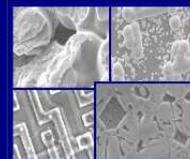




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS PARA PROCESSAMENTO DE EMISSORES SELETIVOS EM CÉLULAS SOLARES

EDUARDO AUGUSTO ZENZEN
ENGENHEIRO DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

ORIENTADORA: Profa. Dra. IZETE ZANESCO
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

Junho, 2008

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
ÍNDICE	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
1.1. JUSTIFICATIVAS	19
1.2. OBJETIVOS.....	24
2. TECNOLOGIAS DE CÉLULAS SOLARES	26
2.1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA	26
2.2. EMISSORES SELETIVOS	33
2.2.1. Introdução	33
2.2.2. Características do Emissor Seletivo.....	36
2.2.3. Células Solares com Emissores Seletivos	39
2.3. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES.....	44
2.3.1. Processos de Difusão	44
2.3.1.1. Forno Convencional.....	44
2.3.1.2. Forno de Processamento Térmico Rápido	45
2.3.2. Processos de Metalização	48
2.3.2.1. Evaporação de Metais.....	49
2.3.2.2. Deposição Química sem Eletrodos.....	50
2.3.2.3. Serigrafia	52
3. TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO POR RADIAÇÃO LASER	55
3.1. SISTEMAS LASER.....	55

3.1.1. Modos Temporais	55
3.1.2. Modos Espaciais Transversos	56
3.1.3. Equipamento Laser	57
3.1.3.1. Cavidade Ressonante	57
3.1.3.1.a <i>Cabeçote Laser</i>	57
3.1.3.1.b <i>Espelhos</i>	59
3.1.3.1.c <i>Intracavidades e Bloqueador</i>	59
3.1.3.1.d <i>Oscilador Opto-Acústico</i>	60
3.1.3.2. Arranjo Óptico Secundário.....	62
3.1.3.3. Sistema Focal	62
3.1.3.3.a <i>Lente Focal</i>	63
3.1.3.4. Mesa X-Y e Câmera de Vídeo	63
3.2. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS.....	65
3.2.1. Corte por Laser	65
3.2.1.1. Modelos Matemáticos.....	73
3.2.2. Difusão em Silício	77
3.2.2.1. Características.....	79
3.2.2.2. Estado-da-Arte.....	81
4. TÉCNICAS PARA FORMAÇÃO DE EMISSORES SELETIVOS POR RADIÇÃO LASER	88
4.1. EMISSORES SELETIVOS NA REGIÃO DE BSF.....	88
4.1.1. Fabricação da Máscara para Evaporação de Alumínio.....	89
4.1.1.1. Material Base: Silício	93
4.1.1.2. Material Base: Alumínio de Espessura 300 micrometros	99
4.1.1.3. Material Base: Alumínio de Espessura 500 micrometros	106
4.1.2. Aplicação e Análise das Máscaras para Evaporação	109
4.2. EMISSORES SELETIVOS NA REGIÃO N⁺.....	112
4.2.1. Difusão com P509.....	117
4.2.2. Difusão com POCl ₃	125
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	130
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

7. ANEXO 1145

RESUMO

ZENZEN, Eduardo Augusto. **Desenvolvimento de Técnicas para Processamento de Emissores Seletivos em Células Solares**. Porto Alegre. 2008. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de técnicas para a obtenção de emissores seletivos para fabricação de células solares de alta eficiência. Uma região seletiva de BSF (*Back Surface Field*) foi obtida por meio do desenvolvimento da técnica A, com emprego de radiação laser. O equipamento utilizado é um laser de estado sólido Nd:YAG, com comprimento de onda do infravermelho próximo (1,064 μm) e perfil de distribuição de energia gaussiano. Foram utilizados os materiais 1, 2 e 3. O emissor seletivo na região n^+ frontal foi obtido por meio de duas técnicas (B e C), ambas com a utilização de difusão por laser: A melhor configuração de emissor seletivo para a técnica B apresentou resistência de folha da ordem de 17 Ω/\square e de 178 Ω/\square , para as regiões n^{++} e n^+ , respectivamente. Para a técnica C, concluiu-se que a presença de óxido de silício rico em fósforo é necessária para obter o emissor seletivo. O melhor resultado em termos da resistência de folha foi de 20 Ω/\square (n^{++}) e de 40 Ω/\square (n^+).

Palavras-Chaves: Células Solares. Emissores Seletivos. Radiação Laser.

