



PUCRS

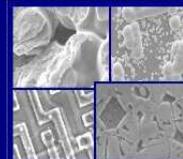
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**OTIMIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DE PROCESSOS PARA
FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR COM BORO
EM CÉLULAS SOLARES**

JAQUELINE LUDVIG PINTO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
Março, 2012**



PUCRS

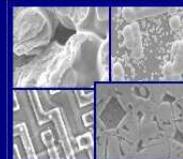
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

OTIMIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DE PROCESSOS PARA FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR COM BORO EM CÉLULAS SOLARES

JAQUELINE LUDVIG PINTO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Profa. Dra. IZETE ZANESCO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE

Tese 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao projeto "Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos", Convênio FINEP 01.08.0635.00, Ref. 1359/08.

**Porto Alegre
Março, 2012**

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

Charles Spencer Chaplin

DEDICATÓRIA

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Agradeço a PUCRS pela ajuda financeira (bolsa), ao projeto “Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos”, Convênio FINEP 01.08.0635.00, Ref. 1359/08, pela infraestrutura e material disponível para a realização deste trabalho.

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

Existem várias pessoas a quem eu gostaria de dedicar especial atenção pela importância que representaram que são os meus amigos de coração Márcia e de agradecer aos meus colegas do NT-Solar que convivo todos os dias.

Aos professores presentes em minha banca de defesa, meus agradecimentos especiais pela paciência e pelo apoio e a esta Faculdade e seus Professores, responsáveis pela minha titulação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	17
RESUMO	19
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	23
2. A CÉLULA SOLAR	29
2.1. Evolução da Célula Solar.....	29
2.2. O Campo Retrodifusor e o Emissor.....	31
2.3. Mecanismos de <i>Gettering</i>	34
2.4. Mecanismo de <i>Gettering</i> por Boro.....	37
2.5. Parâmetros Elétricos da Célula Solar.....	38
2.6. Células Solares com Região Altamente Dopada com Boro	41
3. FORMAÇÃO DA REGIÃO P⁺ COM BORO PARA PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES.....	48
3.1. Procedimentos Experimentais	48
3.1.1. Ataques e Limpezas Químicas	49
3.1.2. Medição da Resistência de Folha e do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários.....	52
3.1.3. Deposição e Difusão de Dopantes.....	54
3.2. Comparação da Resistência de Folha em Lâminas de Si Tipo n e Tipo p ..	58
3.2.1. Resultados da Resistência de Folha para o Dopante PBF15	59
3.2.2. Resultados da Resistência de Folha para o Dopante PBF20	63
3.3. Comparação da Ocorrência de <i>Gettering</i> em lâminas tipo n e tipo p.....	68
3.3.1. Resultados Obtidos com o Dopante PBF15.....	69
3.3.2. Resultados Obtidos com o Dopante PBF20.....	75
4. OTIMIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR FORMADO POR BORO.....	82
4.1. Descrição do Processo de Fabricação.....	82

4.2. Análise da Influência de Parâmetros do Processo de Fabricação	90
4.2.1. Influência dos Gases Durante a Entrada das Lâminas na Difusão de Fósforo	90
4.2.2. Otimização do Tempo de Oxidação	94
4.2.3. Influência da Velocidade da Esteira e Temperatura de Queima de Pastas	98
4.2.4. Influência da Temperatura Durante a Difusão de Fósforo	103
4.2.5. Comparação de Células Solares com Diferentes Concentrações de Boro no Líquido Dopante	108
4.2.6. Avaliação da Influência do Percentual de Área Coberta com a Malha de Metalização Posterior	111
4.2.7. Comparação de Células Solares com Diferentes Áreas	113
4.2.8. Comparação de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado com Boro e com Alumínio.....	115
5. CONCLUSÕES.....	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Curva característica da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (J-V) de uma célula solar fabricada em escala piloto no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS. 40
- Figura 2.2. Sistema da formação em camadas com a concentração de $B_2O_3-SiO_2$ a partir da superfície..... 42
- Figura 2.3. Degradação de células solares fabricadas em Cz-Si tipo p sob exposição a radiação solar e recuperação da degradação por tratamento térmico [43]. 43
- Figura 2.4. Configuração do complexo de boro-oxigênio [44]. 44
- Figura 3.1. (a) Capela com banho termostático utilizado no processo de texturação das superfícies de lâminas de silício e (b) superfície de uma lâmina de Si-Cz após a texturação. 50
- Figura 3.2. Capela de limpeza química RCA1, RCA2 e ataque químico CP4 realizados nas superfícies das lâminas de silício. 51
- Figura 3.3. (a) Equipamento denominado de “quatro pontas” utilizado para medição da resistência de folha e (b) máscara sobreposta para definir as regiões de medição..... 52
- Figura 3.4. (a) Equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários e (b) esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade. 53
- Figura 3.5. Curva obtida com o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, para medir o tempo de vida dos portadores minoritários..... 54
- Figura 3.6. “*Spinner*” utilizado para a deposição dos dopantes líquidos com boro. .. 56
- Figura 3.7. Etapas para formação do filme fino com o dopante pela técnica de *spin-on*: (a) substrato submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa e (c) difusão [25]. 57
- Figura 3.8. Forno de difusão convencional marca Bruce. 57
- Figura 3.9. Desenho esquemático de um forno convencional..... 58

- Figura 3.10. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de 900 °C. 61
- Figura 3.11. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de 1000 °C. 62
- Figura 3.12. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C. 62
- Figura 3.13. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C. 63
- Figura 3.14. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de 900 °C. 66
- Figura 3.15. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de 1000 °C. 66
- Figura 3.16. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C. 67
- Figura 3.17. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C. 67
- Figura 3.18. Comparação da resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para as temperaturas de 900 e 1000 °C. 68
- Figura 3.19. Comparação da resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para as temperaturas de 900 e 1000 °C. 68
- Figura 3.20. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) 900 e (b) 1000 °C. 73
- Figura 3.21. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) 900°C e (b) 1000 °C. 73

- Figura 3.22. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C. 74
- Figura 3.23 Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em função do tempo e temperatura de difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício (a) tipo n e (b) tipo p. 74
- Figura 3.24. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C. 79
- Figura 3.25. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C. 79
- Figura 3.26. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C. 80
- Figura 3.27. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para a temperatura de (a) 900°C e (b) 1000 °C. 80
- Figura 3.28. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C. 81
- Figura 3.29. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio em função do tempo e temperatura de difusão de boro com o dopante 81
- Figura 4.1. Estrutura n⁺pp⁺ de células solares. 83
- Figura 4.2. Evaporadora de filmes antireflexo em alto vácuo. 86
- Figura 4.3. Equipamento de serigrafia (*screen printing*) utilizado na deposição de pastas metálicas. 87
- Figura 4.4. Forno de esteira para a queima final das pastas, com diferentes temperaturas. 88
- Figura 4.5. a) Equipamento de corte com radiação laser e b) lâmina de Si posicionada na mesa com movimentação X-Y. 89

- Figura 4.6. Equipamento utilizado para a medição da curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (I-V) sob condições padrão de 1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura das células de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 89
- Figura 4.7. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medição. 90
- Figura 4.8. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos e com diferentes gases na entrada das lâminas para a difusão de fósforo. 92
- Figura 4.9. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos e com diferentes gases na entrada das lâminas para a difusão de fósforo. 94
- Figura 4.10. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função do tempo de oxidação. 96
- Figura 4.11. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função do tempo de oxidação. ... 97
- Figura 4.12. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes tempos de oxidação. 98
- Figura 4.13. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função da velocidade da esteira das células solares fabricadas com as temperaturas de queima das pastas de metalização de $820 \text{ }^\circ\text{C}$, $830 \text{ }^\circ\text{C}$ e $840 \text{ }^\circ\text{C}$ 100
- Figura 4.14. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função da velocidade da esteira das células solares fabricadas com as temperaturas de queima das pastas de metalização de $820 \text{ }^\circ\text{C}$, $830 \text{ }^\circ\text{C}$ e $840 \text{ }^\circ\text{C}$ 101
- Figura 4.15. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas em relação à temperatura de queima e velocidade de esteira. 102
- Figura 4.16. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função da temperatura de difusão de fósforo para o tempo de processamento de 50 minutos. 105
- Figura 4.17. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função da temperatura de difusão de fósforo para o tempo de processamento de 50 minutos. 106

- Figura 4.18. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células processadas com diferentes temperaturas de difusão de fósforo durante 60 minutos..... 108
- Figura 4.19. Curva J-V das melhores células solares processadas com diferentes concentrações de dopantes. 110
- Figura 4.20. Curva J-V das melhores células solares processadas para diferentes porcentagens de área posterior metalizada. 113
- Figura 4.21. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares com área de 61,58 cm² e de 4,16 cm². 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre boro e alumínio para formação da região BSF [25].	33
Tabela 2.2. Comprimento de difusão (L) de portadores minoritários em Si-Cz após <i>gettering</i> por alumínio, por fósforo e <i>co-gettering</i> por alumínio e fósforo [33].	37
Tabela 2.3. Características elétricas de células solares com diferentes tipos de passivação processadas em (Si-FZ) do tipo n, área 148,6 cm ² e espessura 250 μm [12].	45
Tabela 2.4. Parâmetros elétricos de células solares de 144 cm ² de área processadas em substrato tipo n, com emissor formado com boro em lâminas de silício CZ, FZ e multicristalino e metalização por serigrafia [47].	46
Tabela 2.5. Resultados das células solares passivadas por SiO ₂ e SiO ₂ / SiN _x processadas em Si-Fz [49].	46
Tabela 2.6. Resistência de folha (R _□) para diferentes temperaturas de difusão do boro em lâminas de Si-Fz, tipo p e n [48].	47
Tabela 3.1. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 900 °C em função do tempo de difusão.	59
Tabela 3.2. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 1000 °C em função do tempo de difusão.	60
Tabela 3.3. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF20 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 900 °C em função do tempo de difusão.	64
Tabela 3.4. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF20 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 1000 °C em função do tempo de difusão.	65
Tabela 3.5. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ _i), com região altamente dopada (τ _{cj}) e na base (τ _{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 900 °C.	70
Tabela 3.6. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ _i), com região altamente dopada (τ _{cj}) e na base (τ _{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 900 °C.	70

Tabela 3.7. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 1000 °C.71

Tabela 3.8. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 1000 °C.72

Tabela 3.9. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 900 °C.75

Tabela 3.10. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 900 °C.76

Tabela 3.11. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 1000 °C.77

Tabela 3.12. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 1000 °C.78

Tabela 4.1 Resistência de folha (R_{\square}) após a difusão de boro com oxidação a 900 °C durante 20 minutos e difusão de fósforo com diferentes gases durante a entrada das lâminas de Si-Cz no ambiente do forno de difusão de fósforo.91

Tabela 4.2. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a 900 °C durante 20 minutos para diferentes gases durante a entrada das lâminas no ambiente do forno de difusão de fósforo.92

Tabela 4.3. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C durante 60 minutos e difusão de fósforo com diferentes gases durante a entrada das lâminas de Si-Cz no ambiente do forno de difusão de fósforo.93

Tabela 4.4. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a 900 °C durante 60 minutos para diferentes gases durante a entrada das lâminas no ambiente do forno de difusão de fósforo.93

Tabela 4.5. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C e difusão de fósforo na temperatura 875 °C com diferentes tempos de oxidação. 95

- Tabela 4.6. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com a difusão de fósforo na temperatura 875 °C e com oxidação a 900 °C para diferentes tempos de oxidação. 95
- Tabela 4.7. Valores médios das características elétricas das células solares metalizadas com temperaturas de 820 °C, 830 °C e 840 °C e com diferentes velocidades de esteira. 99
- Tabela 4.8. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima e velocidade de esteira..... 102
- Tabela 4.9. Resistência de folha após a difusão de boro/oxidação e temperaturas de difusão de fósforo de 900 °C, 920 °C, 925 °C e 950 °C durante 50 minutos..... 103
- Tabela 4.10. Características elétricas das células solares e valores médios em função da temperatura durante a difusão de fósforo para o tempo de difusão de 50 minutos. 104
- Tabela 4.11. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C durante 60 minutos e temperaturas de difusões de fósforo a 875 °C e 900 °C durante 60 minutos..... 107
- Tabela 4.12. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a 900 °C durante 60 minutos para a temperatura de difusão de fósforo de 875 °C e 900 °C durante 60 minutos..... 107
- Tabela 4.13. Características elétricas das células solares com difusão de fósforo a uma temperatura de 875 °C durante 60 minutos e com deposição dos dopantes PBF20 e PBF25 para formar o campo retrodifusor..... 109
- Tabela 4.14. Características elétricas das células solares com difusão de fósforo a uma temperatura de 900 °C durante 50 minutos e com deposição dos dopantes PBF20 e PBF25 para formar o campo retrodifusor..... 110
- Tabela 4.15. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas sobre as influências das áreas posteriores metalizadas..... 112
- Tabela 4.16. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos melhores resultados de células solares com diferentes áreas da malha de metalização posterior..... 112
- Tabela 4.17. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares com campo retrodifusor formado por boro e com área de 61,58 cm². 114

- Tabela 4.18. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares com campo retrodifusor formado por boro e com 4,16 cm² de área, processadas em duas lâminas de Si-Cz..... 114
- Tabela 4.19. Características elétricas das melhores células obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p⁺ dopada com boro e alumínio..... 116

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
AR	Antirreflexo
AM	Massa de ar
BSF	Campo Retrodifusor (back surface field)
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica
Cz	Czochralski
FF	Fator de forma
FZ	Fusão zonal flutuante
I	Corrente elétrica
IL	Corrente Gerada pela Radiação Solar
I_{mp}	Corrente no ponto de máxima potência
I_o	Corrente de Saturação
I_{sc}	Corrente de curto-circuito
J	Densidade de corrente
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
k	Constante de Boltzmann
L	Comprimento de difusão
m'	Excesso de portadores de cargas
mc	Multicristalino
n	Densidade de portadores em excesso
η	Eficiência
NT-Solar	Núcleo de Tecnologia em Energia Solar
P	Potência elétrica
PBF	Polyboron film
PCD	Decaimento da Fotocondutividade (photoconductivity decay)
P_{inc}	Potência da radiação incidente
$P_{m\acute{a}x}$	Potência no ponto de máxima potência
q	Carga do elétron
R_{\square}	Resistência de folha
Rf	Rádio Frequência
R_s	Resistência série

rpm	Rotações por minuto
RTP	Processos térmicos rápidos
Si-FZ	Silício Monocristalino por fusão zonal flutuante
Si-Cz	Silício Monocristalino Czochralski
T	Temperatura em Kelvin
τ	Tempo de vida dos portadores minoritários
τ_i	Tempo de vida dos portadores minoritários inicial
τ_{cj}	Tempo de vida dos portadores minoritários altamente dopada
τ_{sj}	Tempo de vida dos portadores minoritários
U	Taxa de recombinação
V	Tensão elétrica
V_{mp}	Tensão no ponto de máxima potência
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
ρ	Resistividade da trilha metálica

