

IMPLEMENTAÇÃO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM FORNOS DE AQUECIMENTO RÁPIDO

Tatiane Cecchini, Ana Paula Mallmann, Adriano Moehlecke, Izete Zanescio
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS
Faculdade de Física – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Av. Ipiranga, 6681 Prédio 96A - Porto Alegre - RS – CEP: 90619-900 - Brasil
moehleck@puccrs.br

Carlos del Cañizo Nadal
Universidade Politécnica de Madri
Instituto de Energia Solar - Cidade Universitária S/N - Madri – 28040 - Espanha
cañizo@ies-def.upm.es

Resumo. Os processos térmicos rápidos (*Rapid Thermal Process, RTP*) são uma das alternativas mais estudadas para reduzir os custos da fabricação das células solares. Isso ocorre através da diminuição do tempo de processamento, número de passos térmicos e de limpeza necessários. Entretanto, a difusão de fósforo e boro em lâminas de silício, em fornos de RTP, pode introduzir defeitos e impurezas nas mesmas, mas também pode realizar mecanismos de *gettering*. O objetivo deste trabalho foi implementar um processo de fabricação de células solares por RTP. Primeiramente, as regiões altamente dopadas p^+ e n^+ foram otimizadas usando o programa PC-1D, que simula células solares, analisando o rendimento destes dispositivos. Foram obtidas, experimentalmente, as medidas de resistência de folha após o processamento no forno de RTP e foi realizada uma análise da contaminação e dos mecanismos de *gettering* no processo de difusão de fósforo e boro. Para verificar a existência destes mecanismos na difusão de fósforo e boro, mediu-se o tempo de vida das lâminas antes e depois do processamento no forno de RTP. Foi observado que, em geral, a difusão de fósforo melhora o tempo de vida inicial das amostras. Mas isso não ocorre com o boro, embora o *gettering* proporcionado pelo mesmo resulte em valores do tempo de vida maiores do que o das lâminas processadas sem boro. Já as lâminas com difusão de fósforo e boro em faces opostas apresentam valores de tempo de vida elevados o que proporciona a fabricação de células solares eficientes. Com base nesses resultados, foram fabricados os primeiros protótipos de células solares com estrutura n^+pp^+ em fornos de RTP, mas devido aos problemas obtidos nos processos de metalização tais como aderência da malha metálica e curto circuito nas bordas das células, as eficiências obtidas foram de 10% para face n^+ e 4% para face p^+ .

Palavras Chave. Células solares, processos térmicos rápidos, *gettering*, tempo de vida

1. Introdução

Atualmente, as células solares de maior eficiência fabricadas sobre lâminas de silício, em escala industrial, possuem a estrutura n^+pp^+ , com a região n^+ dopada com fósforo e a p^+ dopada com alumínio. A primeira forma a junção pn e a segunda tem como principal função repelir os portadores minoritários gerados pela luz na base, aumentando a tensão produzida pela célula fotovoltaica. Para fabricar tais células, vários passos térmicos de alta temperatura (em torno de 1000 °C) e etapas de limpeza das lâminas de silício são necessárias, encarecendo o processo de fabricação.

Os processos térmicos rápidos (*Rapid Thermal Process, RTP*) são uma das alternativas mais estudadas para reduzir os custos da fabricação das células solares. Isso ocorre através da diminuição do tempo de processamento, número de passos térmicos e de limpeza necessários. Entretanto, a difusão de fósforo e boro ou alumínio em lâminas de silício, em fornos de RTP, pode introduzir defeitos e impurezas nas mesmas, mas também pode realizar mecanismos de *gettering* (extração e captura de impurezas indesejadas). Neste trabalho, são apresentados os resultados da implementação de um processo de obtenção das regiões n^+ e p^+ de células solares em fornos de aquecimento rápido.

A fim de otimizar essas regiões, inicialmente foram analisados os perfis obtidos por processos térmicos rápidos. Depois foram calculadas as resistências série relativas a cada perfil e a corrente de saturação do diodo correspondente a área metalizada da célula solar. Este dados, associados aos parâmetros de recombinação foram introduzidos no programa PC-1D (Basore, Clugston, 1996). O PC-1D é um programa computacional que simula dispositivos resolvendo por métodos numéricos as equações de transporte unidimensionais em semicondutores.

Em seguida foram realizadas experiências para determinar os parâmetros de processo para produzir simultaneamente as regiões n^+ e p^+ ótimas. Com o mesmo objetivo, o tempo de vida dos minoritários foi medido nas amostras para avaliar as degradações proporcionadas pelo processamento térmico rápido e/ou mecanismos de *gettering* presentes nas difusões de boro e fósforo. Além disto, foram fabricados e caracterizados os primeiros

protótipos de células solares com a tecnologia estudada.

2. Análise de perfis obtidos por RTP

A dopagem para processos térmicos rápidos vem sendo estudada desde os anos 80. Sobre a lâmina de silício é depositado um líquido que contém o dopante a ser introduzido. A lâmina passa por um processo térmico de 100-200°C para eliminar os solventes (metanol) e então é realizado o processo térmico rápido a temperaturas elevadas.

Embora o processo apresente uma série de vantagens, os perfis de dopagem apresentados em vários artigos não são otimizados considerando esta tecnologia. Com a ajuda do programa PC-1D, foram ajustadas curvas gaussianas, função erro e exponencial para os dados experimentais apresentados por Hartiti et alii (1994) e Lachig et alii (1996), a fim de verificar a que melhor se adapta. A função erro é a típica de processos de dopagem em uma etapa e a gaussiana corresponde a processos térmicos realizados em duas etapas (predeposição + redistribuição).

Verificou-se, que para 800 °C, a função erro é a que melhor se adapta aos dados experimentais; por outro lado, a 1000°C, a gaussiana é o melhor ajuste. Em geral, observou-se que para temperaturas acima de 900°C, a função gaussiana é a que melhor representa o perfil experimental, e como o processo de dopagem será realizado no intervalo de 900 °C a 1000°C, optou-se por otimizar o perfil teórico considerando esta função.

