimentalmente a contaminação e o *gettering* ocorrido nas lâminas de Si-CZ.

4.4. Análise dos Resultados para o Tubo de Carbetto de Silício

A técnica para formar a região p^+ pela deposição de líquido dopante com boro e posterior difusão em forno convencional é muito recente e na revisão bibliográfica somente foi encontrada um artigo científico publicado em 2007 [46]. Portanto, foi necessário desenvolver o processo de difusão de boro em forno convencional, depositado pela técnica por *spin-on*.

Para isso, inicialmente foi realizada a difusão a uma temperatura de 900 °C variando o tempo com o objetivo de verificar a influência do tipo de tubo de difusão na contaminação da lâmina. A distribuição do dopante *Polyboron Film PBF20* foi realizada a velocidade angular de 3000 rpm.

Para cada processo em tubo de carbetto de silício foram utilizadas 4 lâminas de Si-CZ tipo p, resistividade de base entre 1 Ωcm e 20 Ωcm , 10 cm de diâmetro, espessura de 535 μm a 585 μm , fornecidas pela empresa Silicon Quest, com texturação da superfície. Este processo é denominado de processo A.

Na Tabela 4.1. apresentam-se os valores médios e o desvio padrão do tempo de vida dos portadores minoritários e da resistência de folha para cada processo.

A resistência de folha da região foi medida com o equipamento denominado de quatro pontas, mostrado na Figura 4.7 juntamente com uma lâmina com a matriz sobreposta para definir as regiões de medição.



Figura 4.7. Equipamento “quatro pontas” utilizado para medição da resistência de folha.

Esta matriz foi desenhada e projetada pela equipe do NT Solar e possibilita a medição da resistência de folha em 33 regiões. Portanto, para cada lâmina, a resistência de folha é a média de 33 valores. Esta distribuição de medições permite avaliar a uniformidade da difusão. Cabe comentar que os resultados da resistência de folha apresentados na Tabela 4.1 são a média de quatro lâminas.

Tabela 4.1. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) e da resistência de folha (R_{\square}) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de carbetto de silício.

Tempo de Difusão (min)	τ_{inicial} (μs)	τ_{final} (μs)	R_{\square} (Ω/\square)
10	32 \pm 3	12 \pm 0	70 \pm 20
20	42 \pm 1	11 \pm 1	80 \pm 20
30	36 \pm 5	11 \pm 0	30 \pm 40

Analisando a Tabela 4.1, verifica-se que a resistência de folha apresenta uma tendência de diminuir com o aumento do tempo de difusão, conforme esperado. Também nota-se que há uma variação significativa deste parâmetro entre as amostras.

Os valores de tempo de vida inicial são maiores que os valores após o processo de difusão. Portanto, constata-se que ocorreu contaminação das lâminas durante o processo de difusão em tubo de carbetto de silício com o dopante com boro PBF20 depositado pela técnica de *spin-on*. Para avaliar se a contaminação é devida ao tubo de carbetto de silício foram implementados e analisados processos em tubos de quartzo.

4.5. Análise dos Resultados para Tubos de Quartzo

4.5.1. Avaliação da Contaminação dos Tubos

Para a análise da contaminação em tubos de quartzo foram realizadas oxidações das lâminas em três tubos de difusão do forno Bruce: tubo de difusão de alumínio (tubo 1), tubo de difusão de fósforo (tubo 2) e tubo de difusão de boro (tubo 3).

Utilizaram-se três tipos de lâminas, três lâminas de Si-CZ da Silicon Quest, três lâminas de Si-FZ e três lâminas de Si-CZ Silicon Quest previamente dopadas com fósforo e retirada a junção (CZ-P), para elevar o tempo de vida dos minoritários, ou seja, foi realizado um *pré-gettering*.

Após o ataque em CP4 foi medido o tempo de vida inicial das lâminas. Em seguida foi realizada a limpeza RCA padrão (RCA1 + RCA2 + HF) e foi implementada a oxidação das lâminas nos respectivos tubos de quartzo, a 800 °C durante 15 minutos.

O tempo de vida dos portadores minoritários nas amostras após o processamento foi medido: 1) com óxido e 2) sem óxido e sem junção com imersão em HF 48%. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2, Tabela 4.3 e Tabela 4.4, respectivamente para lâminas CZ, CZ-P e FZ. Na tabela 4.2, não foi possível medir o tempo de vida final das amostras para o tubo 1 e 2, devido à sensibilidade do equipamento.

Tabela 4.2. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos de Si-CZ realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.

Tubo	Lâmina	τ_{inicial}	$\tau_{\text{Com Óxido}}$	τ_{Final}
1	CZ - O1	40	-	-
	CZ - O2	52	-	-
	CZ - O3	47	-	-
	Média	46	-	-
2	CZ - A4	48	-	-
	CZ - A5	47	-	-
	CZ - A6	58	-	-
	Média	51	-	-
3	CZ - A1	49	32	109
	CZ - A2	56	34	98
	CZ - A3	47	38	91
	Média	51	35	99

As lâminas CZ-P foram previamente difundidas com POCl_3 e, após a difusão, foi retirada a junção para medir o tempo de vida. Neste processo, o tempo de vida das lâminas de Si-CZ aumentou devido aos mecanismos de *gettering*. Portanto, estas amostras apresentam tempo de vida inicial similar às lâminas FZ, conforme

mostra a Tabela 4.4. Após a oxidação, para os três fornos, nota-se que ao invés das mesmas degradarem, quando foi retirado o óxido crescido termicamente, o tempo de vida praticamente não sofreu alterações.

Tabela 4.3. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos de Si-CZ com pre-gettering de fósforo (CZ-P) realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.

Tubo	Lâmina	τ_{inicial}	$\tau_{\text{Com Óxido}}$	τ_{Final}
1	CZ - P - O4	203	78	297
	CZ - P - O4	203	78	297
	CZ - P - O5	265	82	275
	Média	224	79	290
2	CZ - P - A10	259	85	315
	CZ - P - A11	247	89	363
	CZ - P - A12	292	82	307
	Média	266	85	328
3	CZ - P - A7	349	98	137
	CZ - P - A8	367	88	149
	CZ - P - A9	482	107	175
	Média	399	98	154

Da mesma forma, nas lâminas FZ tratadas em todos os tubos e nas lâminas CZ do tubo 3, o tempo de vida dos minoritários também permaneceu elevado após a oxidação. Após esta análise constata-se que os tubos de quartzo 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce não contaminam as amostras e, portanto, o tubo 3, específico para difusões com boro, não altera o substrato e foi utilizado para a análise do *gettering* de boro PBF20 depositado por *spin-on*.

Para o tubo 3, a medição do tempo de vida com óxido é menor que o valor inicial, pois este óxido não passiva as superfícies das lâminas com a eficácia do HF 48%. O valor final médio para as lâminas Si-FZ é de 71 μs , 18 % menor que o valor médio inicial das amostras.

O processo A (difusão de boro em tubo de carbetto de silício) foi repetido para a temperatura de 900 °C e tempo de 10, 20 e 30 minutos de difusão no tubo de quartzo 3, denominado de processo B. Os resultados obtidos no processo B foram comparados com os obtidos no processo A, como pode-se observar na Tabela 4.5.

Desta forma, é possível comparar a influência do tipo de tubo na contaminação do substrato de Si-CZ.

Tabela 4.4. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) após oxidação para substratos Si-FZ realizados nos tubos 1, 2 e 3 do forno de difusão Bruce.

