



PUCRS

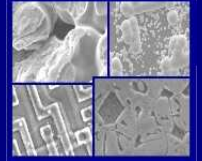
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

ANÁLISE DE *GETTERING* POR ALUMÍNIO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Márcia da Silva Pereira

Licenciada em Física

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

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2007.



PUCRS

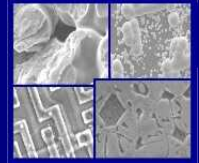
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

ANÁLISE DE *GETTERING* POR ALUMÍNIO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Márcia da Silva Pereira

Licenciada em Física

Orientador: Prof. Dr. Adriano Moehleck

Co-orientadora: Profa. Dra. Izete Zanenco

**Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia de Materiais – PGETEMA, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.**

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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

Profa. Dra. Izete Zanesco

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

Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft

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

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

**Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

"Tristezas são meras curvas
entre o caminho da
perseverância e a vitória."

Wenderson S. Pire

“Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque nos vão ajudando na construção, outras porque nos apresentam projetos de sonho e outras ainda porque nos desafiam a construí-los.”

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram nesta fase, em especial a minha mãe, meu pai, e meu marido.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento primeiramente é para cinco pessoas que amo muito.

Meu pai Élbio e a minha mãe Maria Helena, meus grandes orgulhos, a quem devo tudo que sou hoje. Obrigada por estarem sempre do meu lado, me dando apoio, carinho, amor... e principalmente por acreditarem e confiarem sempre em mim.

A minha irmã Carmem e meu irmão Regis, por terem sempre me apoiado e entendido a minha ausência.

Ao meu marido Rodrigo, pelo amor, compreensão e paciência. Te amo!

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

Ao meu orientador Adriano pela paciência, apoio e confiança. A minha co-orientadora Izete por sempre ser esta segunda mãe pra mim e sempre me ajudar com minhas dúvidas, medos... Não tenho nem palavras para agradecer a ajuda de vocês para o término deste trabalho. Obrigado de coração.

Claro que não poderia esquecer de agradecer o pessoal do NT-Solar, em especial ao Moussa, Gabriel Filomena, Juliane, Ana Paula, Eduardo, Tiago, e claro, a minha mãezona Jaqueline. Obrigada pessoal, a ajuda de vocês foi essencial.

Agradeço a duas amigonas especiais, Liana e Juliana, pelo apoio, amizade, carinho e por entenderem o porquê da minha ausência.

A toda minha família por sempre estarem torcendo por mim.

Aline Pan, mesmo longe estas sempre perto. Não poderia esquecer de ti nunca. Obrigada pelos conselhos e pelo apoio para não deixar eu nunca desistir das coisas.

Aline, Caroline, Cristiane, claro que não iria esquecer dessas figuras. Obrigada por tudo.

Aos professores presentes em minha banca de mestrado, Sandra e Henri, pela disponibilidade e pelo apoio.

RESUMO

Os objetivos desta dissertação são comparar e analisar o *gettering* por alumínio, na estrutura n^+pp^+ de células solares, depositado e difundido por diferentes técnicas sobre lâminas de silício crescido pelo método Czochralski. A região p^+ foi implementada em fornos convencionais e de processamento térmico rápido, empregando dois tipos diferentes de deposição: a evaporação de alumínio em alto vácuo e a deposição B. Nas difusões em fornos convencionais com evaporação de alumínio, houve uma redução no tempo de vida dos portadores minoritários. Foram alcançados aumentos no tempo de vida dos portadores minoritários significativos após a deposição B e são difundido em fornos convencionais. Ao final do processo, valores da ordem de 180 μs foram encontrados, correspondendo a um aumento de 240 %. Para as difusões após a deposição B de alumínio em fornos de processamento térmico rápido, os melhores valores para os tempos de vida encontrados são da ordem de 116 μs em média inferiores à difusão em forno convencional. Com base nos resultados da difusão em forno convencional de alumínio evaporado, foram implementados quatro processos de fabricação de células solares com metalização por serigrafia. Nos dois primeiros testes, a eficiência máxima foi de 8,7 %, limitada pelo processo de metalização, principalmente na face posterior. Este problema foi superado nos dois últimos lotes e a eficiência média obtida em células de 4 cm^2 foi de 11 %. O valor máximo foi de 13,6 %, típico de células industriais com este tipo de metalização.