2.1. Otimização das regiões n⁺: fatores considerados e resultados

A fim de determinar o perfil ótimo para uma célula solar fabricada por processos térmicos rápidos, foi realizado o seguinte procedimento:

- cálculo da resistência série, conforme ilustra a Fig. (1), e produzida por:
 - contato posterior (R₁);
 - lateral do emissor (R₃);
 - contato frontal (R₄);
 - metal dos dedos (R₅);
 - metal do *busbar* (R₆).
- determinação, mediante simulação com o PC-1D, da corrente de saturação do diodo no escuro que representa a região metalizada da célula solar;
- cálculo da velocidade de recombinação em superfície S segundo o modelo proposto por Cuevas e Russel (1996).

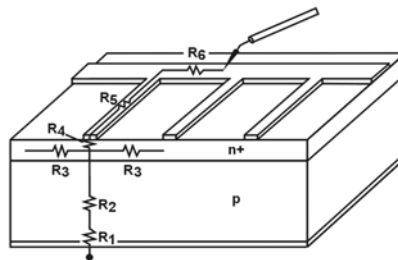


Figura 1. Resistências série consideradas na otimização da região n⁺ de uma célula solar: contato posterior (R₁), lateral do emissor (R₃), contato frontal (R₄), metal dos dedos (R₅) e metal do *busbar* (R₆).

Foram considerados perfis de região tipo n⁺ com concentrações de superfície C_s variando de 5x10¹⁹ a 1x10²¹ cm⁻³ e profundidades de junção x_j de 0,1 a 0,8 μm, valores típicos encontrados em células solares fabricadas por RTP. Como foi explicado anteriormente, foram usados perfis do tipo gaussiano.

Os parâmetros fixados foram: 1) resistividade de base: 30 Ω.cm; 2) espessura da lâmina: 300 μm; 3) tempo de vida dos portadores minoritários em base: 200 μs; 4) características da região p⁺ de campo retrodifusor (BSF, *back surface field*): C_s=1x10²⁰ cm⁻³, x_j = 0,5 μm, S=3x10⁶ cm/s; 5) refletância frontal correspondente a uma camada de SiO₂ de 100 nm; 6) área total de 4,00 cm², sendo 3,87 cm² iluminada e o restante no escuro (zona metalizada).

Com os dados de resistência série, corrente de saturação da zona metalizada, recombinação em superfície e os parâmetros de tecnologia acima citados, se simula a célula solar com o perfil especificado e se determina sua curva corrente-tensão, tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto-circuito (I_{sc}), fator de forma ou de preenchimento (FF) e eficiência (η) de conversão de energia.

Cabe mencionar que as resistências foram calculadas considerando malhas metálicas formadas por Ti/Ag e Ti/Cu. A primeira é típica de células de laboratório e a segunda seria uma metalização mais econômica.

2.1.1. Resistência série

2.1.1.1. Resistência de folha

A resistência de folha R_□ caracteriza a resistência à passagem da corrente no material semiconductor entre os dedos

metálicos e foi calculada com o PC-1D para os perfis em estudo.

2.1.1.2. Dimensões da malha metálica

Foi necessária a obtenção das medidas precisas da malha metálica depositada sobre o material semiconductor. Para tanto, fez-se uso de um microscópio óptico, com escala, conectado a um microcomputador, do qual obtiveram-se imagens de células solares aumentadas cerca de cem vezes. A partir destas imagens foram coletados os valores da distância entre os dedos coletores (d), comprimento dos dedos (l), altura dos dedos (a), largura dos dedos (L), comprimento do *busbar* (l_B) e a largura do *busbar* (L_B), que são:

$$d = 0,062 \text{ cm}; l = 1,98 \text{ cm}; a = 0,002 \text{ cm}; L = 0,0015 \text{ cm}; l_B = 1,977 \text{ cm}; L_B = 0,012 \text{ cm}.$$

2.1.1.3. Resistividade de contato do titânio

Variando a concentração de superfície, calculou-se a resistividade de contato do titânio, a partir da equação abaixo, conforme Cuevas et alii (1996):

$$\rho_c = \exp \left\{ a_0 + a_1 \ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) + a_2 \left[\ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) \right]^2 \right\} \quad (1)$$

onde, $a_0 = -1,96197$, $a_1 = -3,41859$ e $a_2 = 0,187692$.

A unidade utilizada para a resistividade, para este caso, é $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

2.1.1.4. Resistência R_1 : Contato metal-semicondutor na face posterior

Considerando-se que toda a face posterior está metalizada, fixou-se a concentração de superfície C_s de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e o fator de profundidade de $0,5 \mu\text{m}$ e calculou-se a resistência, em ohms, através da equação proposta por Goetzberger et alii (1998).

$$R_1 = \frac{\rho_c}{l \cdot L_T} \left[\coth \left(\frac{L}{L_T} \right) \right] \quad (2)$$

onde: ρ_c = resistividade de contato do titânio, l = comprimento do dedo, $L_T = (\rho_c / R_{\square})^{1/2}$ = comprimento de transporte, L = largura do dedo, R_{\square} = resistência de folha.

Encontrou-se que para $L_T = 0,0001079$, $R_1 = 0,0050740 \Omega$.

2.1.1.5. Resistência R_2 : Material semiconductor

O cálculo da resistência R_2 é realizado internamente pelo PC-1D.

2.1.1.6. Resistência R_3 : Emissor, entre os dedos

De acordo com Luque (1989), pode-se calcular a resistência por:

$$R_3 = \frac{r_e}{(1 - F)^2 \cdot A} \quad (3)$$

onde: A é a área total do dispositivo, $r_e = R_{se} L^2 / 12$ (resistência específica da região altamente dopada), $F = 1 - (L/d)$ (fator de transparência) e R_{se} é a resistência de folha.