Tubo	Lâmina	τ_{inicial}	$\tau_{\text{Com Óxido}}$	τ_{Final}
1	FZ - O7	396	67	391
	FZ - O8	348	64	353
	FZ - O9	297	69	308
	Média	347	67	351
2	FZ - A16	487	62	449
	FZ - A17	496	69	506
	FZ - A18	449	72	498
	Média	477	68	484
3	FZ - A13	437	63	402
	FZ - A14	398	68	325
	FZ - A15	346	82	303
	Média	394	71	252

4.5.2. Tubo de Carbetto de Silício X Tubo de Quartzo,

Comparando os valores médios do tempo de vida inicial e final das quatro amostras na Tabela 4.5, pode-se concluir que o tipo de tubo não está interferindo nos resultados encontrados e, portanto, a contaminação das amostras não é devida aos tubos onde é realizada a difusão. Cabe comentar que segundo a tecnologia do forno, este pode influenciar nos processos a alta temperatura, contaminando as amostras. Conforme esperado, a resistência de folha média é similar para ambos tipos de tubos.

Tabela 4.5. Resultados para a resistência de folha (R_{\square}) e tempo de vida dos portadores minoritários (τ), após difusão de boro em tubo de carbetto de silício (A) e em tubo de quartzo (B).

Tempo de Difusão (min)	$\tau_{\text{inicial}} (\mu\text{s})$		$\tau_{\text{final}} (\mu\text{s})$		$R_{\square} (\Omega/\square)$	
	A	B	A	B	A	B
10	32 ± 3	41 ± 1	12 ± 0	7 ± 1	71 ± 20	88 ± 9
20	42 ± 1	51 ± 1	11 ± 1	7 ± 1	79 ± 20	67 ± 40
30	36 ± 5	34 ± 1	11 ± 0	7 ± 1	28 ± 40	47 ± 20

4.5.3. Influência do Tempo de Vida Inicial

Da análise anterior verificou-se que a difusão do dopante PBF20 diminui o tempo de vida dos minoritários do substrato para lâminas de Si-CZ, cujo tempo de vida inicial é baixo. No entanto, é importante verificar se esta redução depende do tempo de vida inicial das amostras.

O processo B foi implementado, isto é, difusão a temperatura de 900 °C nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, utilizando dois diferentes tipos de lâminas, Si-CZ da Silicon Quest e amostras com difusão de fósforo para *pré-gettering* [47], cuja junção foi retirada.

Estas últimas apresentam elevado tempo de vida inicial. Da mesma forma que nos processos anteriores, foi realizado um ataque em CP4 e após esse procedimento, mediu-se o tempo de vida inicial ($\tau_{inicial}$) com as lâminas submersas na solução de HF. O passo seguinte foi a limpeza RCA e a deposição do dopante PBF20. Após a difusão no tubo de quartzo e retirada a junção, foi medido o tempo de vida final (τ_{final}).

Os resultados são apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.8.

Tabela 4.6. Valores médios do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) para o processo de difusão a 900 °C em tubo de quartzo.

Lâmina	Tempo de Difusão (min)	$\tau_{inicial}$	τ_{final}
CZ-P	10	440	10
CZ		41	7
CZ-P	20	287	30
CZ		51	7
CZ-P	30	330	8
CZ		34	7

Comparando os resultados das amostras, nota-se que o tempo de vida final é similar para todas as lâminas independente do tempo de vida inicial. O tempo de vida final médio é de 11 μ s, considerando o tempo de difusão de 10, 20 e 30

minutos. Conseqüentemente, o tempo de vida está limitado pela difusão do dopante com boro PBF20.

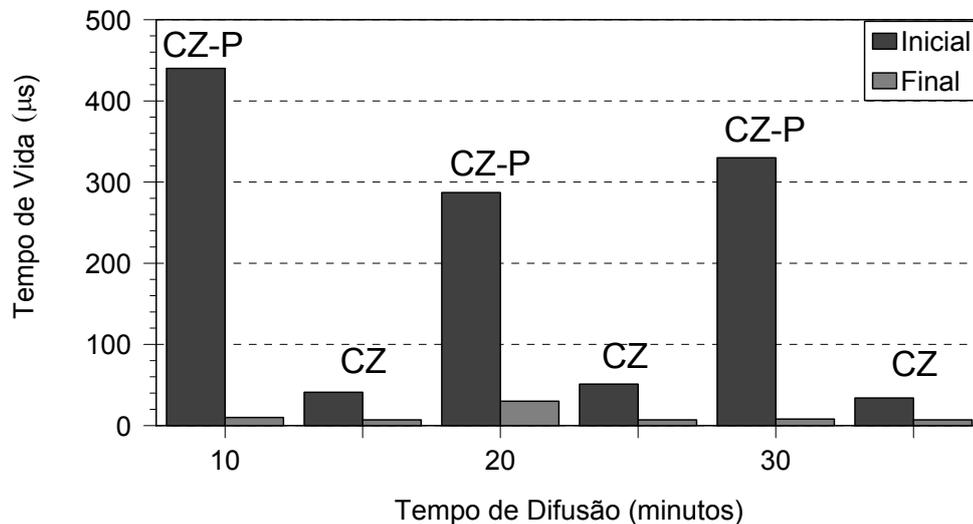


Figura 4.8. Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício Cz, tipo p, com (CZ-P) e sem (CZ) pré-gettering, antes e depois das difusões do boro com o dopante PBF20 em forno convencional.

4.5.4. Influência da Deposição do Dopante na Resistência de Folha

Nos processos anteriores, a deposição do dopante líquido por *spin-on* foi implementada com a velocidade angular de 3000 rpm. Com a finalidade de avaliar a influência da velocidade angular na resistência de folha, foi realizada a deposição do líquido dopante com a velocidade de angular da amostra de 3000 rpm e 5000 rpm. A difusão no tubo de quartzo foi executada a 900 °C e 1000 °C, para o tempo de difusão de 30 minutos e 60 minutos. O objetivo desta etapa é avaliar a uniformidade da resistência de folha e o valor deste parâmetro para formar a região de BSF de células solares.

A temperatura de 900 °C foi selecionada, pois resulta em valores de resistência de folha da ordem de 50 Ω/\square para a difusão de fósforo com POCl_3 , conforme constatado em estudos prévios pela equipe do NT-Solar [47], visando a possibilidade de desenvolver um processo de difusão simultânea de boro e fósforo para fabricação de células solares. Simulações para otimização de células solares, desenvolvidas pela equipe do NT-Solar, indicam que a região de BSF deve apresentar uma resistência de folha na ordem de 20 Ω/\square [49]. Na tentativa de obter

este valor experimentalmente, implementou-se a difusão a 1000 °C para os tempos de 30 min e 60 min. Foram processadas quatro lâminas para cada difusão. Nas Tabela 4.7 e 4.8 apresentam-se as médias de resistência de folha em cada lâmina e a média do processo de difusão, para a velocidade angular durante a deposição do líquido dopante de 3000 rpm e 5000 rpm, respectivamente.

Tabela 4.7. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$R_{\square\text{lâm1}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm2}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm3}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm4}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{média}}$ (Ω/\square)
900	30	43 ± 1	38 ± 4	47 ± 8	46 ± 5	44 ± 4
	60	31 ± 2	31 ± 1	41 ± 3	38 ± 2	35 ± 4
1000	30	18 ± 4	16 ± 4	17 ± 4	14 ± 1	16 ± 1
	60	13 ± 3	14 ± 3	12 ± 2	12 ± 2	13 ± 1

Tabela 4.8. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 5000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$R_{\square\text{lâm1}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm2}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm3}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{lâm4}}$ (Ω/\square)	$R_{\square\text{Média}}$ (Ω/\square)
900	30	122 ± 20	54 ± 6	48 ± 5	91 ± 20	79 ± 30
	60	105 ± 10	44 ± 8	34 ± 5	58 ± 5	60 ± 30
1000	30	14 ± 2	15 ± 4	25 ± 10	51 ± 30	26 ± 20
	60	15 ± 4	15 ± 3	47 ± 30	52 ± 20	32 ± 20

Comparando a Tabela 4.7 com a Tabela 4.8, constata-se que a resistência de folha apresenta maior uniformidade em uma mesma lâmina e entre as amostras, quando a velocidade angular de 3000 rpm foi utilizada para a deposição do dopante.