ABSTRACT

The aim of this work is to compare and analyze the aluminum gettering in the n^+pp^+ solar cell structure, taking into account that aluminum is deposited and diffused by different techniques in Czochralski silicon wafers. A p^+ region was implemented in conventional and rapid thermal furnaces, by using two aluminum sources: from high vacuum evaporation and deposition B. Wafers with evaporated aluminum diffused in conventional furnaces presented a reduction in the minority carrier lifetime. Deposition B was used and aluminum was diffused at several temperatures in a conventional furnace. The carrier lifetime was achieved as high as 180 μ s, related to a lifetime enhancement of 240 %. When aluminum layer is deposited by process B is carried out in a rapid thermal furnace, carrier lifetime was improved. Nevertheless, average lifetime was lower than those obtained in wafers processed in conventional furnace. Based on aluminum deposited by evaporation, four solar cell fabrication sequences was implemented, all of that with screen-printing metal deposition. First manufacturing sequences allowed the production of solar cells with efficiencies of 8.7%, mainly limited by the rear face metal grid. This shortcoming was eliminated in the last two batches and an average efficiency of 11% was obtained for 4 cm² cells. Best cell was 13.6% efficient, typical for industrial silicon solar cells with screen-printed metal grid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura n^+pp^+	22
Figura 2. Representação da separação de cargas na fronteira entre as regiões p e n no semiconductor e do campo elétrico criado por elas.	23
Figura 3. Esquema do processo de deposição B.....	27
Figura 4. Desenho esquemático de um forno de difusão.	28
Figura 5. Esquema do forno de processamento térmico rápido.....	30
Figura 6. Curva de um diodo.....	31
Figura 7. Curva característica I-V de uma célula solar.....	32
Figura 8. Curva I-V da célula solar com eficiência de 17%.	34
Figura 9. Esquema representativo dos mecanismos de <i>gettering</i>	36
Figura 10. Esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade.....	38
Figura 11. (a) Irradiância incidente na amostra de silício e (b) Curva de decaimento da fotocondutividade.....	39
Figura 12. Diagrama de fases da liga alumínio-silício.....	41
Figura 13. Seqüência de fenômenos que ocorrem enquanto o alumínio se redistribui no silício.....	42
Figura 14. Esquema do sistema de formação de cristais pelo método CZ, com aquecimento a) resistivo e b) indutivo [18].	47
Figura 15. Esquema do processo FZ: a) detalhe da fusão frontal do Si por corrente induzida pela espira por RF, partindo do terminal com a semente, b) desenho esquemático do lingote completo com os suportes dos terminais [18].	48
Figura 16. Esquema do processo de difusão de alumínio.....	52
Figura 17. Evaporadora Temescal BJD2000.....	52

Figura 18 Equipamento utilizado para a deposição B.	54
Figura 19. Forno convencional utilizado para realizar as difusões.	55
Figura 20. (a) Forno de processamento térmico rápido e (b) detalhe da câmara de processamento	57
Figura 21. Tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas de silício de 10 cm de diâmetro antes e após a difusão de alumínio evaporado e processadas no forno de difusão convencional.....	61
Figura 22. Tempo de vida dos portadores minoritários antes e após a difusão de alumínio depositado pela técnica B e processado em forno de difusão convencional	62
Figura 23. Tempo de vida dos portadores minoritários antes e após a difusão de alumínio depositado pela técnica B e processado em forno de processamento térmico rápido	64
Figura 24. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários do primeiro (P1) e do segundo processo (P2) com a deposição B e difusão em fornos de processamento térmico rápido	65
Figura 25. Processos A e B de fabricação de células solares.....	67
Figura 26. Forno de infravermelho para queima de pastas serigráficas.....	68
Figura 27. Características J-V das melhores células fabricadas com os processos A e B e com lâminas dos dois fabricantes.....	69
Figura 28. Esquema dos processos de fabricação de células C e D, com difusão de alumínio.....	71
Figura 29. Característica J-V da melhor célula do processo C e do processo D.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espessura da camada de alumínio difundida e recristalizada [37].	43
Tabela 2 - Tempos característicos de difusão de algumas impurezas intersticiais em uma lâmina de espessura 300 μm [11].	44
Tabela 3 - Valores de coeficientes de segregação de vários elementos no contato entre fases sólidas e líquidas de Si [18].	47
Tabela 4 - Fluxo de gases, temperatura, tempo e rampas para o processo de difusão com a deposição da técnica B [56].	55
Tabela 5 - Rampas de temperatura para o processo de difusão com a deposição da técnica B [57].	57
Tabela 6 - Custo por litro do HF e HCl para produtos com diferentes purezas.	58
Tabela 7 - Tempo de vida inicial (τ_0) e após a difusão (τ_f) de alumínio utilizando dois tipos de ataques, um com HF e outro com HCl.	59
Tabela 8 - Tempo de vida médio dos portadores minoritários das lâminas de silício antes (τ_0) e após (τ_f) a difusão de alumínio evaporado no forno convencional, maior valor (τ_m) e aumento percentual (A_{perc}) para cada processo.	61
Tabela 9 - Tempo de vida médio dos portadores minoritários das lâminas de silício antes (τ_0) e após (τ_f) a deposição B e difusão em forno convencional, maior valor (τ_m) e aumento percentual (A_{perc}) para cada processo.	62
Tabela 10 - Tempo de vida médio dos portadores minoritários das lâminas de silício antes (τ_0) e após (τ_f) a deposição B e difusão em forno RTP, maior valor (τ_m) e aumento percentual (A_{perc}) para cada processo.	64
Tabela 11 - Comparação do tempo de vida médio dos portadores minoritários das lâminas de silício antes (τ_0) e após (τ_f) a a deposição B e difusão em RTP, maior valor (τ_m) e aumento percentual (A_{perc}) para os processos de difusão.	64
Tabela 12 - Características elétricas médias das células solares processadas dos grupos A e B (medidas a 1000 W/m^2 , 25 $^{\circ}\text{C}$).	69
Tabela 13 - Características elétricas das melhores células solares processadas dos grupos A e B (medidas a 1000 W/m^2 , 25 $^{\circ}\text{C}$).	69