2.1.1.7. Resistência R_4 : Contato metal-semicondutor sob dedos

Segundo Cuevas e Russel (1996), a resistência de contato se calcula por:

$$R_4 = \frac{\rho_c}{l \cdot L_T} \left[\coth \left(\frac{L}{L_T} \right) \right] \quad (4)$$

Onde $L_T = (\rho_c / R_{\square})^{1/2}$.

2.1.1.8. Resistência R_5 : Dedos metálicos

Segundo Luque (1989), a resistência proporcionada pelos dedos metálicos é calculada por:

$$R_5 = \frac{r_m}{(1-F)A} \quad (5)$$

onde r_m é a resistência específica do dedo metálico e é dada por $R_{sm} \cdot l^2/3$, R_{sm} é igual a ρ_{metal}/a , ρ_{metal} é a resistividade do metal, a é a altura do dedo e F é o fator de transparência. Os valores obtidos foram de $0,01130 \Omega$ para o cobre e $0,00993 \Omega$ para a prata.

2.1.1.9. Resistência R_6 : busbar

Goetzberger et alii (1998) apresentam a seguinte equação para o cálculo da resistência devido ao busbar:

$$R_6 = \frac{1}{6} \frac{l_B}{a \cdot L_B} \rho_{metal} \quad (6)$$

onde l_B é o comprimento do busbar e L_B é a largura do mesmo.

Os valores obtidos foram de $0,0574 \Omega$ para o cobre e $0,0505 \Omega$ para a prata.

2.1.1.10. Resistência série total da face frontal

A resistência série total da face frontal é a soma de R_3 , R_4 , R_5 e R_6 .

2.1.2. Corrente de saturação do diodo no escuro

Para a obtenção dos valores da corrente elétrica relativos a área do dispositivo que não recebe iluminação, geralmente denominada de área metalizada, foram simuladas as respostas de um diodo com a área equivalente, que não recebesse iluminação, no programa PC-1D. Foi determinada a corrente do diodo para uma tensão de $0,6 \text{ V}$ (próxima do ponto de circuito aberto) e calculada a corrente de saturação I_0 através da equação do diodo.

2.1.3. Resultados da otimização

Analisando os dados obtidos, conclui-se que o emissor n^+ deve ter os seguintes parâmetros:

Malha de Ti-Cu: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,5 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 102 \Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,7\%$

$C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 151 \Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,7\%$

Malha de Ti-Ag: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,5 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 102 \Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,8\%$

$C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 151 \Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,8\%$

É interessante observar que uma malha metálica com metais de menor custo, com uma resistividade ligeiramente maior ($1,673 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para o cobre e $1,47 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para a prata, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), permite a obtenção de células de elevada eficiência. Deste modo, banhos eletrolíticos ou de deposição química (*electroless*) de Cu são uma boa alternativa para a metalização de células solares. Também é importante comentar que as variações em torno do máximo de eficiência não são abruptas, permitindo uma incerteza de $\pm 0,2 \mu\text{m}$ no ajuste da espessura do emissor dopado com fósforo, isto é, tipo n.

2.2. Otimização das regiões p^+ : fatores considerados e resultados

Para otimizar a região p^+ de células solares foram seguidos os mesmos passos descritos para a região n^+ . No caso anterior, se simularam células n^+pp^+ e para otimizar a região p^+ , considerando que um dos objetivos é desenvolver células bifaciais, estudou-se a estrutura p^+pn^+ , com a junção na face oposta onde se dá a iluminação. Os fatores considerados nas simulações foram:

- parâmetros fixados: 1) resistividade de base: $30 \Omega \cdot \text{cm}$; 2) espessura da lâmina: $300 \mu\text{m}$; 3) tempo de vida dos portadores minoritários em base: $200 \mu\text{s}$; 4) características da região n^+ de campo retrodifusor: $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2 \mu\text{m}$, $S = 3 \times 10^6 \text{ cm/s}$; 5) refletância frontal correspondente a uma camada de SiO_2 de 100 nm ; 6) área total de $4,00 \text{ cm}^2$, sendo $3,87 \text{ cm}^2$ iluminada e o restante no escuro (zona metalizada); velocidade de recombinação em superfície de 1640 cm/s , de acordo com King e Swanson (1991), para as áreas passivadas com óxido de silício e $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ para aquelas sob metal.

- os parâmetros C_s e x_j são os mesmos utilizados no caso da região n^+ , mas a resistência de folha é maior tendo em vista a diferença de mobilidade dos portadores majoritários;

- em vez de titânio, se usa alumínio para estabelecer o contato com o silício tipo p devido sua menor resistividade

de contato. A equação para o cálculo da resistividade segundo a concentração de dopantes em superfície, segundo Schroder (1990) é :

$$\rho_c = \exp \left\{ a_0 + a_1 \ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) + a_2 \left[\ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) \right]^2 + a_3 \left[\ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) \right]^3 + a_4 \left[\ln \left(\frac{C_s}{10^{18}} \right) \right]^4 \right\} \quad (7)$$

onde, $a_0 = -1,71306$, $a_1 = 10,8994$, $a_2 = -8,21834$, $a_3 = 1,69545$, $a_4 = -0,116498$

- resistência de contato na face posterior n^+ , considerando que a mesma possui uma malha metálica e o emissor otimizado com $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$: $R_1 = 0,0873051 \text{ }\Omega$.

Os parâmetros ótimos para as regiões p^+ de células solares fabricadas por RTP são:

Malha de Al-Cu: $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2-0,5 \text{ }\mu\text{m}$, $R_{\square} = 94-235 \text{ }\Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,3\%$

$C_s = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$, $R_{\square} = 122 \text{ }\Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,3\%$

Malha de Al-Ag: $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$, $R_{\square} = 157 \text{ }\Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,4\%$

$C_s = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$, $R_{\square} = 122 \text{ }\Omega/\square \Rightarrow \eta = 18,3\%$

3. Análise experimental

3.1. Obtenção experimental das regiões n^+ e p^+

A fim de obter experimentalmente as regiões altamente dopadas que definem a estrutura básica de uma célula solar, foi realizado um experimento para definir os parâmetros do processo, isto é, tempo e temperatura da difusão dos dopantes que produzem a resistência de folha desejada. O experimento consiste em depositar sobre a lâmina de silício, por centrifugação, um líquido que contenha o dopante n ou p e, então, é realizado um passo térmico de alta temperatura para difundir estes na lâmina e produzir a região n^+ ou p^+ .