Também nota-se que, para a menor velocidade angular, este parâmetro diminui com o aumento da temperatura e tempo, conforme esperado. Portanto, para a fabricação de células solares será empregada a velocidade angular de 3000 rpm para a deposição do líquido dopante. O tempo de vida de algumas amostras foi medido e verificou-se novamente que para ambas velocidades angulares este padrão sofreu uma redução significativa, com valores finais similares aos

apresentados anteriormente.

4.5.5. Determinação Experimental da Resistência de Folha

Nesta etapa o objetivo é determinar experimentalmente a resistência de folha para as temperaturas de difusão de 900 °C e 1000 °C, quando o dopante PBF20 é depositado a 3000 rpm. Também se mediu o tempo de vida dos minoritários antes e após a difusão para confirmar os resultados apresentados anteriormente. Desta forma, se estabelece o processo para obter a resistência de folha para formar a região de BSF de células solares. Para cada processo foram utilizadas quatro amostras Si-CZ e os tempos de difusão selecionados foram de 10, 15, 20, 30 e 60 minutos. Na Tabela 4.9 e na Figura 4.9 são apresentados os resultados de resistência de folha. Confirma-se a uniformidade da difusão entre lâminas e em uma mesma lâmina, indicando que o processo é adequado para a fabricação de células solares. Verifica-se que os valores experimentais a 1000 °C da resistência de folha para formar a região de BSF são próximos aos otimizados por simulação em trabalhos anteriores [49].

Tabela 4.9. Resistência de folha (R_{\square}) após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	R_{\square} lâm1 (Ω/□)	R_{\square} lâm2 (Ω/□)	R_{\square} lâm3 (Ω/□)	R_{\square} lâm4 (Ω/□)	R_{\square} Média (Ω/□)
900	10	71 ± 1	47 ± 3	60 ± 7	51 ± 5	57 ± 9
	15	72 ± 4	73 ± 3	75 ± 3	60 ± 4	70 ± 6
	20	63 ± 3	61 ± 2	62 ± 2	60 ± 1	61 ± 3
	30	43 ± 1	38 ± 4	47 ± 8	46 ± 5	44 ± 4
	60	31 ± 2	31 ± 1	41 ± 3	38 ± 2	35 ± 4
1000	10	23 ± 1	21 ± 1	26 ± 1	26 ± 1	24 ± 2
	15	20 ± 2	22 ± 1	23 ± 1	24 ± 1	21 ± 2
	20	17 ± 1	19 ± 2	20 ± 1	20 ± 1	19 ± 2
	30	18 ± 4	16 ± 4	17 ± 4	14 ± 1	16 ± 1
	60	13 ± 3	14 ± 3	12 ± 2	12 ± 2	13 ± 1

Na Figura 4.9. ilustra-se a resistência de folha em função da temperatura e do tempo de difusão. Conforme esperado, para cada temperatura, nota-se a diminuição da resistência de folha com o aumento do tempo e temperatura.

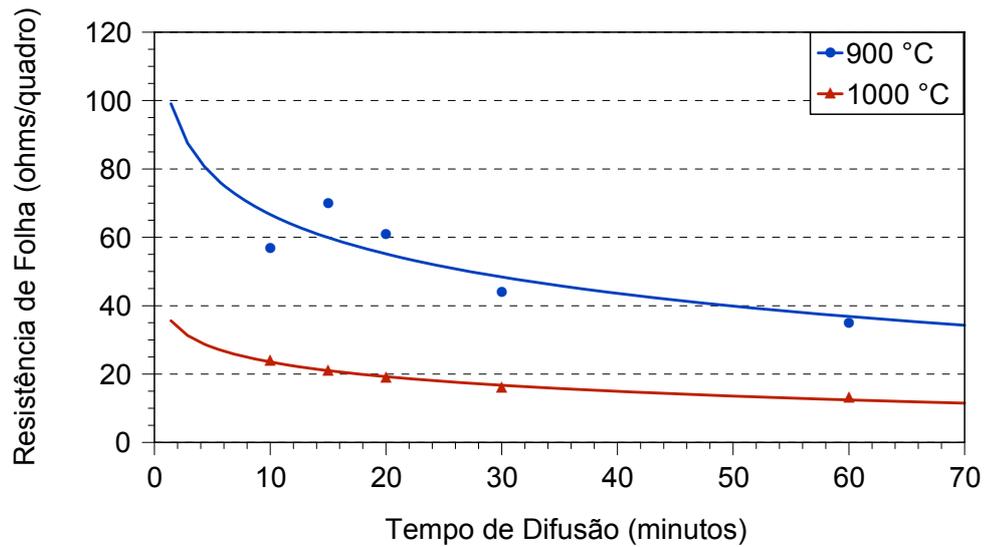


Figura 4.9. Resistência de folha em função dos parâmetros do processo para a difusão de boro com o dopante líquido PBF20.

Tabela 4.10. Tempo de vida dos portadores minoritários antes e após difusão em forno convencional, para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* com velocidade angular de 3000 rpm.

Temperatura (°C)	Tempo de Difusão (min)	$\tau_{inicial}$ (μ s)	τ_{final} (μ s)
900	10	59 ± 10	21 ± 10
	15	53 ± 10	16 ± 10
	20	67 ± 20	18 ± 10
	30	42 ± 10	20 ± 10
	60	88 ± 30	29 ± 20
1000	10	65 ± 10	20 ± 10
	15	72 ± 10	21 ± 10
	20	62 ± 10	19 ± 10
	30	91 ± 40	24 ± 10
	60	86 ± 40	20 ± 10

Da mesma forma que nos processos anteriores, foram realizadas medições do tempo de vida dos minoritários para verificar se ocorrem mecanismos de *gettering* proporcionados pela difusão de boro.

Pode-se observar na Tabela 4.10 que o tempo de vida nas lâminas, após difusão de boro e para todas temperaturas e tempos de difusão, reduziu-se em média de 68 μ s para 21 μ s, provando que esse processo de difusão não é eficaz e,

além disso, diminui o tempo de vida das amostras.

Resultados similares foram encontrados por [44] [46]. Em outras palavras, constatou-se, da mesma forma que outros autores, que difusões de boro em lâminas de silício não provocam mecanismos de *gettering* e, ao contrário, reduzem o tempo de vida dos minoritários.

5. FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

5.1. Difusão de Boro e Fósforo em Diferentes Processos

Após a análise experimental para avaliar a resistência de folha e o tempo de vida dos minoritários nas lâminas depois da difusão do dopante com boro PBF20 em forno convencional, foram projetados dois processos completos para fabricação de células solares. A estrutura das células solares industriais é n^+pp^+ , com área de 62 cm^2 . Em ambos processos foram utilizadas lâminas de Si-CZ tipo p, fornecidas pela empresa Silicon Quest, resistividade de base entre $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ e $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 100 mm de diâmetro e espessura de $535 \text{ } \mu\text{m}$ a $585 \text{ } \mu\text{m}$.

O primeiro processo foi focado em duas difusões: uma específica para a formação da região p^+ e outra para a formação do emissor n^+ . Para a difusão com boro, o tempo foi de 30 minutos a uma temperatura de $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ e para a formação do emissor com fósforo o tempo foi de 15 minutos a uma temperatura de $900 \text{ } ^\circ\text{C}$.