Tabela 14 - Características elétricas médias das células solares do grupo C e D....	72
Tabela 15 - Características elétricas das melhores células fabricadas do grupo C e D.....	72
Tabela A1- Espessura de alumínio depositado por evaporação, temperatura e tempo de difusão em um forno convencional, tempo de vida inicial e após difusão e tensão de circuito aberto (V_{oc}) das células solares para diferentes tipos de silício.	82

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Corrente Elétrica
RTP	Forno de Processamento Térmico Rápido
BSF	Campo Retrodifusor
NT	Solar-Núcleo Tecnológico de Energia Solar.
PVD	<i>Physical Vapour Deposition.</i>
M	Massa molecular do material evaporado.
p_e	Pressão de vapor em torr
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
I_L	Corrente gerada pela radiação solar
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
q	Carga do elétron
I_0	Corrente de saturação
p_{max}	Ponto de máxima potência
FF	Fator de forma
η	Eficiência
P_{inc}	Potência da radiação incidente
m'	Excesso de portadores
U	Velocidade de recombinação
τ	Tempo de vida dos portadores minoritários
PCD	Decaimento da Fotocondutividade
RF	Radio Frequência
V	Tensão associada a fotocondutância da lâmina de teste
n	Densidade de portadores em excesso
τ_{efet}	Tempo de vida efetivo
σ_L	Condutividade na lâmina
w	Espessura da lâmina
μ_n	Mobilidade de elétrons
μ_p	Mobilidade das lacunas
J_{fot}	Corrente de fotogeração

Δn	Densidade de portadores (elétrons)
Δp	Densidade de portadores (lacunas)
A	Área
d_{Si}	Densidade do silício
w_{rec}	Espessura da camada
F	Percentual de Si na liga líquida na temperatura do processo
E	Percentual de Si na temperatura do eutético
w_{dif}	Espessura da camada de alumínio difundido
C	Concentradores de segregação
σ	Coeficiente de segregação entre o Al e o Si
C_M^L	Concentração impureza na fase líquida
C_M^S	Concentração de impurezas na fase sólida
C_s	Concentração do material solvente na fase sólida
C_L	Concentração do material solvente na fase líquida
S_n	Entropia das impurezas na fase líquida e sólida
H_n	Entalpia das impurezas
W	Espessura da lâmina
Q_E	Quantidade de impurezas por unidade de área que é possível capturar na camada líquida
ε	Espessura da camada líquida de Si-Al
C_m	Concentração de impurezas no semicondutores
C_o	Concentração inicial de impurezas
CZ	Czochralski
FZ	<i>Floating Zone</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2 A CÉLULA SOLAR	20
2.1 Princípio de Funcionamento	22
2.2 Campo Retrodifusor (BSF)	23
2.3 Técnicas de Deposição de Alumínio	24
2.3.1 Deposição por evaporação.....	24
2.3.1.1 Evaporação por aquecimento resistivo.....	25
2.3.1.2 Evaporação por aquecimento indutivo.....	25
2.3.1.3 Evaporação por feixe de elétrons	26
2.3.2 Técnica B	27
2.4 Fornos para Difusão de Impurezas.....	28
2.4.1 Fornos convencionais.....	28
2.4.2 Fornos de processamento térmico rápido	29
2.5 Caracterização Elétrica.....	31
2.5.1 Corrente de curto-circuito	31
2.5.2 Tensão de circuito aberto	32
2.5.3 Ponto de máxima potência	32
2.5.4 Fator de forma.....	33
2.5.5 Eficiência	33
3 MECANISMOS DE GETTERING.....	35
3.1 Tipos de <i>Gettering</i>	35
3.2 Tempo de Vida dos Portadores Minoritários	37
3.3 <i>Gettering</i> por Alumínio	40
3.4 Influência do Tipo de Crescimento de Silício	45
3.5 <i>Co-gettering</i> com Alumínio e Fósforo	48
4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO E DIFUSÃO	50
4.1 Limpeza Química.....	50
4.2 Medição do Tempo de Vida Inicial	50
4.3 Evaporação de Alumínio.....	51

4.4 Deposição B.....	53
4.5 Difusão no Forno Convencional	54
4.6 Difusão no Forno de Processamento Térmico Rápido.....	56
4.7 Ataque do Alumínio após Difusão	58
5 DIFUSÃO DE ALUMÍNIO E <i>GETTERING</i>.....	60
5.1 Alumínio Evaporado e Difundido em Forno Convencional	60
5.2 Alumínio Depositado pela Técnica B e Difundido em Forno Convencional	61
5.3 Alumínio Depositado pela Técnica B e Difundido em Forno de	
Processamento Térmico Rápido.....	63
5.4 Fabricação de Células Solares.....	65
5.4.1 Difusão de Alumínio à 1000 °C	66
5.4.2 Difusão de Alumínio à 800 °C	69
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	73
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento do homem está associado, em grande parte, ao uso de diferentes fontes de energia, dependendo da disponibilidade de cada momento e lugar.