RESUMO

PINTO, JAQUELINE. L. **Otimização e Comparação de Processos para a Formação do Campo Retrodifusor com Boro em Células Solares.** Porto Alegre. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo desta tese foi desenvolver e comparar processos para a formação do campo retrodifusor e do emissor com boro em substratos de silício *Czochralski* (Si-Cz) tipo n e tipo p grau solar, bem como otimizar e analisar um processo de fabricação de células solares com estrutura n^+pp^+ e campo retrodifusor formado por boro. A região altamente dopada p^+ foi formada pela deposição por *spin-on* dos dopantes líquidos PBF15 e PBF20 e posterior difusão em forno convencional. Verificou-se que com difusão a 900 °C foi possível obter a resistência de folha adequada para formar o emissor. Porém, para formar o campo retrodifusor a difusão deveria ser implementada a 1000 °C. Para as duas temperaturas avaliadas, a resistência de folha em substratos tipo n foi maior que em substratos tipo p, independente do tempo de difusão. Constatou-se que a difusão de boro, em geral, aumenta o tempo de vida dos portadores minoritários (τ) na base em amostras tipo p e diminui em substratos tipo n. Porém, como o valor do τ inicial é aproximadamente 150 % maior em amostras do tipo n que em tipo p, o valor médio após a difusão de boro é maior neste tipo de substrato. Os resultados são similares para os dois dopantes avaliados, sendo ligeiramente melhores para o dopante PBF20. O melhor valor de τ na base após a difusão de boro ocorreu para a temperatura de 1000 °C e tempo de difusão de 20 minutos, para os dois tipos de substratos. Na otimização do processo de fabricação, verificou-se que o tipo de gás na entrada das lâminas no tubo de quartzo para a difusão de fósforo influencia muito pouco na eficiência das células solares e que os melhores resultados foram encontrados para os tempos de oxidação de 30 minutos e 40 minutos. Para a temperatura de queima das pastas de metalização de 830 °C obteve-se a maior eficiência de 13,7 % para a velocidade de esteira de 200 cm/min, devido ao aumento no fator de forma. Constatou-se que a melhor eficiência foi obtida para a temperatura de difusão de fósforo de 920 °C. A eficiência obtida com o dopante PBF25 é um pouco maior que a obtida com dopante PBF20 devido à pequena diferença no fator de forma e na densidade de corrente de

curto-circuito. A maior eficiência, de 14,1 % foi obtida com este dopante. A redução do percentual da área da malha de metalização na face posterior de 52,5 % para 9,4 %, praticamente não afeta o desempenho das células solares. Com o aumento da área das células solares de 4 cm² para 61,58 cm², a eficiência diminuiu de 14,2 % para 13,0 % devido ao decréscimo da densidade de corrente de curto-circuito. Células solares com campo retrodifusor de alumínio atingiram a eficiência de 15,4 % e apresentaram maior densidade de corrente de curto-circuito. As células desenvolvidas com campo retrodifusor de boro apresentaram tensão de circuito aberto maior, demonstrando que o campo retrodifusor nas células com região p⁺ formada com boro foi mais eficaz.

Palavras-Chaves: região p⁺ com boro, *gettering*, células solares n⁺pp⁺

ABSTRACT

PINTO, JAQUELINE. L. **Optimization and Comparison of Processes to Perform the Back Surface Field with Boron in Solar Cells**. Porto Alegre. 2012. Doctor Dissertation. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

The aim of this thesis was to develop and compare methods for the formation of the back surface field and emitter with boron using n-type and p-type solar-grade Si-Cz wafers as well as analyze and optimize a manufacturing process of solar cells with structure n^+pp^+ and back surface field formed by boron. The highly doped p^+ region was formed by *spin-on* deposition of the liquid dopants PBF15 and PBF20 and diffusion in standard quartz tube furnace. It was found that with diffusion at 900 °C, it is possible to obtain the suitable sheet resistance to form the emitter. However, to form the back surface field, the boron diffusion should be implemented at 1000 °C. For both temperatures, the sheet resistance obtained in n-type substrate is higher than that measured in p-type wafers, independent of diffusion time. Boron diffusion, in general, increases the minority carrier lifetime (τ) in p-type wafers and it decreases in n-type substrates. However, the average value after the boron diffusion is high in n-type samples, because the initial value of τ in this type of substrate is approximately 150 % higher than in p-type wafers. The results are similar for both dopants evaluated and they are slightly better for the dopant PBF20. The best bulk minority carrier lifetime after the boron diffusion occurred to the temperature of 1000 °C and diffusion time of 20 minutes for both types of substrates. In the optimization of the fabrication process, it was found that the type of gas at the entrance of the wafers in the quartz tube to phosphorus diffusion slightly influences the efficiency of solar cells and the best results were found for the oxidation times of 30 minutes and 40 minutes. The firing temperature of the metallization pastes of 830 °C gave the highest efficiency of 13,7 % for the belt speed of 200 cm/min, due to the increased fill factor. The better efficiency was obtained to phosphorus diffusion temperature of 920 °C. The efficiency obtained with the dopant PBF25 is slightly higher than that obtained with dopant PBF20 due to the small difference in fill factor and short-circuit current density. The greater efficiency of 14.1% was obtained with this dopant. The reduction in the percentage area of the metal grid on the back side of 52.5 % to 9.4 %, slightly affects the performance of solar cells. With the increase of the solar cell

area from 4 cm^2 to 61.58 cm^2 , the efficiency decreased from 14.2 % to 13.0 % due to the reduction of the short-circuit current density. Solar cells with back surface field formed by aluminum efficiency reached 15.4 % and devices presented higher short-circuit current density. The developed cells with back surface field formed by boron diffusion presented higher open circuit voltage, thus demonstrating that cells with p^+ back surface field formed with boron was more effective.

Keywords: p^+ region with boron, gettering, n^+pp^+ silicon solar cells

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A energia solar é uma das fontes de energia mais limpas que existe, uma vez que a conversão de energia solar em outras formas de energia geralmente não produz resíduos. No Brasil, a energia solar deveria ser mais bem empregada, pois o território brasileiro se encontra em uma área de grande incidência de radiação solar.

A produção de energia elétrica a partir da radiação solar é obtida por meio de módulos fotovoltaicos, compostos por células solares. Na célula solar ocorre o efeito fotovoltaico, e conseqüentemente, a conversão de energia. Os principais objetivos das pesquisas em células solares visam diminuir o custo de produção ou obter dispositivos mais eficientes para competir economicamente com as outras formas de produção de energia elétrica [1]. Devido ao aumento das necessidades energéticas da sociedade atual e a importância do impacto da política adotada para a sociedade e o meio ambiente [2], existindo uma forte necessidade de substituição da energia fóssil por fontes de energia renováveis, os especialistas apontam este tipo de fonte de energia como uma das soluções para suprir o aumento da demanda e servir de base para um desenvolvimento sustentável. Neste contexto, a produção de energia elétrica a partir da conversão da energia solar ganha destaque devido às suas características, tais como baixo impacto no meio ambiente, inesgotabilidade, modularidade, rapidez de instalação, etc.

As células solares no módulo fotovoltaico são protegidas das intempéries e danos de manuseio pelo acoplamento de uma placa de vidro e acabamentos elétricos e mecânicos. As conexões elétricas geralmente são realizadas em série para determinar a tensão elétrica de saída. A célula solar se aquece, devido à energia solar que não é convertida em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. O aquecimento reduz a eficiência da célula solar [3]. O uso desta conversão de energia está em crescimento e de modo avançado em todo mundo,

principalmente nos países desenvolvidos [4]. Para exemplificar, nos últimos anos o mercado de módulos fotovoltaicos está crescendo a taxas superiores a 40 % ao ano [5]. Em 2008, a produção mundial de módulos foi de 8 GW, com um crescimento de 80 % em relação à produção do ano anterior, sendo 86 % do mercado mundial relativo à módulos fotovoltaicos com células de silício cristalino. Em 2009 a produção de células solares foi de 12 GW, com 81 % do mercado dominado pelo silício cristalino [5]. No ano de 2010 a produção foi de aproximadamente 27 GW, com um aumento de 118 % em relação a 2009 [4].

O Brasil é um país com possibilidade de suprir parte da demanda futura de energia utilizando esta tecnologia estratégica, pois recebe índices de radiação solar elevados de norte a sul. O país também possui grandes reservas de quartzo, a matéria prima para a fabricação de células solares em silício cristalino. Além disso, parte da população brasileira que reside em locais afastados dos centros urbanos não dispõe de energia elétrica em suas residências. Devido a estes motivos, os sistemas fotovoltaicos autônomos tornam-se uma opção economicamente e tecnologicamente viável. Estima-se que no Brasil estão instalados aproximadamente 20 MW em sistemas autônomos e 160 kW em sistemas experimentais conectados à rede elétrica convencional [6]. A instalação de sistemas autônomos foi impulsionada principalmente por programas governamentais, tais como o Programa para o Desenvolvimento da Energia nos Estados e Municípios (PRODEEM) e o Programa Luz para Todos, sob a coordenação do Ministério de Minas e Energia.

No Brasil os investimentos nesta área estão em pleno crescimento, porém ainda não atingiram os níveis desejados. Atualmente a célula solar mais eficiente (17 %) no país foi desenvolvida pela equipe do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS e processada no Laboratório de Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) [7]. Cabe observar que o NT-Solar, está desenvolvendo vários processos de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos em nível pré-industrial e de laboratório, tendo alcançado a eficiência de 15,4 % em células solares fabricadas em escala piloto.

Uma das linhas de pesquisa é o desenvolvimento de células solares e módulos fotovoltaicos de alta eficiência e/ou baixo custo. Porém, manter estas duas

características em um mesmo dispositivo não é tarefa fácil e simples. Até hoje, nenhuma tecnologia ou material conseguiu atingir completamente este objetivo, pois os dispositivos de alta eficiência [7], [8] são demasiado caros e os de baixo custo não alcançam resultados que satisfaçam as necessidades. A redução do custo da energia elétrica produzida pela conversão da energia solar pode ser conseguida tanto pela redução dos custos de produção quanto pelo incremento da eficiência das células solares [9].

A estrutura mais simples de uma célula solar em silício cristalino é formada com uma junção pn simples, difundindo-se fósforo em uma das faces de uma lâmina do tipo p e fazendo contatos ôhmicos em ambos os lados. Em uma célula solar, a junção pn é realizada próxima à superfície, por difusão de dopantes, tais como o fósforo para formação da região n e, boro ou alumínio para formação da região p. Para que se consiga um bom contato ôhmico, a região dopada deve ser otimizada em função do tipo de metalização. Cabe comentar que uma dopagem elevada traz vantagens e desvantagens, pois, se por um lado a resistência de contato é baixa, por outro lado ocorre uma maior recombinação dos portadores minoritários.

Quando fótons incidem na célula solar há a formação de pares elétrons e lacunas. Para cada fóton que possui energia suficiente, ocorre a formação de um par elétron-lacuna. Nestas condições, os elétrons produzidos podem fluir para o lado tipo n e as lacunas para o lado tipo p. Este fluxo de elétrons e lacunas é responsável pelo surgimento de uma corrente elétrica e diferença de potencial, produzindo potência, que é exatamente o produto destas duas grandezas físicas.

Durante os diversos passos realizados para obtenção de células solares, as lâminas de silício devem manter uma alta qualidade no que se refere a sua estrutura interna [10]. A degradação da qualidade, pelo surgimento de defeitos estruturais ou contaminação por metais, acarreta em uma redução da eficiência de conversão fotovoltaica da célula solar.

Um dos processos para melhorar a eficiência de células solares de silício é a análise dos parâmetros que visam à diminuição da recombinação dos portadores minoritários em volume e nas superfícies. Das diversas técnicas usadas para

melhorar estes parâmetros podem-se citar os mecanismos de *gettering*, mediante a difusão de impurezas doadoras e aceitadoras. Esta técnica é a mais usada na fabricação de células solares, com a vantagem de realizar ao mesmo tempo a captura de impurezas e produzir as regiões altamente dopadas.

Os dopantes PBF20 e PBF15 (fontes de boro) normalmente são empregados para a difusão em fornos de processos térmicos rápidos (RTP). Resultados de células solares de $148,6 \text{ cm}^2$, processadas e analisadas com estes tipos de dopantes e com difusão em forno convencional foram apresentados. A eficiência máxima alcançada em silício monocristalino tipo n, crescido pela técnica da fusão zonal flutuante (Si-FZ) e campo retrodifusor de boro, foi de 15,9 % [11].

Geralmente para formar a região p^+ com difusão de boro é utilizado o dopante BBr_3 e são necessários processos de oxidação. A região de campo retrodifusor, também denominada de BSF (*back surface field*) com dopantes líquidos depositados por *spin-on* e com difusão em forno convencional podem resultar em perfis de dopantes similares aos obtidos com BBr_3 [11]. O desenvolvimento e a análise de um processo de difusão com o dopante PBF20 para formar a região p^+ em substratos de silício monocristalino *Czochralski* (Si-Cz), em forno convencional foi apresentado em trabalhos anteriores do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS [10]. Neste trabalho foi analisada a ocorrência de *gettering* durante a difusão e a resistência de folha (R_{\square}) em função do tempo e temperatura da difusão e foi implementado um processo de fabricação de células solares, com campo retrodifusor formado pela técnica desenvolvida. A principal vantagem de utilizar o dopante PBF20 em comparação com o BBr_3 é a redução de etapas e do custo do processo.

Quando este dopante é comparado com Al depositado por evaporação, a região p^+ formada com boro pode apresentar maior concentração em superfície, junção mais uniforme, melhor passivação e permite a fabricação de células solares bifaciais [9].