5.1.1. Processo de Fabricação

Os processos iniciaram com a texturação das superfícies, usando o processo padrão do NT-Solar, limpeza RCA completa, deposição do dopante *Polyboron Film* PBF20 a velocidade angular de 3000 rpm e evaporação dos solventes na estufa a $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ por um tempo de 20 minutos. O dopante foi difundido no tubo 3 do forno de difusão Bruce para formar a região de BSF. Após a difusão das lâminas, foi retirado o borosilicato em banho de HF e realizada uma limpeza RCA2. A oxidação foi realizada a $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$, durante 30 minutos ou 120 minutos no forno Tystar para proteger a face com boro da difusão de fósforo. Após a oxidação de proteção, somente foi retirado o óxido na face frontal, utilizando um equipamento especificamente projetado para esta etapa, que permite que a solução ácida não escorra para a face com difusão de boro. A remoção do óxido foi realizada em

solução de HF: H₂O (proporção 1:10).

Com a face com boro protegida com óxido foi executada a difusão de fósforo com POCl₃, no tubo 2 do forno Bruce. Para completar o processo foram implementados os seguintes passos:

- oxidação para passivação das superfícies a uma temperatura de 800° C durante 15 minutos no forno de difusão Tystar;
- evaporação do filme anti-reflexo de TiO₂;
- metalização por serigrafia e queima das pastas com dois valores diferentes de temperatura: 950 °C e 975 °C e velocidade da esteira de 220 cm/min [50].
- isolamento entre as regiões n⁺ e p⁺ no sistema laser instalado no Laboratório de Corte do NT-Solar.

As células foram metalizadas por serigrafia com a pasta PV156 na face frontal e PV202 na face posterior, fornecidas pelo fabricante DuPont. Após o isolamento entre as regiões n⁺ e de BSF com um sistema laser, as características I-V foram medidas no simulador solar do NT-Solar, com sistema de aquisição de dados automatizado, sob irradiância de 1000 W/m², espectro AM1,5G e temperatura das células de 25 °C. A malha de metalização é impressa na lâmina com o auxílio de uma máscara e um equipamento de *screen printing*, ilustrado na Figura 5.1.

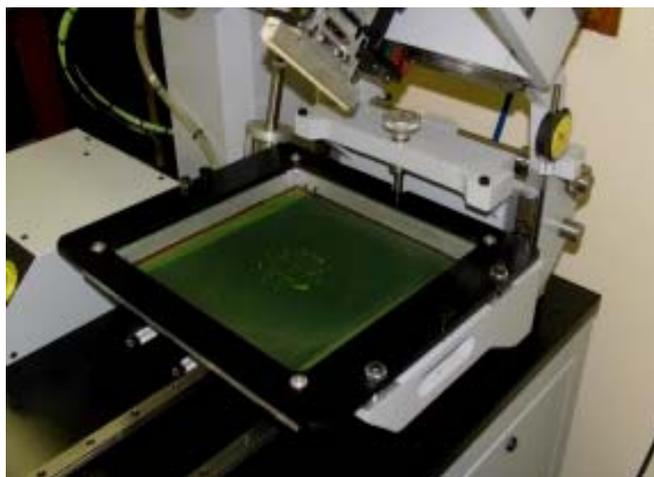


Figura 5.1. Equipamento de serigrafia (screen printing) utilizado na deposição de pastas instalado no Laboratório de Metais do NT-Solar.

A máscara é formada por fios de aço inox ou de poliéster. O processo de serigrafia pode ser resumido da seguinte forma:

- (1) a lâmina de silício é colocada em um porta-lâmina;
- (2) o porta-lâmina é deslocado sob a máscara que contém o desenho a ser transferido;
- (3) um rodo distribui a pasta sobre a máscara e esta pasta é depositada na lâmina através das regiões permeáveis da máscara.

Após esta deposição, a lâmina passa por um processo de secagem das pastas, onde os contatos metal-semicondutor são efetivamente criados, ou seja, queimadas no forno de esteira RTC, ilustrado na Figura 5.2.



Figura 5.2. Forno de infravermelho para queima de pastas serigrafias instalados no Laboratório de Metais do NT-Solar.

5.1.2. Oxidação Durante 30 minutos

O processo descrito acima foi implementado em seis lâminas e a oxidação de proteção da superfície com dopagem de boro foi executada a 1000 °C durante 30 minutos. Os resultados das curvas I-V são mostrados na Tabela 5.1. Nota-se que os valores de todos os parâmetros de caracterização elétrica são inferiores aos esperados. Provavelmente, a eficiência foi muito baixa porque houve difusão de fósforo na face com dopagem de boro, ou seja, a espessura do óxido não foi

suficiente.

Tabela 5.1. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para a temperatura de queima de pasta de 950 °C e velocidade de esteira de 220 cm/min.

Célula	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Eficiência (%)	FF
1	377	11,3	1,2	0,29
2	394	13,7	1,7	0,32
3	399	11,6	1,4	0,31
4	345	12,4	1,4	0,32
5	306	13,3	1,3	0,32
6	336	13,5	1,4	0,31

Para avaliar esse resultado, o processo foi repetido e foi medida a resistência de folha em cada face das lâminas durante o processamento e o tempo de vida dos portadores minoritários. Após cada processo térmico foram retiradas as seguintes lâminas:

- duas lâminas após a difusão de boro depositado pela técnica *spin-on*;
- duas lâminas após a oxidação a 1000 °C em um tempo de 30 minutos no forno Tystar (tubo 1);
- duas lâminas após a difusão de $POCl_3$ na face frontal no forno convencional Bruce a uma temperatura de 900 °C em um tempo de 15 minutos;
- duas lâminas após a oxidação de 800 °C em um tempo de 15 minutos no forno Tystar, no tubo 1.

O resultado da medição da resistência de folha está apresentado na Figura 5.3. Pode-se observar que a resistência de folha após a difusão de boro é similar aos resultados apresentados anteriormente. No entanto, depois da oxidação este parâmetro aumenta, ou seja, ao mesmo tempo que o perfil de dopagem aprofunda na lâmina, a concentração superficial de átomos de boro diminui.

Para a difusão de boro, obteve-se o valor médio da resistência de folha de (25 ± 5) Ω/\square e tempo de vida dos portadores minoritários inicial de 21 μs . A oxidação de proteção da superfície com boro foi realizada a 1000 °C durante 30 minutos, obtendo-se o valor de (42 ± 2) Ω/\square , medindo um tempo de vida com óxido de 41 μs e

sem óxido de $37 \mu\text{s}$. Em ambos os casos, observou-se que a resistência de folha é uniforme.

As oxidações têm como objetivo proteger determinadas superfícies da difusão de impurezas ou passivá-las. Uma forma bastante utilizada para produzir óxidos em silício é processo de oxidação térmica, na qual se faz fluir oxigênio em forma de vapor em ambiente controlado a alta temperatura.

(a) FACE POSTERIOR BORO						
	24,5	27,2	27,2			
	23,8	24,0	23,6	24,9	26,3	
	23,1	23,1	22,2	24,0	25,4	
26,7	23,1	22,2	21,3	22,2	26,7	29,5
	25,4	23,1	21,8	24,5	27,2	
	27,6	24,5	26,7	27,2	30,4	
	30,4	0,0	31,3			
(b) FACE POSTERIOR BORO						
	44,0	41,2	41,7			
	40,3	42,1	43,5	44,9	42,6	
	42,1	45,8	44,9	42,6	40,8	
40,3	46,2	47,1	45,3	43,5	41,7	38,5
	42,1	42,6	43,5	41,2	42,1	
	40,8	43,5	40,8	42,1	40,3	
	41,7	39,0	38,5			

Figura 5.3. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square em uma lâmina texturada, (a) após difusão de boro e (b) após oxidação a 1000°C durante 30 minutos.

Ao crescer este óxido, ocorre o processo de segregação das impurezas embaixo da camada de óxido. Comparando a Figura 5.3-a com a Figura 5.3-b constata-se que houve um aumento considerável da resistência de folha de aproximadamente de 100%, após a oxidação. O aumento da resistência de folha da dopagem com boro após oxidação térmica já tinha sido observado anteriormente em lâminas de silício CZ [51]. Os resultados da resistência de folha em cada face da lâmina após a difusão de fósforo com POCl_3 são apresentados na Figura 5.4.