A nossa sociedade é altamente dependente de energia, desde o carro ou ônibus usado para ir ao trabalho até o rádio e a televisão que informa as notícias. De certa forma, o desenvolvimento das tecnologias e a qualidade de vida estão relacionados com a disponibilidade de energia.

A energia elétrica, sem dúvida, é um vetor de desenvolvimento social e econômico de um país mas, infelizmente, nem todos têm acesso. Famílias com baixa renda e que habitam localidades de menor índice de desenvolvimento humano são as mais prejudicadas. Cerca de 90% dessas famílias têm renda inferior a três salários-mínimos e 80% estão no meio rural [1].

A produção de energia elétrica envolve compromissos sociais, econômicos, políticos e ambientais. A decisão sobre qual das fontes utilizar para produzi-la não deve ser somente de políticos, cientistas e ambientalistas, mas sim deve ser tomada pela sociedade como um todo.

Atualmente, a sociedade brasileira necessita um aumento na oferta de energia. Somado a este fato, ocorre o uso desnecessário da energia, fazendo com que a tendência se volte às novas formas de produção de energia. Além disso, a preocupação com o meio ambiente faz com que a busca de fontes de energia mais limpas seja necessária para a amenização dos problemas ambientais.

Com os recursos petrolíferos cada vez mais próximos da extinção e a crescente necessidade de energia, a sociedade deve estar atenta para a utilização de fontes de energia renováveis e alternativas.

Atualmente, o planeta Terra está sofrendo um grande caos climático devido a alta liberação de gás carbônico. E o que o futuro nos reserva? Como o jovem de hoje vai conviver com as conseqüências dramáticas do efeito estufa antes mesmo de ficar velho? São justamente estes jovens que tem nas mãos o poder de reverter o cenário que se anuncia, reduzindo as emissões de gases que provocam o aquecimento global, em especial o gás carbônico. Isso depende basicamente de

tecnologia e de novas políticas governamentais, mas se cada um fizer sua parte, podemos mudar este quadro. No Brasil a relação entre gasto de eletricidade e emissão de gás carbônico não é tão direta como nos Estados Unidos, por exemplo, cuja principal fonte de eletricidade são as termelétricas. De qualquer maneira, vale a pena investir em energias renováveis [2].

Na atualidade, as fontes de energia renovável destacam-se devido ao esgotamento de recursos fósseis e também aos problemas ambientais causados por estes últimos, como por exemplo, a alta liberação de gás carbônico no mundo, ocasionando o efeito estufa.

Dentre as energias renováveis, a solar mostra-se como uma grande alternativa, pois sua fonte é o Sol. Este astro é uma fonte de energia silenciosa, gratuita e não poluente e é responsável por todas as formas de vida do planeta. Esta mesma fonte pode proporcionar energia para aquecer e resfriar nossas casas, para produzir energia elétrica ou para aquecer a água para o uso doméstico. É renovável e inesgotável, isto é, não depende de reservas naturais formadas a milhões de anos. Seu uso pode ser direto ou indireto.

Mais um ponto favorável ao uso da energia solar no Brasil são os altos índices de radiação solar de norte a sul, e que o País estará, em breve, seguindo uma orientação de política energética similar à dos países desenvolvidos, baseada na gestão plural. “A visão monoenergética saiu de cena a partir dos anos 70 e, nos últimos 30 anos, firmou-se a estratégia de diversificação da matriz energética, que contempla todas as formas de energia, porque nenhuma se mostrou, em termos econômicos, significativamente superior às outras. Se o Brasil tem pretensões de se manter como nação importante no mundo em termos energéticos, seria razoável considerar esta visão”, afirma a economista Carmem Alveal [3].

Podemos obter diretamente energia elétrica a partir da energia do Sol, por meio de dispositivos semicondutores capazes de converter a energia solar incidente em corrente elétrica e tensão, denominados células solares. As células solares, são fabricadas num substrato de material semicondutor, usualmente o silício, que é o material mais abundante na superfície terrestre, depois do oxigênio. O silício é obtido 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 fabricação de células solares.