Os líquidos usados foram o Phosphorus Film P509, para dopagem com fósforo, e o Polyboron Film PBF20, para dopagem com boro. Ambos são fabricados pela Filmtronics e usados na indústria de dispositivos eletrônicos e o P509 inclusive é recomendado para produção de células solares. O nível de impurezas é bastante baixo, tendo menos que 0,05 ppm de Na, K, Fe, Ni, Mn e Cr, o que habilita o seu uso na fabricação de células solares de alta eficiência.

A Figura (2) mostra a seqüência do processo de deposição do filme dopante e difusão do mesmo, bem como uma fotografia do forno utilizado no processamento das lâminas disponibilizado pelo Laboratório de Microeletrônica (Lab μ E) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Primeiro se depositam algumas gotas do líquido sobre a amostra e centrifuga-se a mesma a 3000 rpm por 20 s. Então, a amostra é colocada em uma placa aquecedora a 200 °C, permanecendo nesta por 20 min. Nesta etapa, são evaporados os solventes (metanol), permanecendo um óxido de boro ou fósforo. Depois as lâminas são levadas ao forno de processamento térmico rápido para difusão. Este é constituído de um tubo de quartzo, um suporte de quartzo com uma lâmina de silício e termopar, um sistema de iluminação com lâmpadas halógenas de 1000 W (7 lâmpadas), um circuito de potência para acionar as lâmpadas, um computador que controla o circuito de potência (PID com amostragem de 30 pontos por segundo) realimentado pelo termopar, um sistema de refrigeração baseado em água para as paredes refletoras metálicas (que estão sobre o tubo de quartzo) e em ar comprimido para os terminais das lâmpadas halógenas. O sistema pode atingir temperaturas de 1100 °C e podem ser processadas amostras de até 2 cm x 2 cm, sem que toquem no termopar.

Além da temperatura de processamento, devem ser considerados os tempos de subida e descida de temperatura a fim de evitar a produção de defeitos na lâmina de silício devido ao aquecimento/resfriamento muito rápido. Os estudos de Doshi et alii (1996) e Rohatgi et alii (1999) demonstraram que as rampas de subida de temperatura devem ser da ordem de 40 °C/s a 50 °C/s. No entanto, para a redução da temperatura, até 820 °C, devem ser lentas (1°C a 2 °C) e a partir deste valor podem ser maiores, sendo que em geral é usado o resfriamento natural.

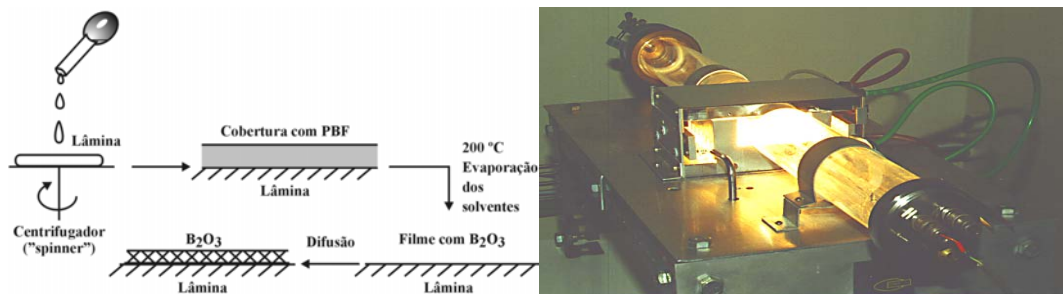


Figura 2. Esquema do processo de deposição e difusão de filme dopante de boro e forno de RTP do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

Para o experimento em questão, foram selecionadas as temperaturas de 900 °C a 1000 °C sendo que, a rampa de subida foi definida em 50 °C/s e a rampa de descida ficou entre 5°C e 7 °C/s. Este último parâmetro foi levemente

variado para compensar o incremento no tempo de processamento, tendo em vista que o objetivo é sempre reduzir este parâmetro. A retirada das amostras do forno é realizada quando as mesmas atingem temperaturas menores que 100 °C.

A caracterização das regiões altamente dopadas foi realizada mediante medida da resistência de folha com um equipamento de “quatro pontas”.

As amostras usadas no experimento eram quadrados de 1,5cm×1,5cm, obtidas de lâminas de silício monocristalino de 10 cm de diâmetro. As lâminas são: a) tipo p, dopadas com boro, resistividade de 30-40 Ω.cm, Cz, <100>, com superfícies *etched*, espessura de 550 μm e b) tipo n, dopadas com fósforo, resistividade de 700-800 Ω.cm, FZ, <100>, com superfícies *as cut*, espessura de 600 μm. Estas são as lâminas usadas em todos os procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

Antes de serem processadas, as lâminas passaram por um polimento químico baseado em ataque planar (HF:CH₃COOH:HNO₃, 2:5:15) a fim de retirar os primeiros 50 μm danificados pela ação das serras. Depois, foi realizada uma limpeza RCA₁ e, então, se depositou o filme dopante. As lâminas foram colocadas no forno de RTP e processadas segundo os parâmetros calculados, sempre com N₂ 5.0 passando pelo ambiente do forno (1,5 l/min).

Foi realizada uma análise gráfica da variação da resistência de folha com a temperatura e tempo de processamento para a deposição de fósforo, e foi observado que para alcançar valores similares aos ótimos, deve-se realizar o processo a temperaturas de 950 °C e 1000 °C durante pelo menos 1 min. Como a concentração de fósforo no filme P509 é de aproximadamente 1×10²¹ cm⁻³, a variação de resistência de folha é basicamente devida ao aprofundamento da junção pn.