Observa-se da Figura 5.4-a que a difusão de fósforo foi pouca e não é uniforme. Por outro lado, a face com boro praticamente não foi alterada pela difusão

de fósforo não produziu uma dopagem elevada e uniforme.

Este resultado explica a baixa eficiência das células solares, pois certamente o emissor n^+ não possui o perfil de dopagem desejado. Este resultado deve-se ao fato que a quantidade de $POCl_3$ no recipiente correspondente ao tubo 2 do forno de difusão Bruce não era suficiente e não possibilitou a formação do emissor.

Da Figura 5.5 verifica-se que a oxidação de passivação praticamente não altera a resistência de folha.

(a) FACE FRONTAL FÓSFORO						
		74,3	110,6	64,8		
	85,2	77,5	72,5	0,0	84,3	
	78,9	117,4	0,0	114,7	105,1	
97,4	119,6	0,0	20,8	0,0	107,4	67,1
	104,7	0,0	131,4	112,4	0,0	
	73,9	44,0	49,4	0,0	87,9	
		126,9	0,0	122,4		
(b) FACE POSTERIOR BORO						
		41,7	41,7	42,1		
	39,9	42,1	43,5	44,0	40,3	
	37,2	40,8	40,8	44,9	42,6	
43,1	39,9	39,4	40,8	44,4	44,4	45,3
	44,0	38,5	41,2	40,8	42,1	
	38,1	39,9	39,9	41,7	37,6	
		39,0	37,6	39,4		

Figura 5.4. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após difusão de $POCl_3$ (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro.

5.1.3. Oxidação Durante 120 minutos

O processo para fabricação de células solares com a difusão de boro e fósforo em diferentes processos foi repetido. No entanto, duas modificações foram introduzidas: 1) a difusão de fósforo foi realizada no tubo 4 do forno Tystar e 2) o óxido de proteção foi crescido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. Desta forma, o óxido tem uma espessura que impede a difusão de fósforo [52].

(a) FACE FRONTAL FÓSFORO						
		71,5	109,7	64		
	84,7	77,1	72	0,0	83,9	
	78,5	117,1	0,0	114,6	104,3	
97,4	119,3	0,0	20,8	0,0	104,8	67
	104,3	0,0	130	111,5	0,0	
	73	43	48,9	0,0	87,5	
		124	0,0	121		

(b) FACE POSTERIOR BORO						
		42,1	44,0	42,6		
	42,1	41,7	43,1	43,5	44,9	
	42,6	41,7	44,0	44,4	45,3	
40,3	42,1	44,0	42,6	45,3	45,8	44,9
	42,1	39,9	37,6	42,1	46,7	
	40,3	39,0	40,3	40,8	44,4	
		38,1	37,2	40,3		

Figura 5.5. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após a oxidação de passivação (a) na face com dopagem de fósforo e (b) na face com dopagem de boro.

Na Figura 5.6 mostram-se os valores da resistência de folha na face dopada com boro. O valor médio é de $(23 \pm 1) \Omega/\square$.

Os valores da resistência de folha após oxidação de proteção a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos e difusão de fósforo são apresentados na Figura 5.7.

A resistência de folha foi medida após a retirada do óxido na face com difusão de fósforo e com difusão de boro, para comparar os resultados com os da Figura 5.4. A resistência de folha na face com boro foi ligeiramente alterada, com valor médio de $(26 \pm 1) \Omega/\square$. Provavelmente houve segregação do boro ao mesmo tempo houve um aumento na profundidade da difusão. Na face com fósforo a resistência de folha é de $(59 \pm 8) \Omega/\square$.

Também foi medido o tempo de vida dos portadores minoritários. O valor encontrado com óxido de passivação foi da ordem de $21\ \mu\text{s}$. Após o ataque químico em CP4 para a eliminação da junção pn e com a amostra imersa em HF 48%, o

tempo de vida da amostra foi de 31 μ s, bastante inferior ao valor inicial.

FACE POSTERIOR BORO						
		21,8	23,6	22,2		
	22,7	22,7	22,7	23,6	23,6	
	21,3	22,2	23,6	22,7	22,2	
26,3	22,7	22,7	23,1	23,1	23,6	24,5
	22,2	22,7	22,7	22,2	22,2	
	24,5	23,6	23,6	22,7	22,7	
		23,1	22,2	24,9		

Figura 5.6. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após o processo de difusão de boro.

FACE FRONTAL FÓSFORO						
		44,9	44,0	48,0		
	43,5	44,9	45,8	44,9	45,3	
	44,9	497,6	47,6	47,1	45,3	
45,3	44,0	45,3	46,2	45,3	45,8	46,7
	45,3	44,0	43,1	43,5	46,2	
	41,7	45,8	43,1	43,5	46,2	
		41,7	45,8	41,7		

FACE POSTERIOR BORO						
		26,3	25,8	24,9		
	25,8	25,8	25,8	25,4	25,8	
	25,4	25,8	25,4	26,3	25,4	
29,0	26,3	25,8	26,3	25,8	25,8	29,0
	25,4	24,5	25,8	24,9	25,4	
	28,1	25,4	25,8	24,5	25,4	
		26,3	26,7	28,1		

Figura 5.7. Distribuição da resistência de folha em Ω/\square após o processo de difusão boro e fósforo e oxidação térmica a 1000 °C durante 120 minutos.

Na metalização por serigrafia, a queima de pasta foi realizada a 950 °C e 975 °C com velocidade da esteira de 220 °C cm/min [50]. Os resultados da caracterização elétrica para seis células solares com área de 62 cm² são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares em função da temperatura de queima de pasta para a velocidade de esteira de 220 cm/min.

Temperatura (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Eficiência (%)	FF
950	545	25,3	9,4	0,68
	543	24,1	9,6	0,74
	550	24,8	9,8	0,72
975	545	25,6	9,3	0,70
	549	25,0	9,7	0,71
	553	25,8	10,4	0,73

Comparando a Tabela 5.2 com a Tabela 5.1 constata-se que a eficiência das células aumentou, pois nos resultados das células representadas na Tabela 5.2 houve a formação do emissor n^+ . A densidade de corrente de curto-circuito é menor que a esperada, provavelmente devido a qualidade da textura. O maior fator de forma é de 0,736, típico para a metalização por serigrafia. No entanto, apresenta pouca uniformidade. A tensão de circuito aberto é similar à média das células com BSF industriais comercializadas atualmente. Portanto pode-se concluir que o campo retrodifusor implementado é efetivo.

Verifica-se também que a temperatura de queima de pasta praticamente não influencia na performance da célula solar. A eficiência média foi de 9,6 % e 9,8% para a temperatura de 950 °C e 975 °C. O processo de fabricação de células industriais de grande área apresenta maior dificuldade para obter eficiências significativas, devido a problemas de resistência série, homogeneidade das regiões dopadas, malha de metalização, etc.

Para comparar os resultados de células de 62 cm² com células de 4,16 cm², o mesmo processo foi repetido, porém foram fabricadas 21 células solares de 4,16 cm² utilizando três lâminas.

Na Tabela 5.3 mostram-se os resultados das curvas I-V das células processadas em uma lâmina e na Tabela 5.4 os valores médios das sete células fabricadas em cada lâmina. A maior eficiência é de 12,3 %, superior a eficiência de

10,4 % da célula de grande área. Também é importante observar que nas células de 4,16 cm², as características elétricas apresentam pouca diferença.

Tabela 5.3. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares de 4,16 cm² processadas em uma lâmina.