O princípio físico de funcionamento da célula solar é o efeito fotovoltaico. Ao incidir radiação solar (fótons) nestes dispositivos, os fótons são absorvidos pelo material criando pares elétron–lacuna, isto é, um elétron absorve energia e rompe-se a ligação, tornando-se livre para viajar pelo material. Esta ligação rompida é denominada de lacuna. Estes elétrons e lacunas podem mover-se dentro do material, mas para extrair uma corrente elétrica é necessário introduzir um campo elétrico a fim de separá-los. Isto é possível através da formação de uma junção pn. Para obter uma junção pn é necessário introduzir impurezas no material básico, ou seja, realizar uma dopagem [4].

Para seu emprego prático, as células solares são geralmente associadas em série e encapsuladas. O conjunto de células, conexões e estrutura de proteção denomina-se módulo fotovoltaico, que consiste num dispositivo para a transformação de energia solar em energia elétrica [4].

O problema principal que impede uma maior expansão desta tecnologia é o econômico, pois necessita-se de um grande investimento inicial e a mesma não é subsidiada, como outras formas de energia.

Esta dissertação tem como objetivo, comparar e analisar o *gettering* por alumínio, na estrutura n^+pp^+ de células solares, depositado e difundido por diferentes técnicas sobre lâminas de silício crescido pela técnica Cz. Será comparado o *gettering* por alumínio depositado em evaporadoras e difundido em fornos convencionais com o *gettering* proporcionado pela técnica B e difundido em fornos de processamento térmico rápido (RTP) e fornos convencionais.

No Capítulo 2 apresentam-se tópicos sobre o processamento, funcionamento e caracterização da célula solar. Os fornos de difusão convencional e de processamento térmico rápido e as técnicas de deposição de alumínio por evaporação e pelo procedimento B também estão descritos neste capítulo.

Uma revisão dos processos de *gettering*, de *gettering* por alumínio e de *co-gettering* por fósforo e alumínio em silício Cz é resumida no Capítulo 3.

O Capítulo 4 descreve a metodologia adotada para os processos de difusão de alumínio em fornos convencionais e de processamento térmico rápido, depositado por evaporação em alto vácuo e pela técnica B.

No Capítulo 5 são apresentados e analisados os valores experimentais do tempo de vida dos portadores minoritários obtidos antes e após as difusões de alumínio, bem como a fabricação das células solares com alumínio evaporado.

Finalizando este trabalho, no Capítulo 6 são discutidos os resultados mais relevantes bem como sugestões para continuidade do mesmo.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Os objetivos desta dissertação foram comparar o *gettering* por alumínio, na estrutura n^+pp^+ de células solares, depositado e difundido por diferentes técnicas sobre lâminas de silício Czochralski tipo p. Foi comparado o *gettering* por alumínio depositado por evaporação e difundido em fornos convencionais com o *gettering* proporcionado quando o alumínio é depositado pela técnica B e difundido em fornos de processamento térmico rápido (RTP) e fornos convencionais.

Foram implementados processos de difusão com diferentes temperaturas e tempos para todos os tipos de difusão. Na difusão de alumínio depositado por evaporação não foram obtidos resultados satisfatórios. Em todos os processos, houve uma redução no valor do tempo de vida dos portadores minoritários e em alguns casos, a redução foi de 75 %. A partir dos resultados observou-se que quanto maior o tempo de difusão, maior a redução do tempo de vida dos portadores minoritários. As duas melhores temperaturas para este tipo de difusão foram de 800 °C e 1000 °C, porém o tempo de vida após a difusão foi da ordem de 30 μ s.

Na difusão de alumínio depositado pelo procedimento B e difundido em forno convencional obtiveram-se ótimos resultados. Constatou-se que este tipo de processo foi eficaz no que se refere ao *gettering*. O aumento do tempo de vida foi de 240% com valor médio final, para dez amostras, de 180 μ s. Neste caso, um percentual das impurezas existentes nas lâminas antes do processamento e as introduzidas durante o processo foram coletadas e neutralizadas.

Na difusão em forno de processamento térmico rápido obtiveram-se valores muito baixos para temperaturas de difusão acima de 900 °C e o tempo de vida dos portadores minoritários praticamente não se alterou para as outras temperaturas analisadas. Na menor temperatura de difusão houve um aumento significativo de 220 % no tempo de vida, com o valor médio final de 116 μ s, podendo-se afirmar que para esta temperatura o *gettering* é eficaz.

Cabe comentar que o comportamento dos processos de *gettering* depende muito do tipo de substrato e do tipo de impureza existente nesse substrato e, conseqüentemente, os resultados encontrados na bibliografia variam bastante. O

processo de deposição pela técnica B e difusão em forno convencional é inovador, pois não foram encontrados dados na bibliografia sobre este tipo de processo.

Após a análise da região p^+ das lâminas, foram fabricados lotes de células solares com fósforo na face frontal, com fonte dopante de $POCl_3$, difundido em forno convencional a uma temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Para formar a região p^+ , foi evaporado alumínio na face posterior e difundido em forno convencional. Optou-se em fabricar células com esta técnica por ser a mais utilizada na indústria de células solares. As temperaturas para a difusão de alumínio evaporado foram selecionadas a partir dos resultados obtidos na análise do *gettering* das lâminas com este tipo de deposição. Os processos A e B foram implementados na maior temperatura e os processos C e D correspondem a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Nos primeiros dois lotes, a melhor eficiência obtida foi de 8,7 % limitada pelo fator de forma. As lâminas do grupo B, com a metalização de alumínio em toda a face posterior, foram as que apresentaram as melhores eficiências. Os valores de tensão de circuito aberto foram os esperados devido aos baixos valores de tempo de vida dos portadores minoritários no final do processo.