Em Si tipo p a difusão de boro forma o campo retrodifusor, tendo como objetivo reduzir a recombinação de portadores minoritários na região posterior. Este efeito é obtido por meio da difusão de boro ou alumínio em lâminas tipo p. Desse

modo, forma-se um campo elétrico que pode rejeitar os portadores minoritários que se aproximam da região posterior, reduzindo a recombinação. As células com BSF apresentam tensão e corrente elétrica superior às células sem BSF.

Para fabricação de uma célula solar em Si é necessário formar uma junção pn. Em substrato tipo n, a junção pn geralmente é formada pela difusão de boro, devido à formação de emissor transparente à radiação solar na face frontal da célula solar. Também estão sendo estudadas células solares com formação da junção pn na face posterior formada por alumínio [10].

O objetivo desta tese foi desenvolver e comparar processos para a formação do campo retrodifusor e do emissor com boro em substratos de silício *Czochralski* (Si-Cz) tipo n e tipo p grau solar, bem como otimizar e analisar um processo de fabricação de células solares com estrutura n^+pp^+ e campo retrodifusor formado por boro. A região altamente dopada p^+ foi formada pela deposição por *spin-on* dos dopantes líquidos PBF15 e PBF20 e posterior difusão em forno convencional. Esta técnica foi recentemente apresentada [10] e depende dos dopantes utilizados. Após a avaliação da difusão de boro, foi otimizado um processo de fabricação de células solares com difusão de boro e oxidação em único passo térmico. Foram otimizados experimentalmente parâmetros do processo de fabricação das células solares com área de $61,58 \text{ cm}^2$ e metalização por serigrafia.

A inovação deste trabalho está focada na comparação da resistência de folha e da ocorrência de *gettering* com difusão de boro depositado por *spin-on* em substratos de Si-Cz tipo p e tipo n e no desenvolvimento do processo de fabricação de células solares com campo retrodifusor formado com dopantes líquidos com boro depositados por *spin-on*.

Os objetivos específicos resumem-se em:

- comparação da resistência de folha para a formação do campo retrodifusor em células solares n^+pp^+ e do emissor em dispositivos p^+nn^+ , formados pela difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20, para diferentes tempos e temperaturas de difusão.

- avaliação e comparação da ocorrência de *gettering* por boro em lâminas de Si-Cz tipo n e tipo p para diferentes temperaturas e tempos de difusão e comparação dos resultados para os dopantes PBF15 e PBF20;
- otimização experimental e análise das etapas do processo de fabricação de células solares n^+pp^+ , com campo retrodifusor formado pela difusão de boro com o dopante PBF20;
- desenvolvimento do processo completo para fabricação de células solares com difusão de boro e oxidação em único passo térmico e metalização por serigrafia e
- comparação de células solares com campo retrodifusor formado com boro e com alumínio.

O capítulo dois apresenta um resumo sobre a evolução da célula solar e uma revisão sobre os mecanismos de *gettering*, especificamente *gettering* por boro. Também se resumem os principais parâmetros elétricos de caracterização de células solares e apresenta-se uma revisão de células solares com região altamente dopada formada com boro.

No capítulo três apresenta-se o procedimento experimental e discutem-se os resultados experimentais da formação da região altamente dopada p^+ com processos de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF 20. Especificamente, realiza-se a avaliação da resistência de folha e da ocorrência de *gettering* em substratos de Si-Cz tipo p e tipo n.

No quarto capítulo descreve-se o procedimento experimental e a otimização das etapas para o processo de fabricação de células solares n^+pp^+ com o campo retrodifusor formado com o dopante PBF20 e difusão e oxidação em único passo térmico. Por fim, as células solares desenvolvidas foram comparadas com dispositivos com BSF formado por alumínio.

2. A CÉLULA SOLAR

2.1. Evolução da Célula Solar

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmund Becquerel, que observou uma diferença de potencial ao expor à luz dois eletrodos de prata num eletrólito [12].

Em 1873, Smith descobriu a fotocondutividade no selênio. Em 1877, Charles Fritts construiu a primeira célula fotovoltaica em material semicondutor, ao cobrir o selênio com uma camada ultrafina de ouro. Os dispositivos de Fritts mostraram-se muito ineficientes, transformando menos de 1% da radiação solar incidente em energia elétrica [13].

Em 1914, o efeito fotovoltaico foi pela primeira vez relacionado com a existência de uma barreira de potencial elétrico. Nos anos 30, tanto a célula de selênio quanto a célula de óxido de cobre foram empregadas em dispositivos fotossensíveis (fotômetros) para uso em fotografia [14].

Um progresso na eficiência da célula solar ocorreu com o desenvolvimento da primeira célula de silício por Russel Ohl em 1941. Porém, a eficiência destes sistemas era tão reduzida que o desenvolvimento de células solares para aplicações terrestres teve que esperar por uma compreensão mais completa dos semicondutores, até a descoberta dos transistores, por Shockley, Bardeen e Brattain [15] em 1947. Os anos que se seguiram foram o início de uma intensa atividade no desenvolvimento de células solares.

Em 1954, três pesquisadores, G.L.Pearson, Daryl Chapin e Calvin Fuller, desenvolveram uma célula de silício com 6 % de eficiência de conversão [16], [17].

Com melhorias no processo de fabricação e desenvolvimento da teoria de operação do dispositivo, a eficiência chegou a 14 % em 1958 [17], [18]. Nos anos 70 ocorreram quatro importantes acontecimentos na área fotovoltaica [19]:

- Os laboratórios Comsat anunciaram o desenvolvimento da célula solar “violeta”, que maximizava a resposta na região próxima ao violeta de 300 nm a 400 nm. Isso acontecia devido à utilização da junção pn muito rasa (0,25 μm) e filme antirreflexo (AR) de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5).
- O Centro de Pesquisas Lewis da NASA apresentou a célula solar com campo retrodifusor. Essas células apresentaram melhores correntes de curto-circuito e tensão de circuito aberto.
- A International Business Machines (IBM) patenteou a célula solar de arseneto de gálio e alumínio (GaAlAs).
- A formação de micropirâmides na superfície da célula solar, permitiu alcançar eficiências de 17 %. As micropirâmides na face frontal reduzem a refletância do dispositivo, ou seja, evitam a perda de muitos fótons por reflexão.

Anos depois, foi obtida a eficiência de 19,6 % utilizando o processo de implantação iônica, como uma das alternativas à difusão térmica para a formação do emissor. No final dos anos 80, células de silício e células de arseneto de gálio foram fabricadas e apresentaram eficiência superior a 20 % [20].

Em 1993 a produção de células solares atingiu a marca de 60 MW, sendo o silício o material mais utilizado [21], [22]. Apesar das células solares de laboratório fabricadas em silício monocristalino terem atingido a eficiência de 24,7 % no final do século 20, em 1999 [21], [22], os valores médios de dispositivos industriais estavam no intervalo de 12 % a 15 % [23]. As células solares industriais geralmente são fabricadas com emissor homogêneo e metalização por serigrafia. São processos relativamente simples e de baixo custo, porém a eficiência das células solares está limitada a valores menores de 15% [23]. A maior eficiência alcançada em células de silício monocristalino, crescido pela técnica Si-FZ, de 4 cm^2 de área, é de 25 % [23]. Em substratos Si-Cz, em células de mesma área, a máxima eficiência é de 22 %. Em substratos de Si-FZ a eficiência chega a 21,5 % para uma área de 149 cm^2 . Em lâminas de Si-Cz, de 100 cm^2 , a eficiência é de 22,3 %. Em 2005, a equipe do *Fraunhofer Institut for Solar Energy Systems* anunciou uma eficiência de 20 % para

células solares processadas em substrato de silício multicristalino para uma área de 1 cm^2 [23]. O processo para a obtenção destes dispositivos é elaborado e caro e, em consequência, foram fabricadas em laboratórios de centros de pesquisa.

O desenvolvimento tecnológico e o uso de células solares e módulos fotovoltaicos não param de crescer. Os principais países produtores, curiosamente, estão situados em latitudes médias e altas. Em 2008, o maior produtor mundial de módulos fotovoltaicos era a Alemanha com 3,86 GW instalados, seguido do Japão com 1,91 GW e Estados Unidos 830 MW [5]. No ano de 2010 a produção de células solares foi de aproximadamente 27 GW e a China domina 49 % do mercado [6].

O silício, segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, tem sido o mais usado para produzir lâminas com estrutura monocristalina e multicristalina. No entanto, outros materiais tais como CdTe (telureto de cádmio), a-Si (silício na forma amorfa), CIS (cobre-índio-selênio) e silício cristalino em forma de fita e outros para fabricação de células solares dividem o restante de 14 % do mercado mundial no ano de 2010 [6].

2.2. O Campo Retrodifusor e o Emissor

Neste trabalho, a região de campo retrodifusor foi formada pela deposição do líquido dopante de boro PBF15 e PBF20, depositado na região posterior da lâmina de silício tipo p, e pela difusão em forno convencional com tubo de quartzo.

O campo retrodifusor tem como objetivo minimizar a recombinação de portadores minoritários na região posterior da célula solar. Este efeito é conseguido por meio de uma difusão de boro ou alumínio em lâminas tipo p. Em lâminas tipo n o BSF é formado pela difusão de fósforo. Desse modo, se forma um campo elétrico que repele os portadores minoritários que se aproximam da superfície posterior, impedindo que se recombinem.

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

Em células solares com estrutura n^+pp^+ , a formação de uma região p^+ altamente dopada na superfície posterior forma o campo retrodifusor. Devido ao campo elétrico criado, que possibilita que uma menor quantidade de portadores de carga minoritários se recombinem na região, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) aumentam. Este resultado depende de alguns parâmetros:

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

Para um bom contato ôhmico é requerida alta dopagem p^+ na região de contato com o metal, a qual também funciona como um BSF local. Camadas de SiO_2 são utilizadas para passivação da superfície de células solares [24], reduzindo a recombinação. Os contatos metálicos na região de BSF formada com boro são implementados com alumínio. Apesar da profundidade da junção poder ser variada facilmente, a recombinação em superfície nos contatos metálicos Al-Si é relativamente elevada, porque a concentração de alumínio na liga de Al-Si é baixa, menor que ($< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [25]. Para a difusão de boro em silício são necessárias altas temperaturas, da ordem de 1000 °C, e longos tempos para o processo de difusão a fim de conseguir concentrações em superfície e profundidade da junção elevada, como indica a Tabela 2.1 [25]. A difusão do boro tem vantagens, pois o boro é mais solúvel no silício do que o alumínio. Neste caso, a concentração em superfície do boro é mais elevada do que do alumínio e a difusão do boro resulta em junções mais uniformes.

O boro tem um coeficiente de difusão da ordem de $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ a uma temperatura de 1150 °C e sua alta solubilidade no silício permite que o mesmo seja difundido, podendo gerar uma concentração superficial maior que $10^{20} \text{ átomos}/\text{cm}^3$ [26].

A simples redução da concentração do dopante poderia solucionar o problema da recombinação em volume, porém outros parâmetros importantes afetam a escolha do melhor perfil de impurezas, tais como a recombinação em

superfície, resistência série (do emissor e da malha metálica) e o fator de sombra. Estes últimos estão diretamente relacionados [27].

Tabela 2.1. Comparação entre boro e alumínio para formação da região BSF [25].

Propriedades	Boro	Alumínio
Difusão	Altas temperaturas e tempos longos	Baixas temperaturas e tempos curtos
Profundidade de junção	Superficial	Profunda
Forma – profundidade	Uniforme	Não uniforme
Solubilidade	Alta	Baixa
Concentração em Superfície	Alta $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Baixa $< 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Recombinação	Baixa	Alta
Resistência de contato do metal-semicondutor	Baixa	Alta

Portanto, o processo de otimização do emissor consiste em encontrar o melhor perfil de dopagem considerando as características de recombinação, a resistência série e o fator de sombra da malha metálica [28].

Os emissores podem ser de três tipos distintos, isto é, o emissor pode ser homogêneo, seletivo e localizado. O primeiro tipo, que é o mais utilizado na indústria de células solares, apresenta concentração em superfície e profundidade aproximadamente constante em toda a superfície da célula solar.

O segundo tipo de emissor apresenta duas regiões distintas: uma fina e pouco dopada nas regiões iluminadas e outra mais profunda e com maior concentração em superfície sob as trilhas metálicas. O terceiro apresenta a difusão do dopante somente embaixo dos contatos metálicos e todo o resto da lâmina está passivado com SiO_2 . Com este último podem ser obtidas altas tensões de circuito aberto, visto que a recombinação na superfície é reduzida. Porém, as superfícies não ou pouco dopadas e passivadas com SiO_2 são vulneráveis à radiação ultravioleta e se degradam com o tempo, acarretando em um aumento da recombinação em superfície [28].

2.3. Mecanismos de *Gettering*

Geralmente a degradação de um dispositivo dá-se pela ação de defeitos (discordâncias, falhas de empilhamento e precipitados) ou de impurezas. Os metais têm grande mobilidade, e, por exemplo, um átomo de cobre pode se difundir ao longo de 600 μm em um minuto a 900 °C e um átomo de ferro levam 30 minutos a 1000 °C para se deslocar 3000 μm . Essas impurezas têm grande probabilidade de serem capturadas nos defeitos [29].

Entretanto, em alguns casos, onde o espaçamento interatômico é grande, ou seja, onde os átomos não estão tão densamente empacotados, um interstício pode ser ocupado por um átomo da própria rede cristalina. Os exemplos mais comuns de átomos intersticiais encontrados em ligas metálicas são o hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio e, como no caso anterior, podem ter sido introduzidos propositalmente ou não.

A presença de defeitos pode prejudicar o funcionamento do dispositivo. Para diminuir a influência das impurezas indesejáveis e dos defeitos pode-se atuar de duas formas [30]:

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

Para melhorar a qualidade do substrato durante o processamento da célula solar ou em etapas específicas pode-se utilizar o *gettering*, que pode ser extrínseco, intrínseco e químico.

O *gettering* é extrínseco quando envolve meios externos, tais como tratamento a alta temperatura ou difusão de dopantes. O *gettering* é intrínseco quando se utilizam defeitos já existentes na própria rede cristalina. O mecanismo de *gettering* extrínseco é mais utilizado em células solares, pois há captura e desativação das impurezas.

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

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

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

O *gettering* extrínseco é realizado por meio de três etapas:

- I. As impurezas a serem capturadas por meio do *gettering*, devem ser primeiramente liberadas dos locais onde elas estão aprisionadas;
- II. Em seguida essas impurezas devem migrar para uma região do substrato onde ficam inativas;
- III. Devem ser capturadas nessa região.