Para o caso da dopagem com boro, as resistências de folha são bem mais elevadas e somente para processos a 1000 °C se alcançam valores próximos ao ótimo.

Assim, pode-se concluir que o processo de difusão simultânea de fósforo e boro deverá ser realizado a 1000 °C, mas não é fácil obter emissores ótimos em um passo único. Como primeira opção, foi priorizada a face com fósforo, e assim optou-se um processo simultâneo realizado a 1000 °C, com 2 min de processamento a esta temperatura, mais as rampas de subida/descida de temperatura. Com estes parâmetros, as regiões n⁺ e p⁺ terão resistências de folha de 61Ω/□ e 1000 Ω/□, respectivamente.

3.2. Análise da degradação e recuperação do tempo de vida

A célula solar de silício é um dispositivo que necessita que em toda sua extensão o tempo de vida dos portadores minoritários seja elevado. Os processos de difusão de fósforo e boro podem introduzir defeitos/impurezas, mas ao mesmo tempo, também podem realizar mecanismos de *gettering*.

Para diminuir esta contaminação, foram realizadas as seguintes etapas: a) as lâminas foram previamente limpas através da imersão na solução RCA₁, que, em geral, retira os contaminantes superficiais; b) o tubo de quartzo foi retirado e limpo com uma solução de HF a 10% a fim de descontaminar sua superfície, mas cabe comentar que as paredes do mesmo não alcançam a mesma temperatura das lâminas durante o processamento porque o sistema possui um circuito de refrigeração com água, caracterizando-o como de “paredes frias”; c) o suporte, com o termopar Pt-PtRh é uma fonte de contaminação presente no ambiente do processo e difícil de evitar, pelo menos no equipamento empregado. Em relação ao suporte, cabe comentar que a amostra medida não foi colocada diretamente sobre o mesmo, e sim sobre uma lâmina previamente limpa com RCA₁.

Embora todos esses cuidados tenham sido observados, a medida do tempo de vida dos portadores minoritários após um passo térmico de alta temperatura indicou uma elevada contaminação. Para medir o tempo de vida foi usada a técnica do decaimento da fotocondutividade, tendo-se empregado o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting. Assim, poderia concluir-se que seria impossível fabricar células de alta eficiência com o forno de RTP disponível. No entanto, mecanismos de *gettering* presentes nas difusões podem sanar este problema da tecnologia.

Para verificar a existência destes mecanismos na difusão de fósforo, mediu-se o tempo de vida das lâminas antes e depois do processamento no forno de difusão rápida. Como se observou, na maioria das vezes, a difusão de fósforo melhora o tempo de vida inicial das amostras. Considerando a contaminação comentada anteriormente, pode-se concluir que o *gettering* produzido por essa difusão consegue coletar todas as impurezas introduzidas e um percentual daquelas existentes nas lâminas antes do processamento.

O mesmo processo anteriormente descrito foi realizado para difusão de boro em lâminas de silício do tipo n. Desta maneira foi possível verificar se o mecanismo de *gettering* proporcionado por essa difusão apresentava resultados favoráveis para fabricação de células solares.

A Fig. (3-a) apresenta o tempo de vida médio das amostras, de silício tipo p, antes de serem processadas e depois de passarem por processos de difusão de fósforo, e a Fig. (3-b) mostra o tempo de vida médio das amostras, de silício tipo n, depois do processo de difusão de boro. Como se pode ver, na maioria das vezes, a difusão de fósforo melhora o tempo de vida inicial das amostras. Sendo assim, pode-se concluir que o *gettering* produzido por esta difusão consegue coletar todas as impurezas introduzidas e um percentual daquelas existentes nas lâminas antes do processamento. Entretanto, pode-se observar que o tempo de vida das lâminas com boro reduziu-se de valores da ordem de 200 μs para valores da ordem de 30 μs, mostrando que esse processo de difusão contamina as lâminas, prejudicando o tempo de vida das mesmas. Sendo assim, observou-se que o *gettering* proporcionado pelo boro não é suficiente para se obter uma melhora nos valores iniciais do tempo de vida.

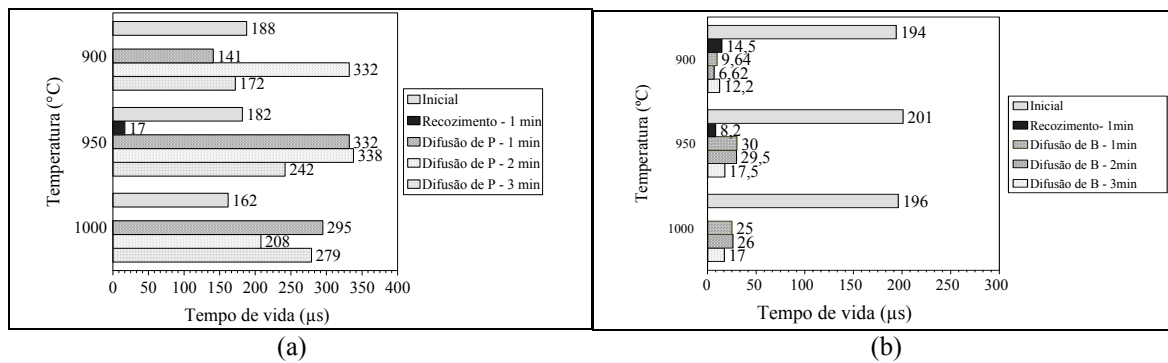


Figura 3. Medida do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício monocristalino: (a) Cz, tipo p, antes e depois das difusões de fósforo em fornos de RTP e (b) FZ, tipo n, antes e depois das difusões de boro em fornos de RTP.