ABSTRACT

ZENZEN, Eduardo Augusto. **Development of Techniques for Processing Selective Emitters in Solar Cells**. Porto Alegre. 2008. Thesis (Master's degree in Engineering and Technology of Materials). Post-graduate Program in Engineering and Technology of Materials, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

The purpose of this work was the development of new techniques in order to obtain selective emitters to process high efficiency silicon solar cells. A selective region of BSF (*Back Surface Field*) was obtained by the development of the technique A, using laser radiation. A Nd:YAG solid-state laser processing system, with 1,064 μm wavelength and gaussian energy distribution, is used in this work. Materials 1, 2 and 3 were used. Selective emitters on the front side emitter n^+ were obtained by two different techniques (B and C), both using laser diffusion. The best configuration of selective emitters achieved for technique B, results in the sheet resistance of 17 Ω/\square and 178 Ω/\square , for the n^{++} and n^+ regions, respectively. For the technique C, it was observed that a silicon oxide with phosphorus is needed to obtain a selective emitter structure. The best result shows sheet resistances of 20 Ω/\square (n^{++}) and 40 Ω/\square (n^+).

Key-words: Solar Cells. Selective Emitters. Laser Radiation.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. JUSTIFICATIVAS

O crescimento sustentado de uma nação está baseado na disponibilidade de uma matriz energética diversificada e confiável. A energia é um setor estratégico. Sabe-se que quanto maior o número de fontes de energia, menor é o risco de escassez. Mais que oportunidades, buscam-se alternativas. As fontes tradicionais de produção, como petróleo, gás e carvão, dão sinais claros de esgotamento e obrigam governos e empresas a buscar novas soluções. Com a insuficiência destas reservas, o aumento de preços é inevitável e serve como argumento para que se comece a buscar outras formas de produzir energia [1].

Acredita-se que o crescimento do consumo mundial de energia irá crescer dos atuais 13 TWano para aproximadamente 30 TWano em 2050. Além deste crescimento extraordinário, o setor de energia mundial irá sofrer duas grandes pressões: a diminuição das reservas fósseis e o aumento da temperatura global causado pelo efeito estufa [2].

Em todo o mundo, consumidores, especialistas e ambientalistas têm pressionado por mudanças de rumos. Nos últimos anos, o aquecimento do planeta se acentuou e foi apontado como a principal causa de desastres naturais, como o furacão Katrina, que no final de 2005 devastou a cidade de Nova Orleans, no sul dos Estados Unidos.

Diversas atividades humanas, como agrícolas e industriais, são apontadas como vilãs e a queima de combustível fóssil – petróleo, gás e carvão – é a principal responsável pelo aumento de dióxido de carbono na atmosfera, que contribui para o efeito estufa. Há um consenso de que a Terra não suporta o uso de petróleo no

século 21 da mesma forma que no século passado [1].

Estão sendo estudadas diversas formas de ampliar a matriz energética mundial. Uma discussão em torno de uma mudança no modelo de energia fóssil e nuclear para um sistema energético que inclua as energias renováveis, alternativas e limpas está se consolidando desde meados da década de 80. Considerando a demanda crescente de energia, as fontes renováveis se estabelecem para complementar a matriz energética atual.

Neste contexto, enquadram-se as tecnologias de conversão da energia solar. O Sol é fonte de energia renovável e o uso desta energia para produzir calor e energia elétrica é uma das alternativas energéticas promissoras para enfrentar os desafios do novo milênio. Cabe lembrar que a energia solar é abundante, renovável, gratuita, não polui e nem prejudica o ecossistema. A energia solar pode ser uma das alternativas para o preenchimento desta lacuna, aproveitando o fato que diariamente cerca de 970 trilhões de kWh de energia são enviados à terra pelo sol.

A energia solar é uma solução viável para áreas afastadas e ainda não eletrificadas, especialmente em um país como o Brasil, onde existem altos índices de radiação solar em todo o território. No Brasil, a produção de energia elétrica por meio da conversão fotovoltaica teve um impulso notável, através de iniciativas de entidades governamentais e privadas. A quantidade de radiação solar incidente no Brasil é outro fator muito significativo para o aproveitamento desta tecnologia. Ao contrário do que se possa pensar, a radiação solar na região sul, considerando-se a incidência em uma superfície com ângulo de inclinação ótimo, tem um valor elevado, similar a de certos locais do norte ou nordeste. Como exemplo, podemos comparar a irradiação média diária sobre uma superfície inclinada em Porto Alegre (4,1 kWh/m² dia), Manaus (3,7 kWh/m² dia) e Belém (4,2 kWh/m² dia) [3].