Célula	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
A	547	28,7	11,8	0,75
B	546	29,1	11,5	0,72
C	541	29,5	11,5	0,72
D	545	30,0	12,3	0,75
E	545	29,7	12,2	0,75
F	541	28,3	11,4	0,75
G	546	28,9	11,7	0,74

Tabela 5.4. Valores médios da tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das sete células solares de 4,16 cm² processadas em cada uma das três lâminas.

Lâmina	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
B09	545 ± 2	29,2 ± 0,6	11,8 ± 0,4	0,74 ± 0,01
B10	538 ± 2	27,9 ± 0,8	11,3 ± 0,4	0,75 ± 0,01
B11	536,9 ± 0,2	27,9 ± 0,9	11,3 ± 0,4	0,73 ± 0,05

5.2. Difusão Simultânea de Fósforo e Boro

5.2.1. Processo de Fabricação

O segundo processo desenvolvido foi focado na fabricação de células com a região de BSF formada com o dopante líquido PBF20 e um único passo para difusão simultânea do boro e fósforo. Foram fabricadas células solares de 62 cm² com o emissor formado pela difusão de fósforo com POCl₃.

O processo inicia com a texturação das superfícies da lâmina e a limpeza química RCA. A seguir foi depositado o boro pela técnica *spin-on* na parte posterior da lâmina e a difusão simultânea foi realizada no forno Bruce, tubo 2, com POCl₃ no ambiente. As lâminas foram difundidas nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e de

820 °C respectivamente. Com difusão a 900 °C durante 15 minutos obtém-se o melhor emissor e com a difusão a 1000 °C durante 30 minutos obtém-se a região de BSF otimizada experimentalmente.

A temperatura de 820 °C durante 15 minutos forma um emissor muito fino e foi implementada para verificar a possibilidade de aumentar a densidade de corrente de curto-circuito.

Após a difusão, foi retirado o borossilicato e o óxido na face n^+ e realizada uma limpeza RCA2. Então, todas as células foram oxidadas a 800 °C em um tempo de 15 minutos e receberam um filme anti-reflexo de TiO_2 na face n^+ [53].

As células foram metalizadas por serigrafia com a pasta PV156 na face frontal e PV202 na face posterior e a queima das pastas foi implementada a 950 °C e 975 °C com velocidade da esteira de 220 °C cm/min [50].

Após o isolamento entre as regiões n^+ e de BSF com um sistema laser, as características I-V foram medidas sob irradiância de 1000 W/m², espectro AM1,5G e temperatura das células de 25 °C.

5.2.2. Difusão a 900 °C

A temperatura utilizada para esse processo foi de 900 °C e tempo de difusão de 15 minutos. A resistência de folha na região de BSF medida foi de aproximadamente $(21,0 \pm 0,1) \Omega/\square$. Neste processo foram fabricadas quatro lâminas com área de 62 cm², cujos resultados são apresentados na Tabela 5.5. A queima de pasta foi realizada a 950 °C e 975 °C com velocidade de esteira de 220 cm/min.

Com base nos resultados mostrados na Tabela 5.5, nota-se que os parâmetros de medida estão abaixo do esperado, principalmente a densidade de corrente que varia de 12,3 mA/cm² a 19,8 mA/cm². Os valores esperados são da ordem de 30 mA/cm². Este resultado pode ter sido causado pelo baixo tempo de vida dos portadores minoritários, pela difusão de fósforo sobre a região p^+ ou por problemas no processo de metalização.

Tabela 5.5 Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 15 minutos a 900 °C em função da temperatura de queima de pasta para a velocidade de esteira de 220 cm/min.

Queima (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
950	534	19,8	5,8	0,55
	496	14,0	2,9	0,42
975	530	19,7	5,6	0,54
	498	12,3	2,6	0,43

Após a análise dos resultados foi repetido o processo de co-difusão com cinco amostras a temperatura de 900 °C e tempo de 15 minutos. Somente foram alterados os parâmetros da queima das pastas: velocidade da esteira de 220 cm/min e temperatura de queima de 975 °C. Na Tabela 5.6 são mostradas as características elétricas das cinco células solares.

Comparando a Tabela 5.5 com a Tabela 5.6, pode-se notar que houve uma melhora dos resultados. Praticamente todos os parâmetros aumentaram, principalmente a densidade de corrente de curto-circuito e o fator de forma. A maior eficiência foi de 10,5 % muito próximo ao melhor obtido com o processo de difusão em separado de boro e fósforo que é de 10,4 %. Comparando a Tabela 5.6 com a Tabela 5.2, pode-se verificar que a densidade de corrente de curto-circuito é similar para ambos processos. Portanto, pode-se constatar que há compensação da difusão de fósforo sobre a região de BSF.

Após a caracterização elétrica, as células foram recozidas em *forming gas* (95 % de N₂ e 5% de H₂) a uma temperatura de 500 °C. Este recozimento tem a função de recuperar as superfícies de possíveis danos produzidos na evaporação de filme anti-reflexo por canhão de elétrons, que gera raios-x, bem como melhorar o contato elétrico em células no qual o recozimento da pasta foi realizado com parâmetros acima do ótimo (maiores tempos e temperatura de recozimento). Após o recozimento, a característica I-V de todas as células foi medida. Constatou-se que o recozimento por *forming gas* não proporcionou melhorias nas células solares.

Tabela 5.6. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 15 minutos a 900 °C e temperatura de queima de pasta de 975 °C com velocidade de esteira de 220 cm/min.

Célula	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
1	445	24,9	5,4	0,49
2	556	26,3	10,0	0,68
3	556	25,5	10,5	0,74
4	557	25,1	9,9	0,71
5	512	22,8	5,6	0,48

5.2.3. Difusão a 1000 °C

Neste processo utilizaram-se oito lâminas de Si-CZ da Silicon Quest. Em cinco lâminas foram fabricadas células solares e três delas foram utilizadas para medição do tempo de vida e da resistência de folha. Neste processo de co-difusão de $POCl_3$ e boro depositado por *spin-on*, a temperatura foi de 1000 °C e tempo de 30 minutos. Os demais parâmetros de processo foram mantidos.

A média de resistência de folha foi de $(21 \pm 2) \Omega/\square$ para face frontal e de $(22 \pm 3) \Omega/\square$ na região de BSF. O tempo de vida dos minoritários foi baixo, com valor similar ao dos processos anteriores.

Os resultados da medição das características I-V estão resumidos na Tabela 5.7, para a temperatura de queima de pasta de 950 °C e 975 °C, com velocidade de esteira de 220 cm/min. Nota-se que o fator de forma apresenta maior uniformidade para a temperatura de 975 °C. Comparando estes resultados com os valores apresentados na Tabela 5.6 observa-se que todos os parâmetros elétricos diminuem, pois ao mesmo tempo que é formada a melhor região de BSF, também forma-se um emissor mais profundo. Em resumo, o processo de difusão simultânea que apresentou os melhores resultados foi para a co-difusão a temperatura de 900 °C durante 15 minutos e temperatura de queima de pasta a 975 °C, com velocidade de esteira de 220 cm/min.

Tabela 5.7. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão de 30 minutos a 1000 °C.

Queima (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
950	529	21,3	5,9	0,53
	524	14,6	3,7	0,48
975	528	21,4	7,0	0,62
	523	23,7	8,2	0,66

5.2.4. Difusão a 820 °C

O processo de co-difusão de fósforo e boro foi implementado a 820 °C durante 15 minutos, produzindo um emissor mais fino para aumentar a corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto, embora o fator de forma possa diminuir. Foram utilizadas 12 lâminas de Si-CZ. No processo de metalização foi mantida a temperatura da queima da pasta de 950 °C e 975 °C e velocidade da esteira de 220 °C cm/min. Após o processo completo, as células solares de área de 62 cm² foram caracterizadas e os resultados podem ser analisados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares para o processo de co-difusão a 820 °C em 15 minutos.