Enquanto que o *gettering* com fósforo é bastante conhecido e os resultados são repetitivos, cabe comentar que o *gettering* com boro vem sendo bastante estudado ultimamente e tem apresentado resultados divergentes. Por exemplo, de acordo com Ohe e colaboradores (1996), deposições de nitreto de boro por pirólise, a 1000 °C durante 60 min, realizam *gettering*. Segundo Cerofollini (1988), o boro é equivalente ao fósforo quando depositado por implantação iônica. Entretanto Kang e Schroder (1989) não observaram esta semelhança entre o *gettering* proporcionado por boro e fósforo. Eles realizaram deposições de P, B, Sb e As, através de *spin-on*, a 3000 rpm por 15s, nas duas faces de lâminas contaminadas com ouro. Em seguida essas foram colocadas em um forno a 150 °C durante 30 min, para evaporação dos solventes. Então foi realizada a difusão a 1000 °C durante 1,5h em um forno com N₂. Depois da difusão, as superfícies foram submetidas a uma solução de H₂O:HF = 10:1 e foram atacadas com CP4, extraindo-se 15 μm de cada face da lâmina. Foi observado que somente o fósforo realiza *gettering*. Cabe salientar que esse último processo de difusão é o que mais se assemelha ao proposto neste trabalho. A discordância encontrada na literatura indica a necessidade de um estudo exaustivo da difusão de boro como agente de *gettering*, contaminando lâminas com vários metais isoladamente e verificando sua eficácia em coletá-los.

A próxima etapa consistiu na realização da difusão de fósforo e boro em faces opostas de uma mesma lâmina de silício. Este é o processo proposto para fabricar células solares por RTP, com um único passo térmico de alta temperatura. Propôs-se uma difusão a uma temperatura de 1000 °C durante 120s. A escolha destes valores de tempo e temperatura baseou-se na análise dos resultados da resistência de folha e do tempo de vida estimado das amostras nos processos anteriormente descritos.

O processo utilizado foi o mesmo para difusão de fósforo e boro acima descritos. As amostras de silício Cz utilizadas foram do tipo p iguais as anteriormente processadas.

Cabe comentar algumas dificuldades no processo de difusão de fósforo e boro nas faces das lâminas. Como estas eram relativamente pequenas, 1,5 cm x 1,5 cm, o boro acabava escorrendo para outra face da lâmina no centrifugador (*spinner*). Entretanto, esse problema não ocorreu com o fósforo, uma vez que o líquido com fósforo é mais viscoso que o com boro. Deste modo, foi difícil controlar a deposição do fósforo e do boro, o que pode ter influenciado o tempo de vida das amostras. Tal influência é muito difícil de ser quantificada.

A Figura (4) apresenta os valores de tempo de vida das amostras após o processo de difusão simultânea de fósforo e boro em suas faces.

O primeiro ponto a comentar é a dispersão observada nos resultados, principalmente no segundo lote. Mesmo assim, com exceção de dois casos (75μs e 33 μs), o tempo de vida é maior que 100 μs, indicando que o fósforo realiza *gettering* eficaz. Em um caso, observou-se uma melhora do tempo de vida inicial das lâminas. Em resumo, os resultados indicam que o uso de fornos de RTP é viável para fabricação de células solares quando consideramos a contaminação das lâminas. No entanto, a dispersão encontrada é tema que deve ser estudado com mais detalhes usando para isto fornos de maior diâmetro, a fim de evitar problemas de uniformidade e medida da temperatura real de processamento, realizando-se a medida da temperatura diretamente sobre as lâminas processadas. Desconsiderando-se os três casos extremos de alto/baixo tempo de vida, há um intervalo de 105μs a 141 μs, o que resultaria em eficiências de 18,1% a 18,4%, obtidas da simulação das células com as regiões ótimas.

3.3. Fabricação de células-protótipo

Com base nos resultados obtidos na difusão de fósforo e boro em faces opostas das lâminas, o passo seguinte foi realizar a difusão em lâminas maiores, de aproximadamente 4,1 – 4,2 cm², para fabricação dos primeiros protótipos de células solares. O objetivo aqui não foi fabricar células solares completas, mas usando os parâmetros de processo otimizados, produzir os primeiros protótipos e verificar seu comportamento sob iluminação em cada face.

Foi observado que, com estas amostras de maior área, houve um maior controle na difusão dos líquidos nas faces opostas das lâminas, e não houve perigo do líquido escorrer para o lado oposto da mesma durante a rotação no *spinner*. Entretanto, como o processo foi controlado, ou seja, foi necessário manter sempre a mesma quantidade de

dopante colocada (que nesse caso foi de uma gota) algumas lâminas ficaram com a camada de líquido dopante espalhada de forma não homogênea.

O processo foi o mesmo realizado para as lâminas menores, com os parâmetros de difusão pré – estabelecidos, através da análise do tempo de vida e das medidas de resistência de folha, ou seja, as lâminas foram processadas durante 120s a uma temperatura de 1000 °C. Os passos de controle de contaminação foram os mesmos, tanto a limpeza dos tubos quanto dos suportes utilizados a fim de evitar o contato da lâminas com o forno. Outro aspecto importante foi que se usaram suportes diferentes, um para o lado com fósforo e outro para o lado com boro a fim de evitar possíveis contaminações.

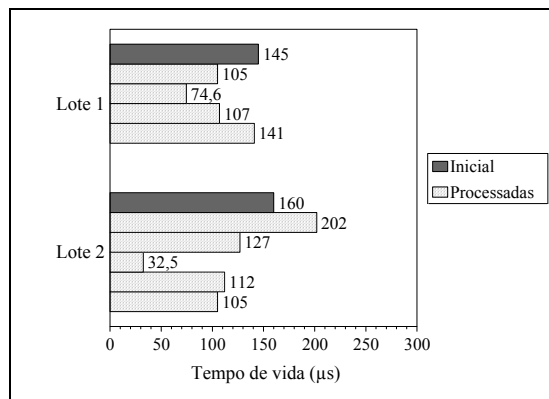


Figura 4. Medida do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício monocristalino Cz, 30 Ω.cm, tipo p, antes e depois das difusões simultâneas de boro e fósforo em fornos de RTP (1000 °C, 2 min).