Nos grupos de células C e D, o processo de metalização foi melhorado. A eficiência média das células solares aumentaram de 5 % para 11 %, devido ao aumento do fator de forma. A melhor eficiência das células, 13,6 %, é similar a média das células solares industriais.

Como continuidade deste trabalho sugere-se a análise das rampas de subida e descida de temperatura durante o processo de difusão, em fornos convencionais, de alumínio evaporado. Alguns autores verificaram a necessidade de rampas mais rápidas para obter melhor *gettering* com alumínio evaporado. Outra sugestão é desenvolver um processo para fabricação de células solares com alumínio depositado pela técnica B e difundido em forno convencional bem como difundido em forno RTP, a baixas temperaturas. Também sugere-se avaliar o *gettering* para temperatura de difusão inferior a $750\text{ }^\circ\text{C}$ no forno de RTP.

REFERÊNCIAS

- [1] **Programa Luz para todos.** Ministério de Minas e Energia do Brasil. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/luzparatodos/programa.ahtml>>, Acesso em: 01 de mar. de 2004.
- [2] **Fantástico.** Rede globo de telecomunicações. Disponível em: <<http://fantastico.globo.com/Jornalismo/Fantastico/0,,AA1429054-4005-0021012007,00.html>>. Acesso em 29 de janeiro de 2007.
- [3] DANTAS, V. Energia para crescer. **Brasil Nuclear**, v. 26, p. 8-9, 2003.
- [4] MOEHLECKE, ZANESCO, I. Energia Elétrica para o Terceiro Milênio: A Conversão Fotovoltaica. In: BASSO, D., BERNARDES, J., SCOLARI, L. M., SALAMI, M., GALLI, C. (Org) **Sobre Volta, Batatas e Fótons**. Porto Alegre: Edipucrs, 2003. p 95-119.
- [5] CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power, **Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 676–677, 1954.
- [6] VALLÉRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta da Física**, v. 29, jan. 2006.
- [7] SERRANO, J. R. G. **Contribución al estudio de las características eléctricas de metalizaciones de células solares realizadas por técnicas serigráficas**. 2001. 301 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-Universidad del País Vasco, Bilbao, Espanha, 2001.
- [8] URDANIVIA, E. J. **Células solares de silício cristalino com emissores profundos**. 1995. 69 p. Dissertação (Mestrado em Física)-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1995.
- [9] SOTO, I. E. P. **Células Fotovoltaicas en generacion distribuida**. 2005.159 p, Monografia (Graduação em Engenharia)-Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, 2005.

- [10] AURREKOTXEA, R. L. **Recombinación superficial y de volumen en células solares con tecnología fósforo-aluminio sobre silicio**. 2002. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, 2002.
- [11] CAÑIZO, C. D. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicacion a estructuras de células solares**. 2000. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, 2000.
- [12] WOLF, S., TAUBER, R. N. **Silicon Processing for the VLSI ERA v1** Process Technology, Lattice Press, Sunset Beach, California, 1986, 960 p.
- [13] MELO, P. R.; RIOS, E. C. S. D.; GUTIERREZ, R. M. V. **Componentes Eletrônicos: Perspectivas para o Brasil**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2001. 27 p.
- [14] RICHARDS, B. S. Comparison of TiO_2 and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Application**, p 253-281, 2004.
- [15] Leybold UC533, **“Information on Electron-Beam Evaporation”** (1989).
- [16] SCOTT RUSKA, W. **“Microeletronic Processing: An Introduction to the Manufacture of Integrated Circuits”**, Mc Graw-Hill, 1988, 430p.
- [17] MAISSEL, L. I.; GLANG, R. **“Handbook of Thin Film Technology”** Mc Graw-Hill, 1970, 800 p.
- [18] SWART, J. W. Estrutura de dispositivos semicondutores. In: SWART, J. W. (org). **Materiais Elétricos: Fundamentos e semicondutores**. p. 1-60.
- [19] SINGH, R. Rapid isothermal processing. **Journal of Applied Physics**, v. 63. n. 8. p. R59–R114, 1988.
- [20] GREEN, A. M. **Solar Cells: Operating principles, technology and system applications**. Sydney: UNSW, 1992. 274 p.