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

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

O dano mecânico gera tensões na parte posterior da lâmina. Durante os tratamentos subsequentes são criadas discordâncias para diminuir as tensões existentes. As discordâncias servem de locais de *gettering* e aprisionam as impurezas. Os problemas que surgem ao usá-lo são o aumento da fragilidade da

amostra, a dificuldade na sua reprodução e a deposição de pó, tanto de silício como de abrasivo, que ocorre sobre a outra face da lâmina.

Os dois mecanismos mais usados para explicar o *gettering* extrínseco são [30]:

- a) O *gettering* induzido por precipitação ou relaxação de impurezas contaminantes: este tipo de *gettering* ocorre quando as impurezas induzidas intencionalmente precipitam em defeitos cristalinos. Esta precipitação ou relaxamento ocorre durante o resfriamento do processo da lâmina, após ser submetida a altas temperaturas.
- b) O *gettering* induzido por segregação: durante o processo de difusão do dopante pode ocorrer uma redistribuição de impurezas contaminantes do volume da amostra em direção à região altamente dopada, devido a maior solubilidade da impureza na região altamente dopada. Não são necessárias condições de supersaturação do dopante, pois a eficiência do *gettering* depende da relação da solubilidade da impureza entre as duas regiões, isto é, do coeficiente de segregação. A eficiência do *gettering* está relacionada à fração de impurezas contaminantes que se consegue eliminar. Este tipo de mecanismo não tem a necessidade de criar defeitos. Porém, durante o resfriamento as impurezas podem precipitar. O exemplo típico de *gettering* induzido por segregação é produzido pela difusão de fósforo e de alumínio [30].

Das diversas técnicas usadas para obter mecanismos de *gettering*, as difusões de impurezas doadoras e aceitadoras são as mais usadas na fabricação de células solares, com a vantagem de realizar ao mesmo tempo a captura de impurezas e produzir as regiões dopadas.

A difusão de fósforo na parte frontal da lâmina serve para capturar impurezas indesejadas com as quais o fósforo tem afinidade química. Os processos de *gettering* acontecem, porque a difusão de fósforo é acompanhada da geração de complexos fósforo vacância que capturam os átomos de impurezas, como por exemplo, de ouro, de alta mobilidade no silício. Uma vez capturados, os átomos de impureza têm uma energia de interação eletrostática muito alta, não podendo ser liberados mediante os tratamentos térmicos subsequentes [31]. Uma camada de silício policristalino também serve para fazer *gettering* porque os contornos de grão em silício multicristalino e o grande grau de desordem do material policristalino

funcionam como impurezas móveis. Porém, este tipo de procedimento não retém as impurezas em tratamentos acima de 1150 °C em ambientes oxidantes. Durante esse tratamento o número de contornos de grãos diminui e a desordem também diminui à medida que os grãos crescem. Uma parte do silício policristalino é consumida na formação de SiO₂ na superfície [31].

2.4. Mecanismo de *Gettering* por Boro

Os dopantes utilizados para a formação da região p⁺, geralmente na região posterior de BSF da célula solar, são alumínio e boro. O alumínio como dopante é geralmente depositado por evaporação em vácuo ou serigrafia e processado termicamente. Durante a difusão forma-se a liga Al-Si em baixas temperaturas. A difusão em único passo térmico do fósforo para formar o emissor n⁺ e de Al para produzir a região de BSF é possível de se obter e pode resultar em uma melhora do tempo de vida dos portadores minoritários, devido aos mecanismos de *gettering* [32].

Na Tabela 2.2 são comparados os resultados do *gettering* por meio da difusão de fósforo e alumínio individualmente e simultaneamente, avaliando o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (L). Este parâmetro está relacionado com o tempo de vida dos portadores minoritários. As lâminas de silício empregadas na análise foram obtidas pela técnica de crescimento *Czochralski* [33].

Tabela 2.2. Comprimento de difusão (L) de portadores minoritários em Si-Cz após *gettering* por alumínio, por fósforo e *co-gettering* por alumínio e fósforo [33].

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

Observa-se que no processo formado pela difusão simultânea de fósforo e alumínio o L é aproximadamente o dobro que o obtido no processo de *gettering* por

alumínio, enquanto que o resultado obtido pela difusão de fósforo é um pouco menor que o obtido por alumínio.

O efeito do *gettering* por boro foi observado por Myers e colaboradores [34]. Os autores mostraram que Fe, Co, Cu e Au em silício são extraídos na forma de precipitados de borosilicatos (B-Si). Os precipitados de borosilicato são formados pela deposição superficial supersaturada de boro seguida de processamento térmico. Os precipitados de B-Si formam, em temperaturas menores que 1100 °C, composições similares a B₃Si na estrutura cristalina. Evidências indicam que os átomos de impurezas entram na fase B-Si [35]. A espectrometria de massa, por meio dos íons secundários demonstra que átomos de Fe, Co, Cu e Au são segregados do Si para a camada B-Si [36]. A segregação de impurezas é o mecanismo de *gettering* por boro e é similar ao *gettering* por Al. É formada uma camada B-Si para onde segregam as impurezas presentes no silício. A grande diferença está na eficiência. Apesar de ser muito usado na confecção de dispositivos semicondutores para formar a junção pn, o boro praticamente não realiza *gettering* [35].

Outro parâmetro relevante atribuído à região p⁺ foi à demonstração da contaminação nas lâminas de silício por átomos de ferro, provenientes da solução para a deposição do líquido dopante contendo o boro [36]. Este fato foi verificado para lâminas do tipo p. No entanto, material do tipo n é geralmente menos afetado por essas impurezas e defeitos do que o material do tipo p, mantendo elevado o tempo de vida dos minoritários.

2.5. Parâmetros Elétricos da Célula Solar

A radiação solar incidente em uma célula fotovoltaica provoca o aparecimento de uma fotocorrente, que é diretamente proporcional a essa radiação, sendo aproximadamente igual à corrente de curto-circuito da célula (I_{sc}). O aumento da temperatura também faz com que a banda proibida de energia do material semicondutor diminua, resultando em um acréscimo da fotocorrente gerada, de aproximadamente 0,1 %/°C. Entretanto, a tensão de circuito aberto (V_{oc}), decresce a uma taxa de 0,3 %/°C, resultando na diminuição da potência gerada em 1 % a cada

2,7 °C de elevação da temperatura [37]. Portanto, a potência fornecida pela célula depende da radiação solar e da temperatura, necessitando de condições padrões, para que diferentes células possam ser comparadas entre si. O espectro padrão AM1,5G está "normalizado" para a irradiância de 1000 W/m² e a temperatura da célula solar deve ser mantida em 25 °C durante a medição da curva da corrente elétrica gerada pela célula solar em função da tensão elétrica aplicada (I-V). Com base na curva característica corrente elétrica x tensão, pode-se comentar que [37]:

- No ponto de máxima potência (P_{max}), a corrente elétrica e a tensão elétrica são representados por I_{mp} e V_{mp} , respectivamente.

- O fator de forma (FF) é definido como a razão entre a potência elétrica P_{max} e o produto tensão de circuito aberto V_{oc} vezes a corrente de curto-circuito I_{sc} . Valores usuais para células solares ficam entre 70 % e 80 %. Portanto o FF é expresso por:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.1)$$

A eficiência é dada pela relação entre a potência elétrica e a potência total da radiação solar incidente (P_{inc}). Conforme, mencionado anteriormente, células solares de silício normalmente encontradas no mercado alcançam a eficiência entre 13 % a 15 %. A eficiência máxima de células industriais em Si-Cz, tipo p é de aproximadamente de 17 %. A Equação 2.2 permite o cálculo da eficiência de uma célula solar:

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} \quad (2.2)$$

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

$$\eta = \frac{FF \cdot V_o \cdot I_s}{P_{in}} \quad (2.3)$$

Quando à radiação solar incide sobre a célula solar são produzidas uma diferença de potencial e uma corrente elétrica, tornando assim a célula, um

dispositivo de produção de energia elétrica. A característica corrente-tensão de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro associado com a corrente gerada pela radiação solar:

$$I = I_L - I_0 \cdot \left(\exp \frac{e \cdot V}{n \cdot k \cdot T} - 1 \right) \quad (2.4)$$

onde I representa a corrente elétrica de injeção que atravessa a junção, I_0 é a corrente de saturação, e a carga do elétron, V a tensão, k é a constante de Boltzmann, n o fator de idealidade (geralmente de 1 a 2) e T é a temperatura em kelvin. A curva de densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (J-V) de uma célula solar está representada na Figura 2.1.

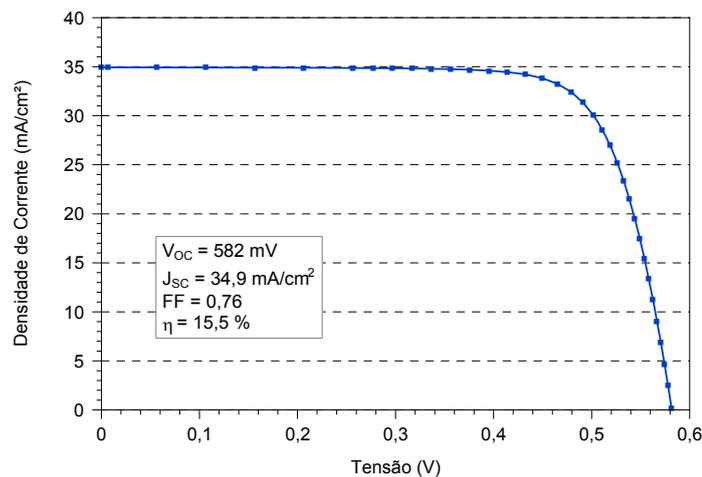


Figura 2.1. Curva característica da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (J-V) de uma célula solar fabricada em escala piloto no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS.

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

Portanto, se forem consideradas as resistências em série e em paralelo, a

Equação 2.4 torna-se [38]:

$$I = I_1 - I_0 \cdot \exp\left[\frac{e(V + I \cdot R_s)}{nkT} - 1\right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_p} \quad (2.5)$$

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

A corrente elétrica gerada por uma célula solar varia linearmente com a intensidade da radiação solar que incide sobre ela. A tensão de circuito aberto varia logaritmicamente com a radiação solar. Assim, a concentração de energia solar sobre uma célula tem por objetivo aumentar a energia elétrica produzida por área de célula. Uma forma de alcançar este objetivo é o uso de células solares bifaciais associadas a sistemas ópticos para concentração de radiação solar [25].

As células solares convencionais são projetadas para receber energia solar somente em uma das faces, na qual existe uma fina malha metálica. Com pequenas modificações no projeto da célula solar e incluindo uma malha metálica otimizada na face posterior, pode-se obter um dispositivo que produz energia elétrica nas duas faces.

2.6. Células Solares com Região Altamente Dopada com Boro

Uma grande parte das células solares comerciais de alta eficiência é fabricada em Si-Cz base p. Porém, as condições de processamento para células solares em Si base n estão sendo pesquisadas, por causa do aumento do interesse neste substrato [12]. Neste tipo de substrato, o emissor p⁺ geralmente é formado pela difusão de boro e a região do campo retrodifusor n⁺ com a difusão de fósforo.

Em substratos de silício base p, para formar a região de BSF com boro, pode-se utilizar diferentes dopantes. O dopante mais usado é o BBr₃, com difusão de boro em forno com tubo de quartzo convencional. Outro tipo de dopante que vem sendo utilizado são líquidos com boro, os quais são depositados sobre a lâmina e após a secagem a difusão é geralmente realizada em forno de aquecimento rápido, como

os fornos de esteira. Também a difusão com este tipo de dopante pode ser realizada em forno com tubo de quartzo.

O BBr_3 reage com O_2 para formar óxido bórico na superfície do silício e o óxido crescido sobre a superfície do silício pode adequadamente proteger a superfície com a difusão do oxigênio em altas temperaturas, favorecendo a redução da concentração de B_2O_3 , onde, ao mesmo tempo, ocorre uma redistribuição de átomos de boro, e como o boro é menos solúvel que o silício, ocasiona a descontinuidade na concentração de boro no SiO_2 .

A Figura 2.2 mostra o sistema da formação em camadas da concentração de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir da superfície. Para a temperatura de interesse para esta tese, que correspondente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o sistema do complexo $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pode estar tanto na fase sólida ou na fase líquida, dependendo da concentração B_2O_3 . Para a fase líquida, a concentração de B_2O_3 tem uma alta difusividade de aproximadamente $10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$, enquanto que na fase sólida, tem uma menor difusividade em torno de $10^{-17}\text{ cm}^2/\text{s}$. [39].

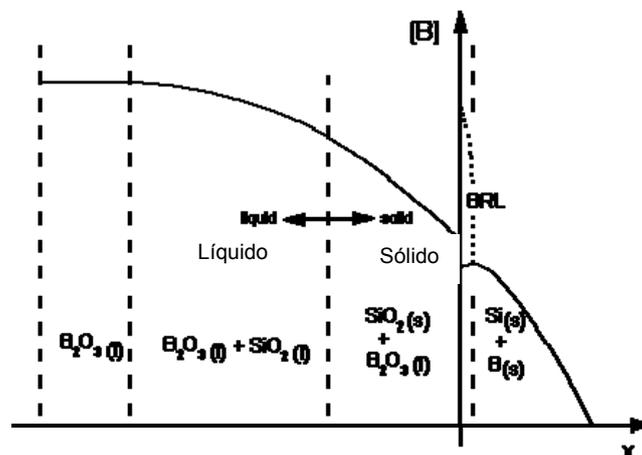


Figura 2.2. Sistema da formação em camadas com a concentração de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir da superfície [39].

Nos últimos anos, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de tecnologias de fabricação de células solares em lâminas de silício monocristalino tipo p e n, indicam que o substrato do tipo n dopado com fósforo pode ser mais estável à degradação com a exposição a radiação solar que o do tipo p, dopado com boro. Estudos realizados apresentaram resultados experimentais demonstrando maior

eficiência das células solares processadas em base n [40], [41], [42]. Neste tipo de dispositivo o emissor frontal é formado por boro

Fischer e Pschunder [43] realizaram uma análise da degradação de células solares processados em Si-Cz sob iluminação. A Figura 2.3 mostra a evolução da potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) medida em (mW), da corrente de curto-circuito (mA) e da tensão de circuito aberto (mV) de células solares.