Depois de concluir o processo de difusão, foi realizado o ataque das bordas com CP4, a fim de isolar a face frontal da posterior, evitando-se problemas de resistência paralelo. É importante salientar que este processo foi artesanal, realizando-se a pintura das superfícies frontal e posterior com fotoresina Shipley SC1827 para proteger estas faces. Foram selecionadas, através da análise por microscopia óptica, as amostras que apresentaram melhor resultado, isto é, sem manchas superficiais e com as bordas melhor atacadas, ou seja, com ataque melhor definido. Tendo em vista que não se dispõe de um método eficaz para metalizar estas células no Rio Grande do Sul, essas foram enviadas ao Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madri (IES-UPM), Espanha, onde as mesmas foram metalizadas por evaporação em vácuo de Al/Ti/Pd/Ag (100/50/20/100 nm) na face p⁺ e Ti/Pd/Ag (50/20/100 nm) na face n⁺. Estas amostras foram metalizadas seguindo o processo típico definido por: deposição de resina na face p⁺, secagem, deposição de resina na face n⁺, secagem, abertura de janela de metalização mediante fotolitografia, deposição dos metais, retirada do excesso com acetona e banho com ultra-som. Em seguida, o processo foi repetido para metalizar a face p⁺ e finalmente as amostras foram recozidas em *forming gas* a 450 °C.

Depois de caracterizadas eletricamente, foi depositado, por evaporação térmica em vácuo, um filme anti-reflexo (AR) de ZnS+MgF₂ (402/1092 Å) sobre as células.

Tendo em vista o processo artesanal de ataque de bordas, muitas das regiões metalizadas recaíram sobre zonas atacadas. Isso significa que na face n⁺, que forma a junção pn, alguns dos dedos estão conectados diretamente à região p da base, produzindo-se problemas de curto-circuito. Este fato prejudicou a análise os resultados, pois das seis amostras processadas, apenas duas apresentaram fatores de forma acima de 0,5, com incidência de resistência em paralelo baixa.

A Figura (5) ilustra algumas fotos obtidas com o microscópio eletrônico de varredura da PUCRS onde se pode ver claramente as regiões atacadas e o metal sobre estas.

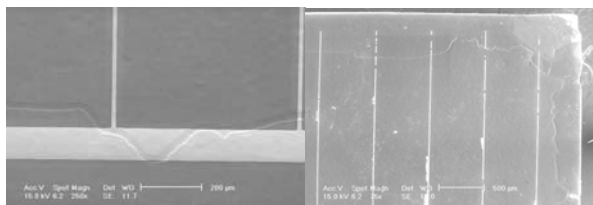


Figura 5. Bordas das lâminas de silício, mostrando as regiões atacadas com CP4 e a malha metálica. Quando a malha recai sobre regiões p, o metal curto-circuita a junção pn e reduz o FF e a V_{oc} das células solares.

Em células industriais, este ataque é realizado antes da metalização por serigrafia, mas a área destas é suficientemente grande para evitar problemas de curto-circuito nestas zonas. Em células de laboratório, com dimensões reduzidas, normalmente se usa a tecnologia planar ou mesa para definir a área ativa. No entanto, como as amostras eram muito pequenas quando comparadas com a área de metal e como se dependia de um processo de

metalização realizado por um terceiro laboratório, optou-se por realizar o ataque antes da metalização, embora se soubesse que muitas amostras seriam perdidas por problemas de resistência paralelo.

A Tabela (1) apresenta os resultados de uma das células fabricadas. Somente duas das seis amostras apresentaram resistências paralelo não tão baixas a ponto de não as curto-circuitar completamente. As células foram medidas, no IES-UPM, sob iluminação padrão (1000 W/m², espectro AM1,5G) e com temperatura de 25 °C.

Tabela 1. Características elétricas de uma das células processadas por RTP. A célula possui área de 4,2 cm² e foi caracterizada sob iluminação de 1000 W/m², espectro AM1,5G, 25 °C, no IES-UPM.

Célula com filme anti-reflexo de ZnS+MgF ₂				
Iluminação	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)
N ⁺	541	32,9	0,55	9,8
P ⁺	519	12,4	0,63	4,0

Como se pode observar, os FF são bastante baixos devido a resistência paralelo produzida pelo contato do Ti com regiões p de base e devido também a elevada resistência série proporcionada pelos dedos metálicos, esta última se origina da baixa aderência dos mesmos e de sua reduzida espessura (não foi depositado prata por eletrólise). Considerando as equações propostas por Green (1992) para o cálculo de FF segundo a V_{oc}, o fator de forma poderia chegar a valores tão altos como 0,8, produzindo-se células de 14% de eficiência.

Outro ponto a observar é a baixa tensão de circuito aberto. As medidas de tempo de vida realizadas demonstraram que o processo RTP degrada relativamente pouco este parâmetro quando há difusão de fósforo e desta forma, atribui-se a baixa tensão a recombinação em superfície/volume das regiões altamente dopadas. Neste mesmo tema, a baixa corrente de curto-circuito da célula, quando iluminada pela face p⁺, indica uma alta recombinação nesta região. A razão entre as correntes de curto-circuito das duas células processadas até o final indica a baixa sensibilidade da face p⁺. Cabe comentar que em células de 30 Ω.cm, tipo p, com tempos de vida maiores que 100 μs, a resposta da face p⁺ deveria ser similar a da n⁺, mesmo com a junção pn afastada 300 μm da superfície iluminada.

4. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi implementar um processo de fabricação de células solares por processos térmicos rápidos.

Mediante simulação, verificou-se que é possível obter células solares de 18-19% de eficiência, com regiões n⁺ e p⁺ de espessuras da ordem de 0,2-0,5 μm e concentrações em superfície em torno de 1x10²⁰ cm⁻³.