- [21] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. 2005. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)–PGETEMA, Porto Alegre, 2005.
- [22] 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.
- [23] MOEHLECKE, A. Células solares eficientes e de baixo custo de produção. In: **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, Brasília, 2002, p. 15-76, 2002.
- [24] KERN, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 137, n. 6, p. 1887-1891, 1990.
- [25] KANG, J. S.; SCHRODER, D. K. Gettering in silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 8, p. 2974-2985, abr. 1989.
- [26] CECCHINNI, T. **Otimização das regiões altamente dopadas de células solares fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2003. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2003.
- [27] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; CECCHINNI, T.; RAMOS, C. R. Processamento de células solares de silício com materiais de baixo custo. **Coletânea de Artigos Energia Solar e Energia Eólica**, v. 2, p. 131-137, 2005.
- [28] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares com emissores p⁺ dopados com boro**. 1996. 218 p, Tese (Doutorado em Engenharia) - UPM, Madri, 1996.
- [29] LAGOS, R.; MOEHLECKE, A.; ALONSO, J.; TOBÍAS, I.; LUQUE, A. Contamination and gettering evaluation by lifetime measurements during single crystal cell processing. In: Photovoltaic Energy Conversion, 1994. **Conference Record of the Twenty Fourth; IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 1994. p. 1629-1632.
- [30] WOLF, S.; TAUBER, R. N. **Silicon processing for the VLSI era**. Califórnia: Lattice Press, v. 1. 660 p.
- [31] ROHATGI, A.; SANA, P.; RAMANACHALAM, M. S.; SALAMI, J.; CARTER, W. R. Investigation of the effects of aluminum treatment on silicon solar cells. In: IEEE

Photovoltaic Specialists Conference, 23., 1993. **Proceedings of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 52-57.

[32] SCHRODER, D. K. Semiconductor **Material and Device Characterization**. Arizona State University, Tempe, AZ, 2005. 779 p.

[33] **Lifetime Factors in Silicon**. ASTM Special Technical Publication 712, R.D. Westbrook De., ASTM, Philadelphia, 1980, 252 p

[34] JIMENO, J. C. **Caracterización y fabricación de células solares bifaciales de silício policristalino**. 1987. 280 p. Tese (Doutorado em Engenharia). UPM, Madrid, Espanha, 1987.

[35] **IRE Standards on Measurement of Minority-carrier Lifetime in Germanium and Silicon by the Method of PCD**, 61 IRE 28.S2.

[36] YABLANOVITCH, E.; GMITTER, T. J. A contactless minority lifetime probe of heterostructures, surfaces, interfaces and bulk wafers. **Solid State Electronics**, v. 35, p. 216-267, 1992.

[37] SINTON, A. R; CUEVAS, A. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority carrier lifetimes in semiconductors from quase-steady-state photocondutance data. **Journal Applied Physics**, v. 69, p. 2510-2512, 1996.

[38] CUEVAS, A.; MACDONALD, D. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 76, p. 255-262, 2004.

[39] THOMSON, R. D.; TU, K. N. Low temperature gettering of Cu, Ag and Au across a wafer of Si by Al. **Applied Physics Letters**, v. 41, n. 5, p. 440-442, set. 1982.

[40] APEL, M., HANKE, I., SCHINDLER, R., SCHROETER, W. Aluminum gettering of cobalt in silicon. **Journal Applied Physics**, v. 76, n. 7, p.4432-4433, out. 1994.

[41] McKELVEY, J. P. **Física del Estado Sólido y de Semicondutores**, Limusa Noriega Editores, 1994. 351 p.

- [42] DEL ÁLAMO, J.; EGUREN, J.; LUQUE, A. Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells. **Solid State Electronics**, v. 24, p. 415-420, 1981.
- [43] DE COGAN, D. **Solubility of Al in Si, in Properties of Silicon**. INSPEC. Institution of Electrical Engineers. London, New York. 1998. p. 386-387.
- [44] JOSHI, S. M.; GÖSELE, U. M.; TAN, T. Y. Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering. **Journal of Applied Physics**, v. 77. p. 3858–3863, 1995.
- [45] TAN, T.Y.; GAFITEANU, R.; GÖSELE, U.M. Diffusion-segregation equation and simulation of the diffusion–segregation phenomena. Semiconductor Silicon. **The Electrochemical Society**. New Jersey. p.920-930. 1994
- [46] TAN, T. Y.; GAFITEANU, R.; GÖSELE, U. M. Phosphorus and Aluminium Gettering of Gold in Silicon: Simulation and optimization considerations, in Defect and Impurity Engineered Semiconductors and Devices. **Materials Research Society**, Pennsylvania, v. 378, p. 297–302, 1995.
- [47] LUQUE, A.; MOEHLECKE, A.; LAGOS, R.; CANIZO, C. Segregation model for Si gettering by Al. **Physica Status Solidi (a)**, v. 155, p.42-49, 1995.
- [48] PONCE-ALCÁNTARA, S.; CANIZO, C.; LUQUE, A. Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 87, p 411-421, 2005.
- [49] MAHFOUD, K.; PIVAC, B.; MULLER, J. C. P/Al co-gettering effectiveness in various polycrystalline silicones. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.46, p. 123-131, 1997.
- [50] CHEN, J.; YANG, D.; WANG, X.; QUE, D.; KITTLER, M. Aluminium gettering in photovoltaic silicon. **Journal Applied Physics**, v. 27, n. 1-3, p.119-122, jul.-set. 2004.
- [51] MARTINUZZI, S.; PORRE, I.; PÉRICHAUD, I.; PASQUINELLI, i.; Aluminium gettering silicon wafers. **Journal de Physique III France**, v. 5, p. 1337-1343, set. 1995.