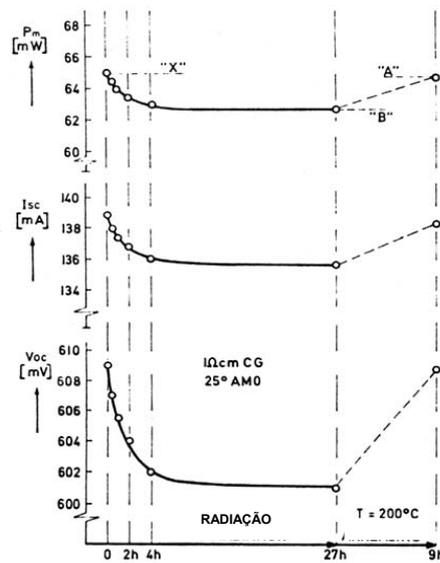


Figura 2.3. Degradação de células solares fabricadas em Cz-Si tipo p sob exposição a radiação solar e recuperação da degradação por tratamento térmico [43].

Os parâmetros iniciais apresentados foram medidos imediatamente após a fabricação das células solares e depois de apenas um período curto de exposição à radiação solar. Concluíram que nas três células os parâmetros elétricos degradam até atingir um nível denominado estado B. Curiosamente, verificaram que a eficiência da célula pode ser completamente recuperada por um tratamento térmico de recozimento a uma temperatura baixa, de 200 °C, denominado estado A.

Bourgoin et al [44], propuseram uma possível configuração atômica de complexos de boro-oxigênio em que os átomos de boro são cercados por três átomos de oxigênio. Também sugeriram um novo mecanismo de degradação em que elétrons aprisionados induzem uma distorção, deslocando um dos níveis de energia do defeito para o meio do silício. A Figura 2.4 apresenta a configuração do

complexo boro-oxigênio proposto por Bourgoïn et al. O tempo de vida dos portadores minoritários pode ser influenciado pela vazão de oxigênio usada durante o processo de difusão do boro [44]. Usar o oxigênio durante a etapa em altas temperaturas no processo de difusão de boro conduz à degradação do tempo de vida dos portadores minoritários.

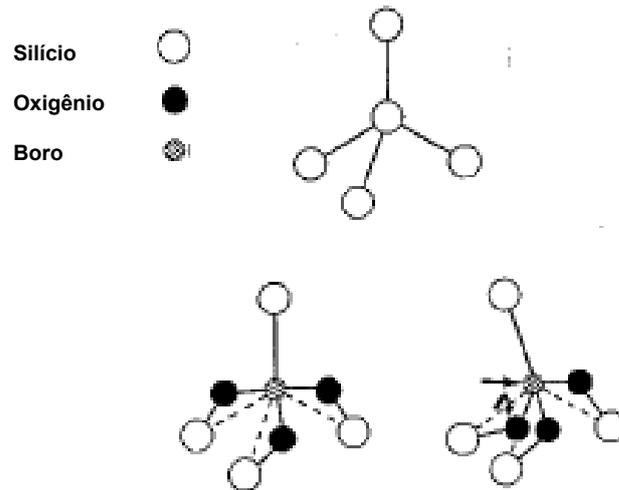


Figura 2.4. Configuração do complexo de boro-oxigênio [44].

Há um crescente interesse no silício cristalino tipo n para o mercado de células solares, pois o silício tipo n possui uma maior tolerância a impurezas como ferro e oxigênio em comparação com o silício do tipo p [45]. Conseqüentemente, o silício tipo n pode apresentar maior comprimento de difusão dos portadores minoritários e paralelamente pode evitar a degradação, por não possuir complexos boro-oxigênio, comparado ao material tipo p de mesma qualidade.

Em nível industrial estas características de células fabricadas em base n são exploradas por algumas indústrias, tais como SunPower e Sanyo. Estas indústrias produziram a célula de contato posterior localizado de alta eficiência e a célula HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*) em substratos de silício tipo n. Ambas as estruturas têm apresentado eficiência acima de 21 %. Estas também são as mais altas eficiências comercialmente viáveis de células de silício para aplicação terrestre [45].

Foram apresentados estudos [11] com a deposição de líquido dopante com boro por *spin-on*, utilizando lâminas de silício crescido pela técnica da fusão zonal flutuante de tipo n, com resistividade que varia de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 5 $\Omega\cdot\text{cm}$, espessura de aproximadamente de 250 μm e área de 148 cm^2 . As células apresentaram as seguintes características elétricas: $J_{\text{sc}} = 34,3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 600 \text{ mV}$, $\eta = 16 \%$ e um FF de aproximadamente 77 % foi obtido com metalização por pastas de serigrafia de Ag e Al/Ag. Na Tabela 2.3 apresentam-se os resultados com diferentes materiais para passivação da face com o emissor. A passivação com óxido e nitreto de silício possibilita a fabricação de células solares com melhores valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

Tabela 2.3. Características elétricas de células solares com diferentes tipos de passivação processadas em (Si-FZ) do tipo n, área 148,6 cm^2 e espessura 250 μm [12].

Superfície frontal		J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η %
$\text{SiO}_2 / \text{SiNx:H}$	Média	33,7	598	77,5	15,6
	Melhor	34,3	600	77,4	15,9
SiNx:H	Média	31,5	598	77,6	14,6
	Melhor	32,2	600	77,6	15,0

Também foram publicados os resultados de células solares de silício tipo n com emissor de boro na face frontal com eficiência superior a 17 % utilizando a técnica industrial de metalização por serigrafia (*screen printing*) [46]. Para este tipo de célula solar, a passivação da região p^+ é uma das questões centrais a ser tratada para um bom desempenho das células solares em substrato tipo n com emissor formado com boro [46].

O emissor na parte frontal das células solares foi formado com o dopante BBr_3 com difusão em forno convencional. Na parte posterior foi formado um fino BSF de fósforo. O processo foi otimizado e analisado para temperaturas moderadas levando as células solares a alcançar eficiências de 14,7 % em (Si-mc), 15,9 % em Si-FZ e 17,1 % em Si-CZ [46], [47]. Utilizaram substratos do tipo n, pois contêm menos impurezas como ferro ou oxigênio comparado ao tipo p. Os autores analisaram também a influência da passivação da superfície com boro. A difusão do emissor de boro foi realizada a uma temperatura de aproximadamente 930 $^\circ\text{C}$. Estes resultados podem ser comparados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros elétricos de células solares de 144 cm² de área processadas em substrato tipo n, com emissor formado com boro em lâminas de silício CZ, FZ e multicristalino e metalização por serigrafia [47].

Lâminas	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η %
Si-Cz	36,3	620	76	17
Si-FZ	36,1	605	73	16
Si-mc	32,8	602	74	15

Segundo publicações [12], [27], [48], a tensão de circuito aberto destas células parece estar limitada por recombinações ocorridas no emissor devido à contaminação de ferro durante o passo da difusão do dopante depositado pela técnica de *spin-on*. Também observaram que uma camada de SiO₂ crescido termicamente melhora o emissor p⁺ em relação a formação de uma camada de SiN_x.

No intuito de investigar o efeito da passivação em emissores formados com boro [49], pesquisas foram realizadas utilizando lâminas de Si-Fz, tipo n, processadas em diferentes temperaturas, com espessuras da camada do SiO₂ entre 10 nm e 105 nm. Os parâmetros da caracterização elétrica são resumidos na Tabela 2.5. As células solares passivadas por SiO₂/SiN_x apresentaram a eficiência de 20,4 % e as células solares passivadas por SiO₂ de 105 nm de espessura atingiram eficiência de 19,5 % com metalização por pastas de serigrafia de Ag e Al/Ag.

Tabela 2.5. Resultados das células solares passivadas por SiO₂ e SiO₂ / SiN_x processadas em Si-Fz [49].

Tipo de passivação	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Eficiência (%)
SiO ₂ /SiN _x	638,1	39,7	0,8	20,4
SiO ₂ de espessura 105 nm	638,5	38	0,8	19,5

R. Meyer e colaboradores [48] realizaram um estudo experimental otimizando o processo de fabricação de células solares baseado na difusão de boro e filme antirreflexo de nitreto de silício em baixa temperatura, próxima de 500 °C e uma difusão de fósforo. Os principais inconvenientes encontrados foram superados:

- segregação do boro no silício devido ao crescimento térmico do dióxido de silício e
- degradação do tempo de vida em volume devido às discordâncias presentes na camada com boro.

O tempo de vida dos portadores de minoritários em substrato de Si-FZ do tipo n foi de 1000 μs com a deposição de boro realizada em um sistema de forno convencional, utilizando o dopante BBr_3 como fonte. Foi utilizado nitreto de silício para proteger a face da lâmina com o boro durante a difusão fósforo para formação do emissor. Com a variação da temperatura de 900 °C até 1050 °C, a resistência de folha sofre uma variação de 100 Ω/\square a 15 Ω/\square , conforme apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Resistência de folha (R_{\square}) para diferentes temperaturas de difusão do boro em lâminas de Si-Fz, tipo p e n [48].

Temperatura (°C)	900	940	1000	1050
R (Ω/\square)	100	50	25	15

Foi realizada a comparação dos resultados de células solares em Si do tipo p assim como tipo n em substrato de Si-FZ. As eficiências de 21,6 % e de 20,4 % foram obtidas para lâminas do tipo p e para tipo n, respectivamente [47], [48].

Os autores mediram a resistência de folha obtendo um valor de 20 Ω/\square com SiN_x e após a difusão fósforo em alta temperatura durante uma hora, foi verificada apenas uma pequena alteração da resistência de folha média, que aumentou para 22 Ω/\square . Verificaram que as melhores células solares foram obtidas com difusão de boro a uma temperatura de 1000 °C para formar emissor em silício tipo n [49].

3. FORMAÇÃO DA REGIÃO P⁺ COM BORO PARA PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

3.1. Procedimentos Experimentais

O objetivo desta etapa é avaliar e comparar a formação da região p⁺ e de *gettering* pela deposição de líquido dopante com boro em lâminas de Si-Cz do tipo p e do tipo n e posterior difusão em forno convencional de tubo de quartzo. Para isso, foi medida a resistência de folha para analisar a formação da região altamente dopada e o tempo de vida dos portadores minoritários para avaliar a ocorrência de *gettering*. Esta técnica é recente e foram encontradas poucas publicações científicas [50], [51], [10]. Portanto, foi necessário avaliar experimentalmente o processo de difusão de boro em forno convencional, a partir de líquidos dopantes, PBF20 e PBF15, depositados pela técnica de *spin-on*, analisando também a ocorrência de *gettering* por boro. Somente após esta etapa, foi desenvolvido o processo de fabricação de células n⁺pp⁺, com campo retrodifusor formado por boro. A análise de ocorrência de *gettering* durante a formação da região de BSF é importante, pois o aumento da eficiência devido a formação do campo retrodifusor pode ser limitado pela redução do tempo de vida dos portadores minoritários.

Foram usadas lâminas de silício Czochralski, tipo p e tipo n, com orientação <100>, diâmetro de (100 ± 0,5) mm, espessura (200 ± 30) µm e resistividade de base de 1 Ω.cm a 20 Ω.cm para ambos os tipos de lâminas. As amostras foram texturadas pelo método padrão do NT-Solar.

Após a texturação das superfícies, as amostras foram submetidas a uma limpeza química, usando o processo padrão RCA, seguida de um ataque em CP4. Posteriormente foi realizada a medição do tempo de vida dos portadores minoritários

inicial. A seguir, foram depositados nas amostras, pela técnica denominada de *spin-on*, os dopantes *Polyboron Film* PBF20 e PBF15 para posterior difusão do dopante em forno convencional. No processo de difusão em forno convencional a temperatura foi de 900 °C e 1000 °C. Para cada temperatura, foram processados conjuntos de amostras com tempo de difusão variando de 10 a 60 minutos.

Cada amostra, após a difusão, foi caracterizada por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários e da resistência de folha. Para a medição do tempo de vida, as amostras foram submetidas ao ataque químico CP4, com o objetivo de retirar a região altamente dopada com boro. A partir das medições, os valores médios e o desvio padrão foram calculados.

3.1.1. Ataques e Limpezas Químicas

A redução da reflexão na superfície de uma célula solar pode ser obtida de duas maneiras. Por um lado, pela deposição de filmes finos e por outro lado pelo uso de um ataque químico anisotrópico, denominado de *texturação** da superfície. Ambos métodos permitem que a maior parte da irradiância solar incidente penetre na lâmina de silício.

Este ataque químico tem como objetivo eliminar alguns micrômetros da superfície do material, danificado pelo processo de corte das lâminas e principalmente formar na superfície as micropirâmides para redução da reflexão. A radiação solar refletida nas faces das pirâmides incide novamente nas outras faces e assim sucessivamente. A refletância de uma superfície texturada é igual ao quadrado da refletância de uma superfície polida [52]. A solução é composta de água de deionizada, KOH e álcool isopropílico. A temperatura e o tempo da solução foram controlados.

A *texturação* das superfícies das lâminas de silício é obtida por meio de um ataque químico preferencial, baseado em solução com hidróxido de potássio. As amostras de silício devem ter orientação <100>, pois o ataque é mais rápido sobre os planos (100) que sobre os planos (111). Estes últimos ficam descobertos e a interseção dos mesmos origina pirâmides de base quadrada [53], [54]. A refletância

*Texturar: é fazer com que o próprio objeto passe a ter uma textura, ele próprio, como que de dentro para fora, intrinsecamente (Dicionário do Porto).

*Texturizar: significa aplicar uma textura a um objeto; a textura não é propriedade em si do objeto ou da superfície em causa, é algo posterior a sua criação (Dicionário Michaëlis).

média aritmética da superfície de lâminas de Si obtida por meio do processo padrão desenvolvido no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar é de 11 % a 12 % [54] em lâminas de Si-Cz. A Figura 3.1 apresenta a superfície de uma lâmina de Si texturada.

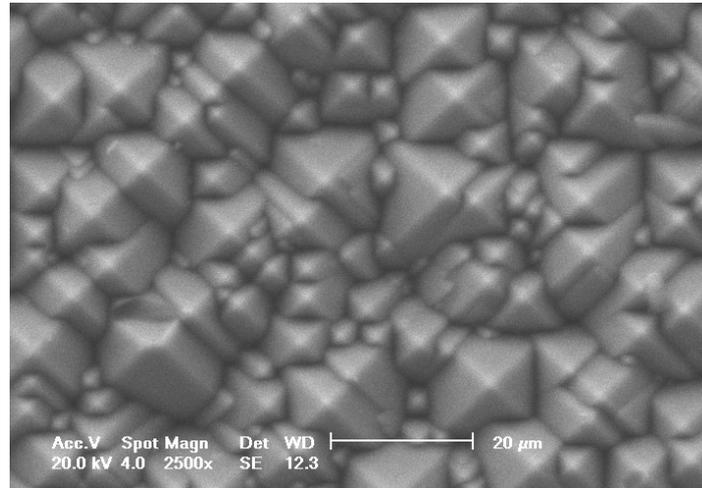


Figura 3.1. Superfície de uma lâmina de Si-Cz após a texturação.