Pode-se obter diretamente energia elétrica por meio de dispositivos semicondutores capazes de converter a energia solar incidente em corrente elétrica e tensão, denominados células solares. A primeira célula solar de silício, com as principais características semelhantes às atuais, foi desenvolvida por Gerald Pearson, Calvin Fuller e Daryl Chappin em 1954 [4]. As células solares usadas para

este fim são fabricadas em um substrato de material semicondutor, usualmente o silício. Este material é purificado a partir do quartzo, matéria-prima usada na fabricação do vidro, das fibras ópticas e silicone. Purificado e transformado em lâminas é o material básico para a fabricação de células solares.

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

Para seu uso comercial, as células solares são geralmente associadas em série e encapsuladas. O conjunto de células, conexões e estrutura de proteção denomina-se módulo fotovoltaico.

A principal razão que limita a expansão da energia solar fotovoltaica no mercado é puramente econômica: o investimento inicial, quando comparado com outras formas convencionais de produção de energia elétrica. Porém, é um dos modos de produção de energia elétrica que menos contamina o meio ambiente [5].

Embora o mercado fotovoltaico ainda seja relativamente modesto comparado com o mercado global, este vem apresentando uma evolução impressionante nos últimos anos e as perspectivas futuras são animadoras. Em 2006, o mercado de módulos fotovoltaicos movimentou no mundo 20 bilhões de dólares, com crescimento na próxima década projetado em 25 % ao ano, até alcançar 150 bilhões de dólares em 2015. O custo de módulos fotovoltaicos é expresso em unidade monetária dividido pela potência produzida sob iluminação, e atualmente encontra-se na faixa de U\$ 3-4/Wp [2]. Em 1980, o preço por watt era aproximadamente 30 dólares, cifra que desencorajava a adesão da grande maioria da população, empresas e governos ao uso desta tecnologia. Atualmente, este valor encontra-se abaixo de 4 dólares por watt. As previsões indicam que dentro de alguns anos o preço do watt irá ser reduzido até 1 dólar, devido basicamente ao aumento da demanda e da redução dos custos. Este valor é similar ao custo da energia

proveniente de combustíveis fósseis [6].

Assumindo que um sistema fotovoltaico tem vida útil de no mínimo 25 anos, o custo da energia produzida está na faixa de U\$0,25-0,65/kWh, próximo do custo, por exemplo, da energia proveniente do carvão, que está na ordem de U\$ 0,04/kWh [2].

No ano de 2005, o mercado de módulos fotovoltaicos que utilizam silício cristalino (monocristalinos e multicristalinos) correspondeu a aproximadamente 90 % do total de módulos comercializados. A dominância desta tecnologia se deve ao fato desta já estar estabelecida, ser confiável e ser de fácil acesso em muitos países [2].

Para que a energia solar fotovoltaica seja introduzida na matriz energética de forma relevante é necessário obter altas eficiências de conversão fotovoltaica a baixo custo. Porém manter estas duas características em um mesmo dispositivo não é tarefa fácil. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são demasiado caras e as de baixo custo não alcançam rendimentos satisfatórios.

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 [7].

Apesar das células solares de laboratório fabricadas em silício monocristalino terem atingido eficiência próxima a 25 % no final do século 20, as células solares industriais apresentam eficiências entre 12 % a 17 %. As células fabricadas em laboratórios são mais caras, porém células solares industriais não possuem altas eficiências [8].

Wenham et alli. [4] apresenta alguns fatores que devem ser observados para a obtenção de células solares de alta eficiência:

i) Alta densidade de trilhas ultrafinas, da ordem de micrometros. Possibilita assim a minimização de perdas por sombreamento e por resistência série, ao mesmo tempo que possibilita o uso de emissores pouco dopados para melhorar a resposta espectral em comprimentos de onda próximos à região do azul.

ii) Ótima passivação. Minimiza a recombinação em superfície e a corrente elétrica de saturação no escuro, resultando em altas tensões de circuito aberto e aumento da probabilidade de coleta de portadores de carga gerados próximos à superfície.

iii) Comprimento de difusão dos portadores minoritários superior à espessura do material de base. Em conjunto com o item (ii) garante que a eficiência quântica interna se aproxime da unidade, em todos os comprimentos de onda.

iv) Baixa refletância. Deposição de filmes finos e processos de texturação para garantir baixa refletância dos raios solares incidentes e alto aprisionamento destes no material base da célula solar.