[52] MAHFOUD, K. et al. Influence of carbon and oxygen on phosphorus and aluminum co-gettering in silicon solar cells. **Materials Science and Engineering: B**, v.36, n.1, p.63-67, 1996.

[53] SCHUBERT, W.; GEE, J. M. Phosphorus and aluminum gettering - investigation of synergistic effects in single crystal and multicrystalline silicon. In: IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 25., 1996. **Proceedings of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 437-440.

[54] BACHMAN, M. **RCA-1 Silicon Wafer Cleaning**. INRF application note Engineering of Microworld at the University of California. Irvine .1999

[55] BACHMAN, M. **RCA-2 Silicon Wafer Cleaning**. INRF application note Engineering of Microworld at the University of California. Irvine .2002

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

[57] MALLMANN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.

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

[59] KNOBLOCH, J., GLUNZ, S. W., BIRO, D., WARTA, W., SCHAFFER, E., WETTLING, W.. Solar cells with efficiencies above 21% processed from Czochralski grown silicon. In: Photovoltaic Specialists Conference, 25., 1996, **Proceedings of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p 405-408.

[60] NARASIMHA, S., ROHATGI, A., WEEBER, A. W. An optimized rapid aluminum back surface field technique for silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 7, p 1363-1370, 1999.

[61] EBONG, A.; KIM, D. S.; YELUNDUR, V.; UPADHYAYA, V.; ROUNSAVILLE, B.; UPADHYAYA, A.; TATE, K.; ROHATGI, A. Understanding the role of forming gas on the screen-printed crystalline silicon solar cell front grid. In: European PV Conference

and Exhibition, 21, 2006, Dresden. **Proceedings of the twenty one European PV.**
Dresden, 2006.

ANEXO A

Tabela A1- Espessura de alumínio depositado por evaporação, temperatura e tempo de difusão em um forno convencional, tempo de vida inicial e após difusão e tensão de circuito aberto (V_{oc}) das células solares para diferentes tipos de silício.

<i>Ref.</i>	<i>Tipo de Si</i>	<i>Espessura depositada (μm)</i>	<i>Temperatura de difusão ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Tempo de difusão (horas)</i>	<i>Tempo de Vida Inicial (μs)</i>	<i>Tempo de Vida Final (μs)</i>	<i>V_{oc} (mV)</i>
[10]	Cz grau eletrônico	0,5	800	1	22,2	205,5	-
			850			110	-
			950			100	-
			1050			25	-
	Cz grau industrial	0,5	730	1	42,8	285,7	-
			800			192,8	-
			850			100	-
			1050			128,6	-
	Fz	0,5	730	1	76,5	447	-
			800			329,4	-
			850			411,8	-
	Cz tipo p	0,5	1050	1	-	98	-
				5		78,4	-
				1		34,04	-
				5		34,9	-
	[11]	Fz	2	850	3	12	316
900				14		248	-
950				10		124	-
1000				11		112	-
1050				10		188	-
Fz		2	1050	1	31	216	-
				2	30	181	-
				3	30	160	-
				4	28	149	-
				12	30	128	-
[43]	Mc	1,5	850	0,3	45	16	-
			1000	1,4		32	-
[45]	Mc-Si	1	550	-	1,8	-	-
			700	-		1,6	-
			850	-		1,5	-
			1000	-		5,4	-
	CZ-Si		550	-	4,1	4	-
			700	-		2,2	-
			850	-		1,7	-
			1000	-		1,8	-
[64]	FZ Tipo p	0,35	600	5	-	-	490
			850		-	-	530
			900		-	-	580
			925		-	-	590
			950		-	-	560
		0,35	925	5	-	-	590

		0,5			-	-	590
		0,9			-	-	595
		1 -1,5	950	2,5	-	-	608
			975		-	-	618
			1000		-	-	620
			1050		-	-	636
			1100		-	-	625
[65]	FZ (P/Al)	1	850	56	-	-	627
			900	12,5	-	-	642
			1000	0,7	-	-	640
			1050	0,08	-	-	640
	CZ (P/Al)		850	56	-	-	555
			900	12,5	-	-	600
			1000	0,7	-	-	600
			1050	0,08	-	-	598
	MC (P/Al)		850	56	-	-	612
			900	12,5	-	-	618
			1000	0,7	-	-	618
			1050	0,08	-	-	605
			700	-	-	1,6	-
			850	-		1,5	-
			1000	-		5,4	-
			CZ-Si	550	-	4,1	4
	700			-	2,2		-
	850			-	1,7		-
	1000			-	1,8		-