Após a texturação, para o processamento das lâminas de Si foi necessário realizar uma limpeza química superficial. Há mais ou menos 30 anos foi empregada na indústria microeletrônica à limpeza idealizada na empresa RCA, baseada em água oxigenada. A limpeza química RCA-1 [55] é um procedimento de remoção de resíduos orgânicos e películas das lâminas de silício em uma solução de H_2O_2 , NH_4OH e H_2O .

A solução química RCA-1 é constituída de cinco partes de água deionizada (H_2O), uma parte de hidróxido de amônia (NH_4OH) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As amostras são inseridas na solução a uma temperatura em torno de 80 °C e submergidas por um tempo de 10 minutos. A seguir as lâminas foram lavadas com água deionizada para garantir que nenhum resíduo fique depositado sobre a superfície. A Figura 3.2 ilustra a capela de limpeza química.

A limpeza química RCA-2 [57], também desenvolvida nos laboratórios RCA juntamente com a RCA-1, é um procedimento de remoção de íons metálicos das lâminas de silício. A solução química para a limpeza RCA-2 é de cinco partes de

água deionizada (H_2O), uma parte de ácido clorídrico (HCl) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a temperatura de processamento é de aproximadamente $80^\circ C$.



Figura 3.2. Capela de limpeza química RCA1, RCA2 e ataque químico CP4 realizados nas superfícies das lâminas de silício.

O ataque químico CP4 é uma solução de ácido nítrico, ácido acético e ácido fluorídrico, que tem por finalidade uma remoção agressiva das camadas atômicas do substrato. Em lâminas com a região altamente dopada formada, a solução química CP4 ataca esta região. Regiões altamente dopadas com fósforo são mais facilmente atacadas que as formadas com boro. Em lâminas de Si sem difusão prévia de dopantes, o ataque CP4 resulta em superfícies com menor concentração de impurezas indesejadas, diminuindo a probabilidade de que ocorra difusão destas impurezas nas lâminas nos passos de alta temperatura.

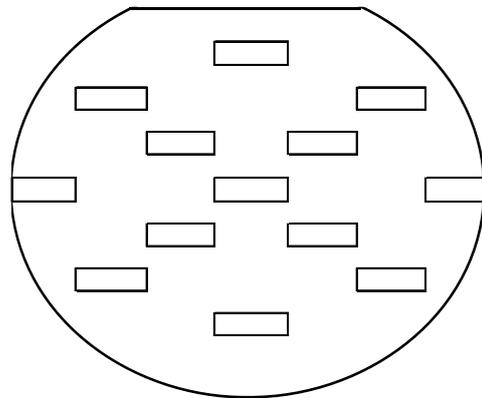
A intenção é criar um óxido e removê-lo, extraíndo camadas da lâmina. A solução padrão é constituída de 7,7:3,6:1 de HNO_3 , CH_3COOH e HF , respectivamente. O primeiro ataque foi realizado pelo tempo de 20 segundos a temperatura ambiente. Posteriormente ao ataque, a lâmina foi lavada com água deionizada. Após o ataque químico CP4, foi realizada a medição do tempo de vida inicial dos portadores minoritários, para caracterizar a amostra. Para extrair a junção pn em lâminas do tipo n ou o campo retrodifusor em lâminas tipo p também foi utilizado o ataque CP4 durante 10 minutos.

3.1.2. Medição da Resistência de Folha e do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários

A resistência de folha foi medida após a difusão do boro e ataque do borosilicato formado durante a difusão em HF 40 %. A resistência de folha da região p^+ foi medida com o equipamento denominado de quatro pontas, mostrado na Figura 3.3-a, juntamente com a máscara sobreposta para definir as regiões de medição mostrada na Figura 3.3-b.



(a)



(b)

Figura 3.3. (a) Equipamento denominado de “quatro pontas” utilizado para medição da resistência de folha e (b) máscara sobreposta para definir as regiões de medição.

Esta máscara foi desenhada e projetada pela equipe do NT-Solar e possibilita a medição da resistência de folha em 13 regiões. Portanto, para cada lâmina, a resistência de folha é a média de 13 valores. Esta distribuição de medições permite avaliar a uniformidade da difusão. O tempo de vida dos portadores minoritários (τ) em um material semicondutor é o tempo médio que os portadores de carga podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários é a distância média que um portador pode se deslocar desde sua geração até sua recombinação e é determinado a partir do tempo de vida. Na técnica PCD (técnica de decaimento da fotocondutância) uma lâmpada estroboscópica é utilizada para disparar a irradiância incidente na lâmina e mede-se o aumento da tensão elétrica em um circuito de radiofrequência.

Na técnica QSSPC (técnica do estado quase permanente da fotocondutância) um disparo mais lento da ordem de mili segundos é utilizado e registra-se o aumento na tensão elétrica enquanto a lâmpada ainda encontra-se ligada. Em ambas as técnicas, o tempo de vida efetivo iguala-se ao tempo de vida da base da amostra se a junção for removida e se a superfície for totalmente passivada.

Para medição do tempo de vida dos portadores minoritários foi utilizado o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting. Este parâmetro foi medido pela técnica PCD. Figura 3.4-a ilustra o equipamento utilizado e a Figura 3.4-b representa o esquema do equipamento de medida do tempo de vida dos portadores minoritários. Existem vários métodos de passivação das superfícies da lâmina a ser medida, tais como crescimento de óxido ou imersão em líquidos. O método utilizado foi à imersão da lâmina em um líquido passivador como HF (48 %). Desde que se passive a superfície mediante a imersão da amostra em HF, a velocidade de recombinação na superfície é menor que 0,25 cm/s. Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência. Então, irradia-se a lâmina com radiação pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial medida em um osciloscópio. Ao retirar a irradiância, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombinam na amostra. A Figura 3.4-b mostra o esquema do equipamento de medida do tempo de vida.

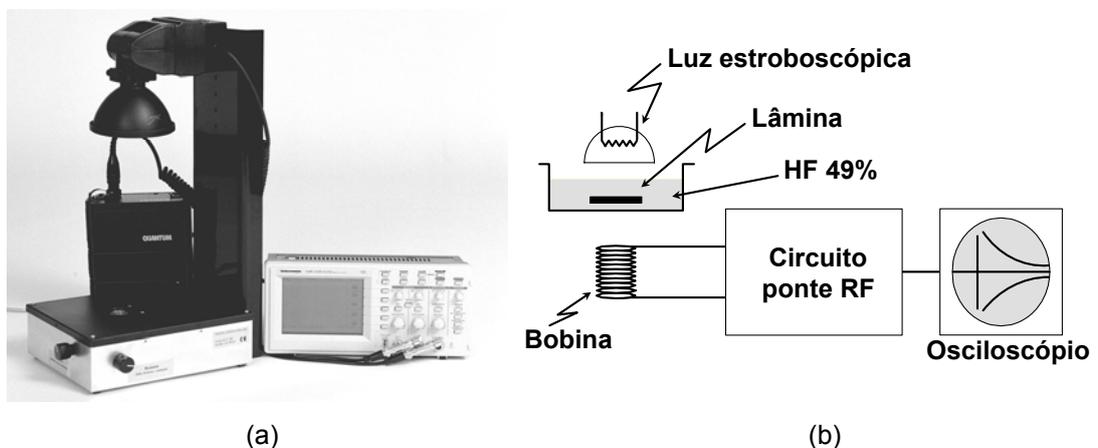


Figura 3.4. (a) Equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários e (b) esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade.

A Figura 3.5 apresenta as curvas de irradiância em sóis e do decaimento da condutividade, com tempo de disparo da ordem de 2 ms (milissegundos). Cabe comentar que um sol corresponde a irradiância solar de 1000 W/m^2 . A curva de decaimento da fotocondutividade é obtida pela soma de uma série de curvas e modos exponenciais com distintos tempos de relaxação. Passado um intervalo de tempo, os modos diferentes de zero se extinguem e a curva apresenta um caráter exponencial.

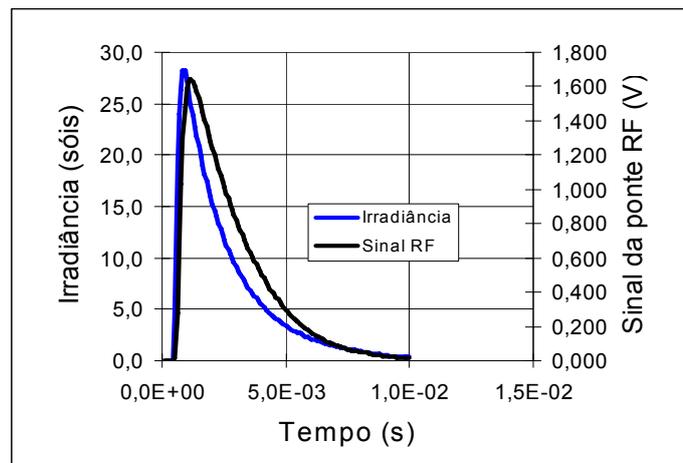


Figura 3.5. Curva obtida com o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting, para medir o tempo de vida dos portadores minoritários.

3.1.3. Deposição e Difusão de Dopantes

Geralmente para formar a região p^+ com difusão de boro é empregado o dopante BBr_3 e são necessários processos de oxidação para proteger uma face da lâmina da difusão de boro. Neste caso, a difusão de boro é executada em um sistema de tubo de quartzo usando o líquido BBr_3 como fonte, pela passagem do gás portador, que geralmente é o nitrogênio. Uma vez aplicado, este fluxo é mantido constante, em quanto que os outros fluxos, de oxigênio e de nitrogênio podem ser variados.

O processo de otimização das regiões altamente dopadas (emissor ou campo retrodifusor) consiste em encontrar o melhor valor da resistência de folha para fabricação de células solares com metalização por serigrafia e o melhor *gettering*. O *gettering* é avaliado a partir da medição do tempo de vida dos portadores

minoritários.

A resistência de folha está associada ao perfil de dopagem, que é caracterizado pela concentração em superfície e pela profundidade de junção. Resultados de simulações de células solares n^+pp^+ com campo retrodifusor formado por boro, demonstraram que a resistência de folha da região de BSF deve estar no intervalo de $8 \Omega/\square$ a $20 \Omega/\square$ [56]. Se for formado o emissor frontal com boro em lâminas de Si tipo n, a resistência de folha deve ser de $55 \Omega/\square$ a $100 \Omega/\square$ [57]. Nestas simulações foi considerada a largura das trilhas da malha de metalização formada por serigrafia de $100 \mu\text{m}$ e tempo de vida dos portadores minoritários de $300 \mu\text{s}$.

A recombinação dos portadores minoritários em superfície e em volume é um dos fatores relevantes no funcionamento da célula solar. Uma das principais fontes de recombinação é o emissor, que se constitui de elevada dopagem, formando a junção pn. Nas regiões altamente dopadas, a recombinação Auger assume papel limitador. À primeira vista, a simples redução na concentração de dopantes em superfície poderia solucionar o problema da alta recombinação, porém isto acarreta na variação de outros parâmetros, tais como a resistência de contato, que podem comprometer o funcionamento da célula solar [58].

A difusão de boro para formar a região p^+ , BSF ou emissor, foi produzida em forno convencional com tubo de quartzo [58]. Para depositar o filme sobre a lâmina de silício, foi utilizada a técnica de *spin-on*, utilizando o equipamento denominado *spinner*, ilustrado na Figura 3.6. O *spinner* utilizado neste trabalho é da marca Laurell, modelo WS-400A-NPP-LITE, que permite o processamento de lâminas de até 150 mm de diâmetro.

As vantagens de utilização do dopante líquido *Polyboron Film* PBF20 e PBF15 são:

- o dopante é usado na indústria de dispositivos eletrônicos, para formar a região p^+ com boro;
- fácil aplicação e controle da dopagem, isto é, da profundidade da junção e

- concentração do dopante na superfície;
- é uma técnica de difusão que pode ser considerada de baixo custo.



Figura 3.6. “Spinner” utilizado para a deposição dos dopantes líquidos com boro.

A maioria dos dopantes necessita ser armazenada em baixa temperatura, em um refrigerador e devem ser retirados no mínimo 24 horas antes de realizar o processo de deposição na lâmina [59]. Geralmente, os dopantes com boro PBF20 e PBF15 são utilizados para difusões em fornos de processamento térmico rápido, mas, atualmente, estão sendo feitos estudos para formar a região p^+ com este dopante e difusão em forno convencional para desenvolvimento de células solares.

Para a deposição do dopante, o substrato foi preparado com a limpeza RCA. A técnica consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do dopante no centro do substrato. A seguir, o substrato é submetido à alta rotação. A velocidade angular adequada depende do tamanho da lâmina e da viscosidade do dopante. Ao girar o substrato, o líquido dopante se espalha uniformemente sobre o mesmo, criando um filme fino do fluido na superfície. A aplicação do dopante deve ser uniforme e não deve escorrer para a outra face da lâmina. Neste trabalho, a velocidade angular foi de 2000 rpm (rotações por minuto) durante 30 segundos, conforme estudos anteriores [50].

O substrato com o filme fino do dopante é colocado na estufa para evaporar os solventes adicionais existentes no dopante na temperatura de 200 °C por 20 minutos. A Figura 3.7 ilustra as principais etapas deste processo.