Queima (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA / cm ²)	Eficiência (%)	FF
950	551	26,1	9,9	0,69
	547	27,1	8,0	0,54
	545	24,4	7,1	0,54
975	551	27,5	7,3	0,48
	537	28,0	8,4	0,56
	536	26,3	7,4	0,52

No processo de boro e fósforo difundido a 820 °C, a densidade de corrente de curto-circuito média é de 26,6 mA/cm², com aumento de 6,6 % em relação a co-difusão a 900 °C. Da mesma forma, a tensão de circuito aberto média é de (548 ± 3) mV, ligeiramente maior que o resultado para a co-difusão a 900 °C que é de (525 ±

50) mV. No entanto, a melhor eficiência de 9,9 % ocorre para a queima das pastas a 950 °C, com eficiência média de $(8,3 \pm 1,4)$ %, inferior a média dos resultados apresentados na Tabela 5.6, devido a diminuição do fator de forma.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

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

Compararam-se os resultados para a difusão do dopante líquido PBF20 em forno convencional com tubo de carvão de silício e de quartzo. Constatou-se que o tipo de tubo não interfere nos resultados. O tempo de vida dos minoritários diminui de forma significativa após a difusão do dopante PBF20, devido à difusão de boro nas lâminas. Este resultado foi comprovado com a oxidação de lâminas em tubos de quartzo, na quais o tempo de vida não foi alterado após a oxidação.

Para o processo de difusão do dopante líquido PBF20 em forno convencional com tubo de quartzo, verificou-se que o tempo de vida inicial nas amostras não influencia o valor do tempo de vida após a difusão. O processo foi implementado para lâminas Si-CZ e Si-CZ com *pre-gettering* no tubo 3 do forno Bruce. O tempo de vida dos minoritários final foi similar para todas as amostras com valor médio de 11 μs .

Da otimização experimental da resistência de folha em lâminas de Si-CZ utilizando o processo de deposição do dopante por *spin-on* e posterior difusão em forno convencional, concluiu-se que a velocidade angular da lâmina de 3000 rpm durante a deposição do líquido dopante é adequada, para que haja uniformidade na dopagem. Após esta conclusão, a resistência de folha foi determinada experimentalmente em função da temperatura e tempo de difusão e verificou-se que para obter a resistência de folha para a região de BSF da ordem de $20 \Omega/\square$, a

difusão dever ser a 1000 °C, durante 30 minutos.

Após a análise e estabelecimento do processo para formar a região p^+ , foram desenvolvidos dois processos para fabricação de células solares com boro na face posterior, formado com o dopante líquido PBF20 difundido em forno convencional.

No primeiro processo implementado a difusão de boro e fósforo foi realizada em processos separados, com uma oxidação de 1000 °C para proteger a face com boro da difusão de fósforo. O emissor foi formado pela difusão de fósforo, com POCl_3 . Para o tempo de oxidação de 30 minutos a R_{\square} após a difusão de boro continuou similar aos resultados obtidos na análise da região p^+ em torno de $(25 \pm 15) \Omega/\square$, porém após a oxidação por 30 minutos este parâmetro aumentou para $(42 \pm 2) \Omega/\square$. No entanto, quando a oxidação foi realizada durante 120 min a resistência de folha da face com boro permaneceu similar ao valor antes da oxidação, com valor médio de $(26 \pm 1) \Omega/\square$. Este resultado deve-se ao fato de que com oxidação de 30 min, ocorre o processo de segregação das impurezas para a camada do óxido e na oxidação durante 120 min provavelmente houve segregação de boro ao mesmo tempo que aumentou a profundidade da junção. Constatou-se que a maior eficiência das células no processo de oxidação de 120 minutos foi de 10,4 %. A densidade de corrente de curto-circuito foi menor que a esperada, devido provavelmente à qualidade da textura. Obteve-se um fator de forma de 0,74, típico para metalização por serigrafia. A tensão de circuito aberto é similar a média das células com BSF comercialmente industrializadas. Verificou-se também que a temperatura da queima de pastas praticamente não interfere nos resultados, sendo a eficiência média de 9,6% para temperatura de 950 °C e 9,8 % para temperatura de 975 °C. Para comparação o processo de oxidação a 120 minutos foi repetido para fabricar células de 4,16 cm². A maior eficiência foi de 12,3%, superior a eficiência de 10,4% na célula de grande área.

O segundo processo desenvolvido foi focado na difusão simultânea de boro e fósforo. As lâminas com deposição do dopante PBF20 foram difundidas na temperatura de 900 °C, 1000 °C e 820 °C no forno de difusão de fósforo. Com a difusão de 900 °C durante 15 min obteve-se valores de resistência de folha na região de BSF da ordem de $(21,0 \pm 0,1) \Omega/\square$. A maior eficiência foi de 10,5 %, muito

próxima ao valor obtido com o processo de difusão de boro e fósforo separados.

Este processo é de menor custo, devido a redução dos passos térmicos. Também verificou-se que um recozimento em *forming gas*, não proporciona melhorias nas células solares. Na difusão de 1000 °C com duração de 30 min a média da resistência de folha do emissor foi de $(21 \pm 2) \Omega/\square$ e de $(22 \pm 3) \Omega/\square$ na face posterior. A eficiência máxima obtida com este processo foi de 8,2%, com tensão de circuito aberto de 523 mV e densidade de corrente de curto-circuito de 20,2 mA/cm², ambos inferiores ao resultado para a difusão a 900 °C. Também se constatou que o fator de forma apresentou maior uniformidade para a temperatura de queima de pastas de 975 °C. No processo de co-difusão a 820 °C durante 15 min, a densidade de corrente de curto-circuito média foi de 26,6 mA/cm², com aumento de 6,6 % em relação a primeira co-difusão a 900 °C. A tensão de circuito aberto média foi de (548 ± 3) mV, ligeiramente maior que o resultado para a co-difusão a 900 °C que foi de (525 ± 50) mV. A melhor eficiência de 9,9% ocorre para a queima de pastas de 950 °C. A eficiência é inferior devido ao baixo fator de forma.

Como continuidade deste trabalho sugere-se aperfeiçoar experimentalmente os processos e técnicas para a formação da região p⁺ para desenvolver células solares industriais de maior eficiência e novos processos de fabricação. Os processos desenvolvidos poderão ser implementados em substratos de silício FZ tipo n e comparar os resultados para substratos de Si-CZ

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NEIVA, J. “**Fontes Alternativas de Energia**”. 2ª.edição. Rio de Janeiro, Mayti, 1987.
- [2] HOHMEYER, O. The social costs of electricity-renewables versus fossil and nuclear energy. **International Journal of Sustainable Energy**, vol. 11, pp. 231-250, 1992.
- [3] CARVALHO, J. de. “**Energia e meio ambiente**”, Rio de Janeiro, Nova Fronteira, 1980.
- [4] PARTAIN, L. D. “**Solar cells and their applications**”. John Wiley & Sons, pp. 561, 1995.
- [5] MAYCOCK, P. The world PV market: production increases 36%. **Renewable Energy World**, vol. 5(4), pp. 147-161, 2002.
- [6] HISHMAN, W.P., SCHMELA, M.. Silicon shortage – so what? Market survey on cell and module production 2005. **Photon International**, 3, 2006, pp. 100-125.
- [7] ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., SEVERO, T. C., SANTOS JR. S. L. R., ZENZEN, AND EBERHARDT, D. Implementação e Análise de Sistemas Fotovoltaicos Autônomos, in Proc. 2004, **X Congresso Brasileiro de Energia**, pp. 530-541.
- [8] MOEHLECKE, A.; Células solares eficientes e de baixo custo e produção. Brasília: **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, p. 15-76, 2002.