Atualmente, grande parte da produção mundial de células solares continua sendo dominada pelo uso de lâminas de silício cristalino tipo p, de espessuras maiores que 200 μm . Basicamente, 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 % [9]. O inconveniente desta técnica é a resistência de contato (ρ_c) formada entre o emissor e as trilhas metálicas, a qual é baixa o suficiente somente para concentrações de fósforo acima de 1×10^{21} átomos/ cm^3 . Para uma elevada resposta espectral na região do espectro azul, o emissor deve ter uma profundidade da ordem de 0,3-0,4 μm , o qual corresponde a resistências de folha (R_{\square}) da ordem de 60 Ω/\square . Para maiores resistências de folha, a resistência de contato aumenta, ocasionando o aumento da resistência série e diminuindo desta forma o fator de forma da célula solar [10].

Conseqüentemente a otimização da eficiência de uma célula solar via diminuição da profundidade do emissor – aumentando a resposta espectral na região do azul – é limitada pela resistência de folha do emissor, com valores em torno de 60 Ω/\square . Uma maneira de minimizar este problema é aplicar uma estrutura de emissor com elevada concentração de dopante embaixo dos contatos metálicos a fim de obter uma baixa resistência de contato enquanto simultaneamente se mantêm uma elevada resistência de folha e uma pequena espessura do emissor nas regiões da célula solar localizadas entre os dedos metálicos [10]. Esta configuração de

emissor é denominada de emissor seletivo e pode-se melhorar a tensão de circuito aberto (V_{OC}), fator de forma (FF) e eficiência (η) de uma célula solar [11].

Os primeiros estudos e citações do uso de emissores seletivos datam do ano de 1982 [12]. Desde então, inúmeros trabalhos estão sendo realizados, sempre ressaltando que o uso de emissores seletivos aumenta a eficiência de conversão, se comparado aos emissores homogêneos.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação foi desenvolver técnicas para a obtenção de emissores seletivos com radiação laser para a fabricação de células solares de alta eficiência processadas em substrato de silício *Czochralski* (Cz) tipo p. Foram desenvolvidas duas técnicas para a formação do emissor seletivo n^{++} e uma técnica para a região de BSF (*Back Surface Field*).

Os objetivos específicos resumem-se em:

- Desenvolvimento da técnica A para a formação da região de BSF seletiva empregando radiação laser.
- Avaliação da técnica A na região posterior da célula solar.
- Desenvolvimento e análise das técnicas B e C para formação de emissores seletivos por meio de difusão por radiação laser.

O Capítulo 2 desta dissertação apresenta, de uma maneira geral, diferentes estruturas desenvolvidas ao longo das décadas para a fabricação de células solares, a tecnologia de emissores seletivos e os processos de fabricação mais usuais utilizados na indústria solar fotovoltaica.

No Capítulo 3 descrevem-se sistemas laser, bem como apresenta-se o sistema laser utilizado nesta dissertação. Também descrevem-se técnicas com radiação laser no processamento de materiais: processo de corte e processo de difusão de impurezas em silício.

As técnicas desenvolvidas para a obtenção de emissores seletivos por meio

da radiação laser são apresentadas e analisadas no Capítulo 4. Especificamente, foram implementados emissores seletivos para a região de BSF e para o emissor n^+ .

O Capítulo 5 apresenta as conclusões bem como as sugestões de continuidade e no Anexo 1 descreve-se uma rotina para o cálculo de parâmetros do sistema laser utilizados no processamento de materiais.

2. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Esta dissertação teve por objetivo desenvolver técnicas para a obtenção de emissores seletivos para a fabricação de células solares de alta eficiência processadas em substrato de silício *Czochralski* (Cz) tipo p. Foram implementados e caracterizadas técnicas para emissores nas faces posterior e frontal.

Para a região p^+ (BSF) foi proposta a técnica A empregando radiação laser. Foram otimizados os parâmetros do sistema laser para três materiais e analisados os resultados.

Para a obtenção de regiões n^{++} no emissor frontal n^+ , foram desenvolvidas duas técnicas (B e C) por meio do uso de difusão por laser. Na técnica B, os melhores resultados de resistência de folha, compatíveis com emissores seletivos, foram de $17 \Omega/\square$ e $178 \Omega/\square$ para regiões difundidas com laser e para regiões sem difusão laser, respectivamente. Foi analisada a influência do óxido na difusão por laser na técnica C. Os melhores valores encontrados foram de $20 \Omega/\square$ (n^{++}) e $40 \Omega/\square$ (n^+), quando o óxido de silício com fósforo não é removido.

Sugere-se a fabricação e caracterização de células solares com emissores seletivos obtidos por meio das técnicas desenvolvidas e comparação com os resultados de células solares fabricadas com emissores homogêneos.