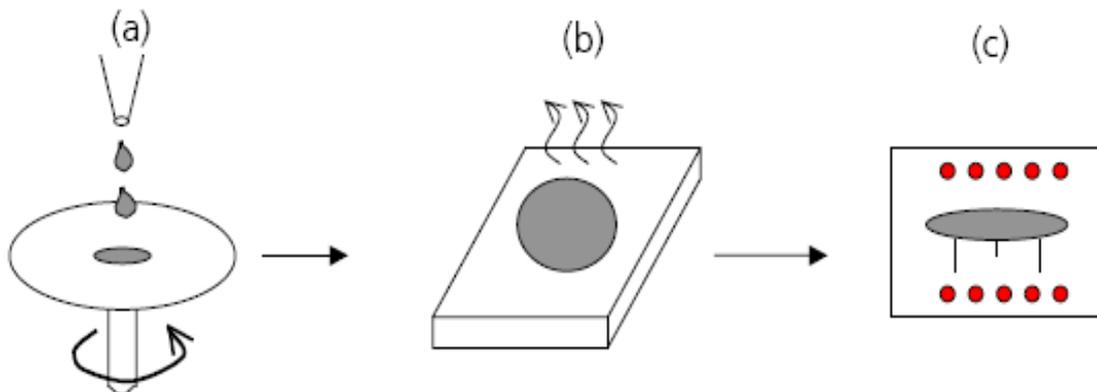


Figura 3.7. Etapas para formação do filme fino com o dopante pela técnica de *spin-on*: (a) substrato submetido a altas rotações, (b) evaporação dos solventes na estufa e (c) difusão [25].

Após a secagem dos solventes na estufa, foi realizado o processamento no forno convencional. Desta forma, o dopante penetra na lâmina de silício por meio do processo de difusão de boro, este processo foi realizado no forno convencional, da marca Bruce Technologies International, ilustrado na Figura 3.8, com O_2 e N_2 no ambiente. Os átomos de boro difundem-se no cristal de silício através do mecanismo intersticial.



Figura 3.8. Forno de difusão convencional marca Bruce.

Os fornos convencionais são constituídos por espiras resistivas e um tubo de quartzo de alta pureza no seu interior, como ilustra a Figura 3.9. Neste tipo de forno, a fonte do dopante geralmente é líquida e está acoplada ao tubo de quartzo.

Para dopantes como fósforo e boro, usados em tecnologias de silício, pode ser usado o tribrometo de boro e o oxiclreto de fósforo, respectivamente. A técnica

consiste em borbulhar N_2 através do líquido mantido em temperatura controlada em frasco selado [60].

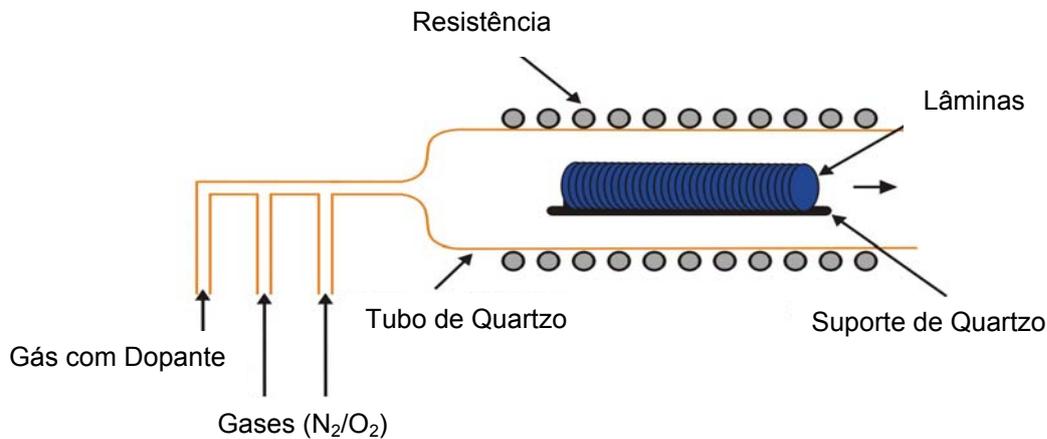


Figura 3.9. Desenho esquemático de um forno convencional.

3.2. Comparação da Resistência de Folha em Lâminas de Si Tipo n e Tipo p

Nesta etapa o objetivo foi determinar e comparar os resultados experimentais da resistência de folha da região p^+ em lâminas de Si-Cz tipo p e tipo n para as temperaturas de difusão de 900 °C e 1000 °C. Foram utilizados os dopantes PBF15 e PBF20. No dopante PBF20 a concentração de B_2O_3 é de 0,5 %, sendo um pouco maior no dopante PBF15. Conforme comentado anteriormente, a análise de processos de fabricação de células solares com este tipo de dopante é recente e, portanto, torna-se necessário estudar a formação da região altamente dopada p^+ antes de iniciar o desenvolvimento do processo de fabricação.

Segundo o manual do equipamento de quatro pontos, utilizado para a medição da resistência de folha, a incerteza da medida devido à fonte digital de corrente elétrica e tensão elétrica é de 0,5 %. Porém existem outros parâmetros que influenciam, tais como, o contato das ponteiros na lâmina, etc. Para avaliar a incerteza da medida da resistência de folha na região de BSF, foi realizada a difusão de fósforo em lâminas de Si-Cz e Si-Fz tipo n. Estabeleceram-se cinco regiões específicas e realizaram-se dez medições em cada região. Verificou-se que a

incerteza média foi de 0,7 % em substrato de Si-Cz e Si-Fz. Para todas as amostras medidas, a incerteza variou de 0,5 % a 3,3 %.

3.2.1. Resultados da Resistência de Folha para o Dopante PBF15

Para a temperatura de 900 °C e o dopante de boro PBF15 foram realizados processos para o tempo de difusão de 30, 40, 60 e 120 minutos. Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados da resistência de folha (R_{\square}) em cada lâmina e o valor médio considerando o conjunto de lâminas processadas.

Tabela 3.1. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 900 °C em função do tempo de difusão.

Tempo (min)	R_{\square} (Ω/\square)	
	Si-Cz tipo n	Si-Cz tipo p
30	119 ± 10	60,8 ± 1,5
	110 ± 11	62,0 ± 1,9
	100 ± 7	58,5 ± 1,3
	106 ± 8	57,3 ± 1,8
Média	109 ± 9	59,7 ± 1,6
40	92 ± 4	68,8 ± 1,8
	92 ± 7	66,7 ± 1,8
	-	61,6 ± 1,2
	-	60,7 ± 1,5
Média	92 ± 4	64,5 ± 1,6
60	81 ± 11	61,8 ± 1,8
	76 ± 8	60,7 ± 1,1
	-	61,9 ± 2,0
Média	79 ± 7	61,5 ± 1,5
120	60,7 ± 2,1	47,5 ± 2,7
	66 ± 7	56 ± 3
	68 ± 5	47,7 ± 2,6
	63 ± 6	-
Média	64 ± 5	50,4 ± 2,4

O desvio padrão possibilita avaliar a uniformidade em uma amostra e a variação R_{\square} entre lâminas de Si-Cz tipo p e tipo n. Observa-se que para a difusão de boro a 900 °C a resistência de folha é elevada para formação do campo retrodifusor. Conforme comentado anteriormente, este parâmetro deve estar no intervalo de 8 Ω/\square a 20 Ω/\square . No entanto, para esta temperatura pode-se formar o emissor em Si-Cz tipo n para tempos de difusão maiores que 40 minutos, resultando em uma

resistência de folha menor que o valor $100 \Omega/\square$. Salienta-se que para a fabricação de células solares com metalização por serigrafia a concentração em superfície do dopante em geral deve ser maior que 5×10^{19} átomos/cm³, podendo essa temperatura de difusão não alcançar este valor.

A difusão de boro com BBr₃ pode resultar em resistências de folha não uniformes [62]. Do desvio padrão de cada amostra individualmente, nota-se que há maior uniformidade quando a região p⁺ é formada com o dopante PBF15, em lâminas de Si tipo p, independente do tempo de difusão. Neste caso, o desvio padrão é menor que $2,7 \Omega/\square$.

Da mesma forma, há uniformidade da difusão entre lâminas submetidas ao mesmo processo. Por outro lado, em lâminas de Si tipo n o desvio padrão da R_□, considerando o conjunto de amostras, é maior que $4 \Omega/\square$.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados da resistência de folha para os processos de difusão implementados a 1000 °C, para o tempo de processamento de 10, 20 e 30 minutos.

Tabela 3.2. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 1000 °C em função do tempo de difusão.

Tempo (min)	R _□ (Ω/□)	
	Si-Cz tipo n	Si-Cz tipo p
10	28,3 ± 1,4	25,9 ± 0,8
	27 ± 3	24,6 ± 0,8
	28 ± 3	22,8 ± 0,6
	29 ± 3	13,8 ± 1,3
Média	28,1 ± 2,7	21,8 ± 0,9
20	24,9 ± 1,1	25,7 ± 1,5
	26,8 ± 2,2	28 ± 8
	25,4 ± 1,7	22,8 ± 1,6
	-	22,5 ± 0,5
Média	25,7 ± 1,5	25 ± 4
30	26 ± 4	22,3 ± 0,6
	21,3 ± 1,5	24 ± 7
	24,2 ± 1,5	20,3 ± 0,9
	24,2 ± 2,0	20,3 ± 1,7
Média	23,9 ± 2,5	22 ± 4

Para os três valores do tempo de difusão e lâminas de Si tipo p, obteve-se a resistência de folha da ordem de $23 \Omega/\square$, valor adequado para a formação da região de BSF. O valor da R_{\square} é menor daquele obtido com a temperatura de difusão de 900°C , para ambos tipos de substrato. Este comportamento é previsto teoricamente, pois devido à elevação da temperatura no processo de difusão, ocorre uma maior penetração do dopante ocasionando o decréscimo da resistência de folha. Em lâminas tipo p, verifica-se que a uniformidade é similar aos resultados encontrados para a difusão a 900°C , com exceção dos resultados obtidos em duas lâminas e em lâminas de Si tipo n a uniformidade aumentou em uma amostra e entre amostras

Na Figura 3.10 e na Figura 3.11 comparam-se os valores médios da resistência de folha em função do tempo de difusão medidos em lâminas de Si tipo n e tipo p, para a temperatura de difusão de 900°C e 1000°C , respectivamente. Somente para lâminas do tipo n e temperatura de 900°C nota-se uma diminuição significativa da resistência de folha com o aumento do tempo de difusão. Observa-se, que este parâmetro é maior em lâminas do tipo n, apesar das condições de difusão serem as mesmas.

Em lâminas do tipo p, pode-se observar que o valor da resistência de folha é da ordem de $60 \Omega/\square$, independente do tempo de difusão dobrar de 30 para 60 minutos. Somente para o tempo de 120 minutos a resistência de folha diminuiu para um valor médio da ordem de $50 \Omega/\square$.

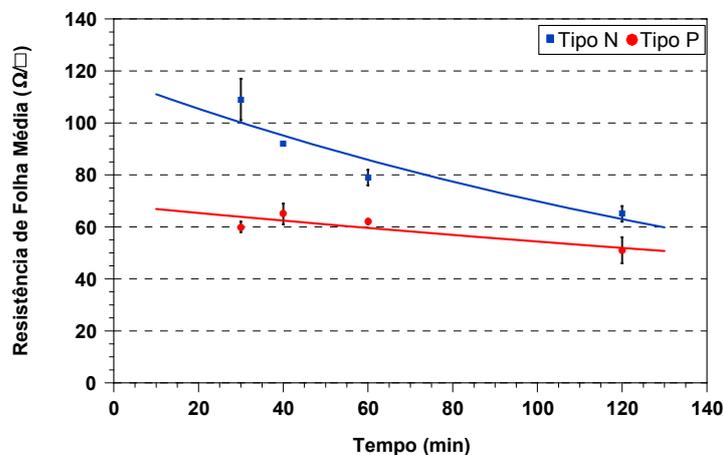


Figura 3.10. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de 900°C .

Para a temperatura de 1000 °C e lâminas do tipo p e n, observa-se que a R_{\square} praticamente não é afetada pelo tempo de difusão que varia de 10 minutos para 30 minutos, sendo novamente um pouco maior em lâminas de Si tipo n. Os valores médios variaram de 20 Ω/\square a 28 Ω/\square para ambos os tipos de lâminas. A comparação da resistência de folha para a temperatura de 900 °C e de 1000 °C é apresentada na Figura 3.12 e Figura 3.13, para lâminas de Si tipo n e tipo p, respectivamente.

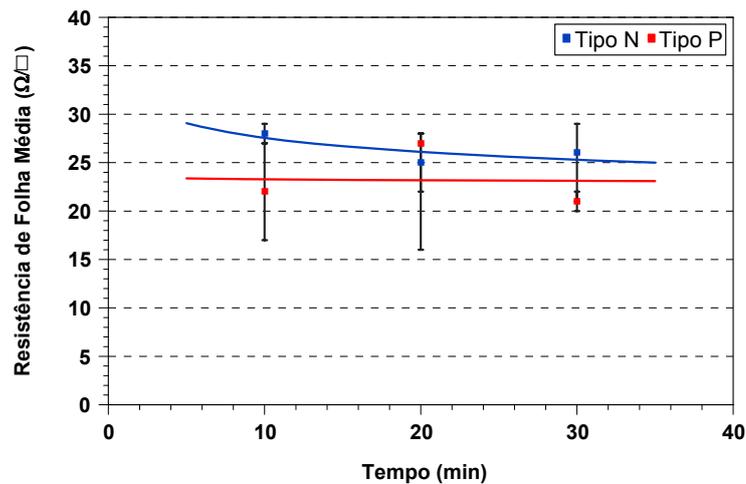


Figura 3.11. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de 1000 °C.

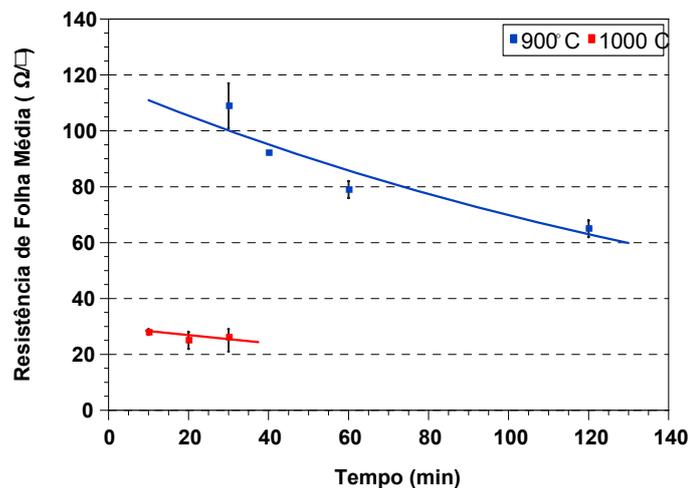


Figura 3.12. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

Nota-se que a diferença da resistência de folha para estas duas temperaturas é maior em substratos tipo n, porque o valor médio da R_{\square} é maior para a temperatura de 900 °C em lâminas de Si tipo n. Novamente, observa-se que somente para

lâminas de Si tipo n e temperatura de difusão de 900 °C a resistência de folha diminui de forma mais significativa com o tempo de difusão.