- [9] CECCHINI, T. **Otimização das Regiões Altamente Dopadas de Células Solares Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais, PUCRS, 2003.
- [10] MÜNZER, K. A., HOLDERMAN, K. T., SCHLOSSER, R. E., STERK, S. High. Efficiency silicon solar cells for manufacturing. **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow**, pp. 1185-1188, 2000.
- [11] GREEN, M.A., ZHAO, J., WANG, A., WENHAM, S.R. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. **IEEE Transactions on Electron Devices**, vol. 46, n. 10, 1999, pp. 1940-1947.
- [12] ROHATGI, A. NARASIMHA, A. EBONG, A. U., DOSHI, P. Understanding and Implementation of Rapid Thermal Technologies for High-Efficiency Silicon Solar Cells, **IEEE Transactions on Electron Devices** 46(10): p. 1970-1977, 1999.
- [13] DOSHI, P., ROHATGI, A., ROPP, M., CHEN, Z., RUBY, D., MEIER, D. L. Rapid Thermal Processing of High-Efficiency Silicon Solar Cells with Controlled in-Situ Annealing, **Solar Energy Materials and Solar Cells** 41/42: p. 31-39, 1996.
- [14] SWART, J. W. Estrutura de dispositivos semicondutores. In: SWART, J. W. (org). **Materiais Elétricos: Fundamentos e semicondutores**. p. 1-60.
- [15] WAGNER, R. **Growth Kinetics of Ge Quantum Dots on Si**, University of Michigan, 1999.
- [16] BARANAUSKAS. V. **Tecnologia dos cristais de silício em microeletrônica**, Editora da Unicamp, Campinas, 1990.
- [17] BECQUEREL, E. **Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons**. Comptes Rendues 9 (1839) 561.
- [18] ADAMS, W.G.; Day, R.E. The action of light on selenium, in **Proceedings of the Royal Society**, A25, 113.

- [19] SHOCKLEY, W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors, **Bell System Tech. Journal** 28 (1949) 435.
- [20] ABREU, R. A. S. **Caracterização elétrica de células solares de tripla junção-GaNP/GaAs/Ge**. 2006. Dissertação (Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) São José dos Campos. 189p.
- [21] GREEN, A. M. **Solar Cells: Operating principles, technology e system applications**. Sydney: UNSW, 1995. 366p.
- [22] CUEVAS, A.; RUIZ, J.M.; **Literature survey on bifacial photovoltaic structures, properties and measurement techniques**. Memória interna UPM/IES/LS/3286, 1986.
- [23] LUQUE, A. Bifacial solar cells. In: **Silicon Processing for Photovoltaics II**. Ed.: C.P. Khattak e K.V. Ravi. Amsterdã: North Holland, 1987, pp. 353-407.
- [24] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A.; Practical high efficiency bifacial solar cells. Conference Record, 1994 **IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Hawaii, 1994, pp. 1663-1666.
- [25] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emissores p⁺ dopados com boro**. 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, set. 1996.
- [26] HÜBNER, A.; ABERLE, A.G.; HEZEL, R.; 20% efficient silicon bifacial solar cells. **Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, 1997, pp. 92-95.
- [27] GLUNZ, S.W.; KNOBLOCH, J.; BIRO, D.; WETTLING, W.; Optimized high-efficiency silicon solar cells with $J_{sc}=42 \text{ mA/cm}^2$ and $\eta=23.3\%$. **Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, 1997, pp.392-395.

[28] OHTSUKA, H.; SAKAMOTO, M.; TSUTSUI, K.; YAZAWA, Y. Bifacial silicon solar cells with 21.3% front efficiency and 19.8% rear efficiency. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 8, 2000. p. 385-390.

[29] LEINKEIT, B.; STECKMETZ, S.; MUCHLICH, A.; METZ, A.; HEZEL, R. High quality screen-printed and fired through silicon nitride rear contacts for bifacial silicon solar cells. **Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow**, 2000.

[30] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B.; 1998. **Crystalline Silicon Solar Cells**. 1. ed. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd.

[31] RIFFEL, D. B. **Unidade de osmose reversa acionada por energia solar fotovoltaica sem baterias: simulação, projeto e validação experimental**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Ceará, Ceará.

[32] PEREIRA, M. **Análise de *Gettering* por Alumínio no Processo de Fabricação de Células Solares**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

[33] PAN, A. C. **Processos de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento rápido**. 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)–PGETEMA, PUCRS, 2004.

[34] SINGH, R. Rapid isothermal processing. **Journal Applied Physics**, 63 (8), 1988. p. R59–R114.

[35] CAÑIZO, C. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicación a estructuras de células solares**. 2000. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, fev. 2000.

[36] LEE J. Y.; DICKER J.; REIN S.; GLUNZ S. W. **Proceedings of the 3rd CPEC**, (Osaka, Japan, May, 2003), to be published.

[37] Moehlecke, A. Zanesco, I. Mercado, Física e Processamento de Células Solares. **Metalurgia & Materiais** - Volume 61 Julho 2005. Páginas 394 a 397.

[38] WOLF, S., TAUBER, R. N. **Silicon Processing for the VLSI ERA** v1 Process Technology, Lattice Press, Sunset Beach, California, 1986, 960 p.

[39] DAVIS, J. R. et al. Impurities in silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Volume 27, p. 667-687, abril, 1980.

[40] ZIMAN J.M. **Principles of The Theory of Solids**: The Syndics of The Cambridge University Press, 1965.

[41] SHAO, L. et al. Boron diffusion in silicon: the anomalies and control by point engineering. **Materials Science and Engineering**, Volume 42, p. 65-67, 2003.

[42] CANAN, R. **Otimização do emissor n+ e da metalização por deposição química para células solares industriais**. 2006. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.

[43] LEE. J.Y.; GLUNZ. S.W. Boron-Back Surface field with Spin-on Dopants by rapid thermal processing, **Journal of the Korean Physical Society** Paris, 2004.

[44] SANTANA, G. et al. Gettering effects by aluminum upon the dark and illuminated I-V characteristics of n+pp+ silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Volume 62, n. 4, 369 p, 2000.

[45] LEE. J. Y. et al, Boron Back Surface Field Using Spin-on Dopants by Rapid Thermal Processing, **Journal of the Korean Physical Society**, Vol. 44, No. 6, June 2004, pp.1581_1586

[46] KREININ. L. et al, Silicon Solar Cell with Back Surface Field Formed by

Simultaneous Al and B Diffusion, 16th EPSEC, 2000, Vol. II, 1508-1512.

[47] DESRUES. T., JOURDAN. J., VESCHETTI. Y., MONNA. R. N-Type Si Solar Cells With B-doped Emitter Using Spin-on Dopants (SOD).. **Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, 2007.**

[48] FILOMENA. G. **Análise de Processos de Limpeza e Difusão na Fabricação de Células Solares.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

[49] **FILMTRONICS** Inc. Semiconductor Process Materials, **Manual for spin-on diffusants**, Pensylvania, 1999.

[50] WEHR. G. **Otimização das regiões dopadas e desenvolvimento de células solares industriais em substratos de silício multicristalino.** 2008. Mestranda (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

[51] OLAINSEN, B. R.; HOLT, A.; MARSTEIN, E. S. Optimization of a Firing Furnace. In: 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, 2006. **Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2006.** p. 1083 – 1087.

[52] ANTONIADIS D. A.; GONZALEZ A. G.; DUTTON R. W. Boron in Near-Intrinsic <100> and <111> Silicon under Inert and Oxidizing Ambients **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Techonogy**, 125(5), 1978, pp. 813-819.

[53] GHANDHI, S .K .**VLSI Fabrication principles: Silicon and Gallium Arsenide.** New York, NY J. Wiley, 1994. 2° ed.834 p.

[54] LY, MOUSSA. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de Sulfeto de Zinco para Células Solares.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2007.