Da análise experimental dos processos térmicos chegou-se à conclusão que, para obter as regiões n⁺ e p⁺ otimizadas, a dopagem simultânea deve ser realizada a 1000 °C, com 2 min de permanência nesta temperatura mais a rampa de subida e baixada de temperatura.

Através da estimativa do tempo de vida dos emissores, antes e após a difusão, verificou-se que o *gettering* proporcionado pelo fósforo é capaz de melhorar as condições iniciais das lâminas, enquanto que o boro não apresenta mecanismos de *gettering* muito eficazes. Entretanto, através da difusão simultânea, observou-se que o *gettering* proporcionado pelo fósforo viabiliza a fabricação de células solares por RTP, uma vez que mantém o tempo de vida dos portadores minoritários próximo dos valores iniciais.

Foram fabricados os primeiros protótipos de células solares segundo os parâmetros otimizados. Contudo, problemas com o processo de metalização das mesmas impediram uma análise mais detalhada do dispositivo. Mesmo assim, foi possível concluir que a face com fósforo apresenta resultados similares aos encontrados em células fabricadas por processos convencionais, mas a face com boro mostra-se muito pouco eficiente, com valores de corrente de curto-circuito bastante baixos.

5. Agradecimentos

T. Cecchini agradece a bolsa de estudos da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior); A. Moehlecke, I Zanesco e A. P. Mallmann agradecem as bolsas do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Este trabalho foi parcialmente financiado pela CEEE (Companhia Estadual de Energia Elétrica) e pelo CNPq.

6. Referências

- Basore, P.A.; Clugston, 1996, "PC-1D Version 4 for Windows: from analysis to design", Conference Record, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, pp. 377-381.
- Cuevas, A.; Russel, D.A; 1996 "Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells", Progress in Photovoltaics, Vol. 8, pp. 603-616.
- Doshi, P.; Rohatgi, A.; Ropp, M.; Chen, Z.; Ruby, D.; Meier, D.L., 1996, "Rapid thermal processing of high-efficiency silicon solar cells with controlled in-situ annealing", Solar Energy Materials and Solar Cells, pp. 31-39.

- Goetzberger, A.; Knobloch, J. E; Voss, B., 1998, "Cristalline Silicon Solar Cells", John Willey & Sons, Chinchester, 237p.
- Green, A. M., 1992, "Solar Cells: Operating Principles, Technology e System Applications.", Sydney: UNSW, 274 p.
- Hartiti, B.; Schindler.; Slaoui, A.; Wagner, B.; Muller, J. C.; Reis, I.; Eyer, A.; Sifert, P., 1994, "Towards high-efficiency silicon solar cells by rapid thermal processing", Progress in Photovoltaics, Vol. 2, pp. 129-142
- Kang, J. S.; Schroder, D. K., 1989, "Gettering in silicon." J. Appl. Physics, Vol. 64, pp. 2974-2984.
- King, R.R; Swanson,R.M., 1991, "Studies of diffused boron emitters: saturation current, bandgap narrowing, and surface recombination velocity." IEEE Transactions on Electron Devices, Vol 38(6), pp. 1399-1409.
- Laching, A.; Slaoui, A.; Gergopoulos, L.; Ventura, L.; Monna, R.; Muller, J. C., 1996, "Simultaneous dopant diffusion and surface passivation in a single rapid thermal cycle", Progress in Photovoltaics, Vol. 4, pp. 129-142.
- Luque, A., 1989, "Solar Cells and Optics for Photovoltaics Concentration". Adam Hilger, Bristol, 531p.
- Ohe, N.; Tsutsui, K.; Warabisako, T.; Saitoh, T., 1996, "Effect of Boron Gettering on Minority-Carrier Quality for CZ Si Substrates.", Photovoltaics Science and Engineering Conference, Miyazaki, Japan.
- Polignano, M. L.; Cerofolini, G. F.; Bender, H.; Claeys, C., 1988, "Gettering mechanisms in silicon." *J. Appl. Physics*, 64(2), pp. 869-876.
- Rohatgi, A.; Narasimha, A.; Ebong, A.; Doshi, P., 1999, "Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells." IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 46 , pp.1970-1977.
- Schroder, D.K., 1990, "Semiconductor Material and Device Characterizacion.", John Wiley&Sons, New York.

7. Copyright Notice

Os autores são os únicos responsáveis pelo material impresso incluso neste artigo.

IMPLEMENTATION OF A SOLAR CELL FABRICATION PROCESS BASED ON RAPID THERMAL FURNACES.

Abstract. *Rapid Thermal Processes (RTP) are one of the most studied alternatives to reduce solar cell production costs. This reduction happens due to reduced processing time and the amount of thermal and cleaning steps. However, phosphorus and boron diffusion on silicon wafers may introduce impurities, but on the other hand, it can also do gettering (extraction and capture of undesired impurities). The aim of this paper is to present a fabrication process of solar cells based on RTP. In the beginning, p^+ and n^+ highly doped regions were optimised by using PC-1D program, which simulates solar cells, by analysing their performance. To find out the process parameters, that is, temperature and time of diffusion, wafers were processed and sheet resistance of highly doped regions were measured after rapid thermal processing.*

In order to verify contamination and gettering mechanisms during phosphorus and boron diffusion, minority carrier lifetime was measured before and after rapid thermal processing. It was noticed in general that phosphorus diffusion improves initial lifetime of samples. However this improvement does not happen when using boron, although the gettering propitiated by it produces higher lifetime than in wafers processed without boron.

Based these outcomes, some prototypes of solar cells were produced in RTP furnaces, but it wasn't possible to perform an appropriate analysis due to some problems faced in metallization processes like low adherence of metal grid and short-circuits on edge. This way, efficiencies of 10% was measured when cell is illuminated by n^+ face and 4% when it is illuminated by p^+ one.

Keywords. *Solar cell, rapid thermal process, gettering, lifetime.*