Em lâminas tipo p a redução deste parâmetro ocorre somente para o tempo de difusão de 120 minutos. Estes resultados experimentais são importantes para o desenvolvimento do processo de fabricação de células solares.

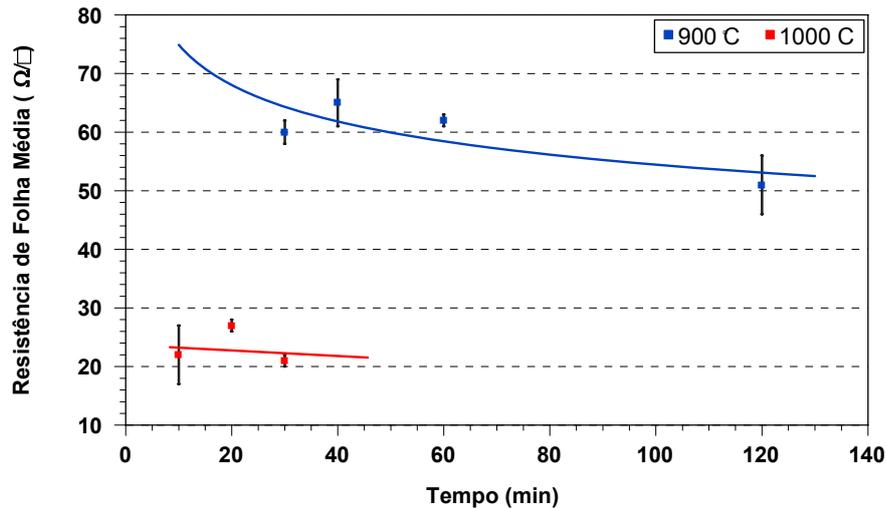


Figura 3.13. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

3.2.2. Resultados da Resistência de Folha para o Dopante PBF20

Para comparar os resultados obtidos com o dopante PBF15, o procedimento experimental foi repetido utilizando o dopante PBF20 que contém maior concentração de boro. Novamente, foram utilizadas lâminas de Si-Cz tipo p e n e temperaturas de difusão em forno convencional de tubo de quartzo de 900 °C e 1000 °C. Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados para a difusão na temperatura de 900 °C.

Para a temperatura de 1000 °C, segundo os resultados simulados (de 55 Ω/□ a 100 Ω/□), somente para o tempo de difusão de difusão de 60 minutos é obtida a resistência de folha da ordem de 100 Ω/□ em lâminas tipo n, que possibilita a formação de um bom emissor. Similarmente, para esta temperatura (900 °C) e

substratos tipo p e tipo n, a resistência de folha é maior que os resultados simulados (de $8 \Omega/\square$ a $20 \Omega/\square$) para a formação da região de BSF.

Tabela 3.3. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF20 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em função do tempo de difusão.

Tempo (min)	$R_{\square} (\Omega/\square)$	
	Tipo N	Tipo P
10	161 ± 5	$94,6 \pm 2,5$
	157 ± 6	$80,5 \pm 1,9$
	172 ± 26	-
	157 ± 15	-
Média	162 ± 16	$87,6 \pm 1,6$
20	156 ± 14	$75,6 \pm 2,6$
	153 ± 7	$46,7 \pm 2,7$
	135 ± 12	$73,3 \pm 2,0$
Média	148 ± 10	$65 \pm 2,6$
30	138 ± 5	$68,6 \pm 2,2$
	123 ± 5	$68,0 \pm 2,4$
	-	$71,1 \pm 1,6$
	-	$71,2 \pm 0,7$
Média	131 ± 4	$69,7 \pm 1,8$
40	109 ± 16	$72,8 \pm 3$
	110 ± 19	-
Média	110 ± 12	$72,8 \pm 3$
60	91 ± 6	64 ± 13
	95 ± 9	63 ± 4
	102 ± 5	$62,6 \pm 1,6$
	108 ± 7	-
Média	99 ± 7	63 ± 7

Para este dopante e lâminas de Si-Cz tipo p, nota-se que a uniformidade da resistência de folha em uma lâmina e entre lâminas é similar aos resultados apresentados na Tabela 3.1. Os resultados para a temperatura de difusão do dopante de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na Tabela 3.4. Conforme esperado, a resistência de folha é menor para a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, variando de $19 \Omega/\square$ a $30 \Omega/\square$ e de $16 \Omega/\square$ a $28 \Omega/\square$, para lâminas de Si tipo n e tipo p, respectivamente.

Portanto, para o tempo de difusão maior que 20 minutos é atingida a resistência de folha para a formação do campo retrodifusor em substratos tipo p, conforme os resultados simulados.

Tabela 3.4. Resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF20 em lâminas de silício tipo n e tipo p para a temperatura de 1000 °C em função do tempo de difusão.

Tempo (min)	R_{\square} (Ω/\square)	
	Tipo N	Tipo P
10	$30,1 \pm 1,9$	$26,9 \pm 1,0$
	$29,9 \pm 2,0$	$27,8 \pm 0,8$
	$30,3 \pm 2,3$	$28,4 \pm 1,3$
	$29,3 \pm 2,6$	$29,1 \pm 0,8$
Média	$29,9 \pm 2,2$	$28,1 \pm 1,0$
20	$30,7 \pm 1,8$	$22,8 \pm 1,2$
	$28,7 \pm 2,7$	$22,2 \pm 2,0$
	$28,8 \pm 1,4$	$22,1 \pm 1,0$
	-	$22,4 \pm 0,8$
Média	$29,4 \pm 1,8$	$22,4 \pm 1,3$
30	$23,6 \pm 1,5$	$21,2 \pm 1,3$
	$24,0 \pm 1,6$	$21,1 \pm 0,9$
	$24,0 \pm 0,7$	27 ± 10
	$23,7 \pm 1,4$	21 ± 5
Média	$23,8 \pm 1,4$	23 ± 6
40	$23,7 \pm 0,8$	$19,2 \pm 0,8$
	19 ± 9	$20,9 \pm 1,0$
	$23,5 \pm 1,4$	$19,9 \pm 1,3$
Média	$22,3 \pm 4$	$20 \pm 0,9$
60	$19,9 \pm 1,1$	$16,3 \pm 1,0$
	$19,8 \pm 1,3$	$15,8 \pm 0,7$
	$18,7 \pm 0,9$	$16,0 \pm 0,8$
	$18,6 \pm 1,0$	$15,7 \pm 0,7$
Média	$19,3 \pm 0,9$	$16,0 \pm 0,8$

Os resultados experimentais para a temperatura de 1000 °C resultam em baixa resistência de folha para formação do emissor, segundo os resultados simulados [57]. Porém, os resultados obtidos em trabalhos anteriores [61] demonstraram que as melhores células solares desenvolvidas em substratos de Si-FZ tipo n com este tipo de dopante foram obtidas com difusão de boro a uma temperatura de 1000 °C durante 30 minutos para formação do emissor. Neste caso, a resistência de folha média foi de $(21,1 \pm 1,2) \Omega/\square$, similar ao valor de $(23,8 \pm 1,4) \Omega/\square$, apresentando na Tabela 3.4. A eficiência alcançada foi de 14,6 % [61]. Células solares com região de BSF formada com este tipo de dopante também foram desenvolvidas em trabalhos anteriores [50]. Neste caso, foi verificado que as melhores células solares desenvolvidas em substratos de Si-Cz tipo p foram obtidas

com difusão de boro a uma temperatura de 1000 °C durante 30 minutos. Neste trabalho a resistência de folha medida no emissor foi de $(26 \pm 1) \Omega/\square$, similar ao valor apresentado na Tabela 3.4 para o tempo de difusão de 30 minutos, resultando em células solares com eficiência de 10,4 % [50]. A Figura 3.14 e a Figura 3.15 mostram a resistência de folha em função do tempo de difusão para a temperatura de 900 °C e 1000 °C, respectivamente. Da mesma forma que para o dopante PBF15, a resistência de folha em lâminas tipo n é maior que em lâminas tipo p. Ao contrário que para os resultados obtidos com o dopante PBF15, para a temperatura de difusão de 900 °C e substratos tipo p, a resistência de folha apresenta a tendência de diminuir com o tempo de difusão de até 60 minutos.

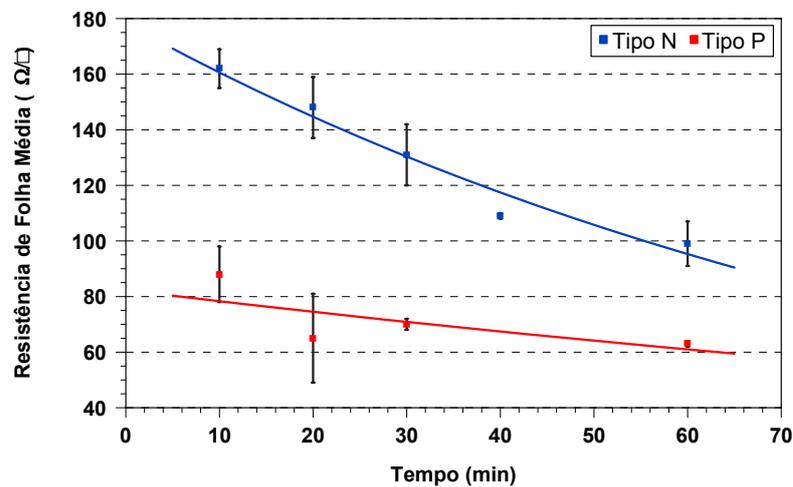


Figura 3.14. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de 900 °C.

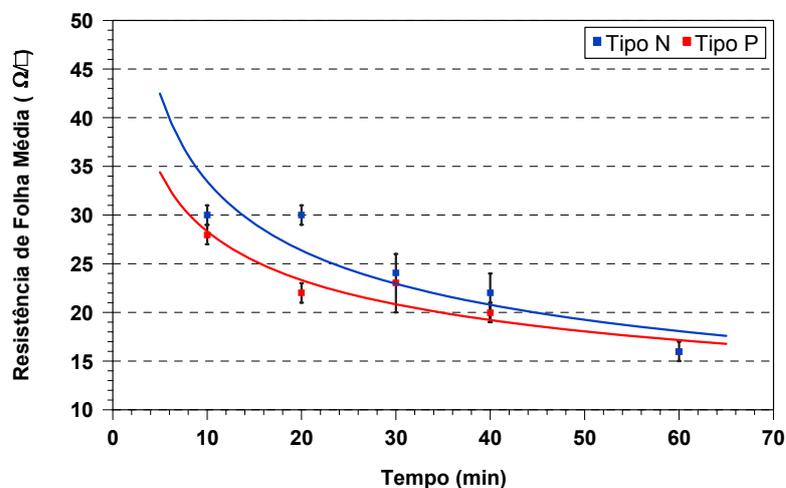


Figura 3.15. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de 1000 °C.

A comparação dos valores da resistência de folha para diferentes temperaturas e mesmo tipo de Si é apresentada na Figura 3.16 e Figura 3.17, para lâminas de Si-Cz tipo n e tipo p, respectivamente. Observa-se que há uma maior variação da resistência de folha em função do tempo de difusão em lâminas tipo n e temperatura de 900 °C. Comparando os valores obtidos com as duas temperaturas, pode-se concluir que ocorre uma maior variação da resistência de folha em função da temperatura de processamento para substratos tipo n.

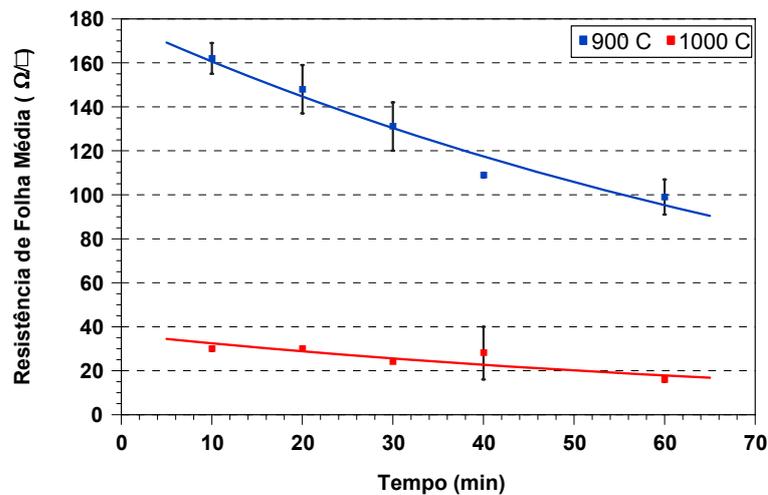


Figura 3.16. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

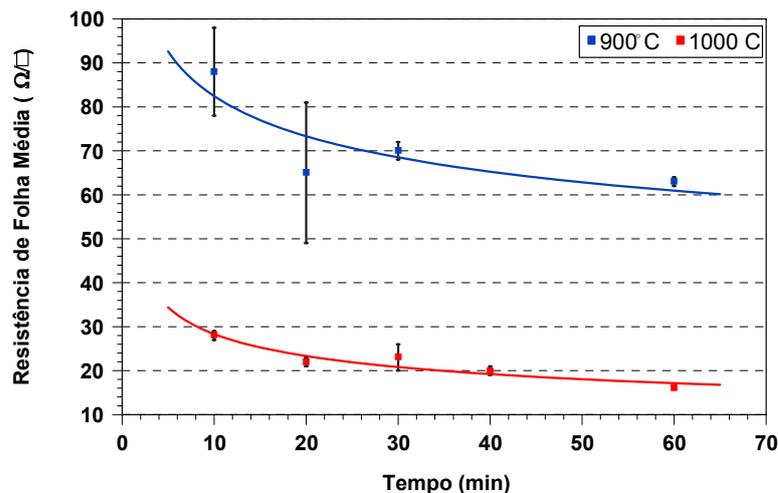


Figura 3.17. Resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para as temperaturas de 900 °C e 1000 °C.

As Figuras 3.18 e 3.19 comparam os resultados da resistência de folha obtida com os dois dopantes, para substratos tipo n e tipo p, respectivamente. Na Figura

3.18 e temperatura de 900 °C nota-se que a resistência de folha obtida com o dopante PBF20 é um pouco maior e os resultados são similares para a temperatura de 1000 °C. Por outro lado, em substratos tipo p, os valores da resistência de folha são similares para os dois dopantes, variando em função da temperatura de difusão, como se pode ver na Figura 3.19.

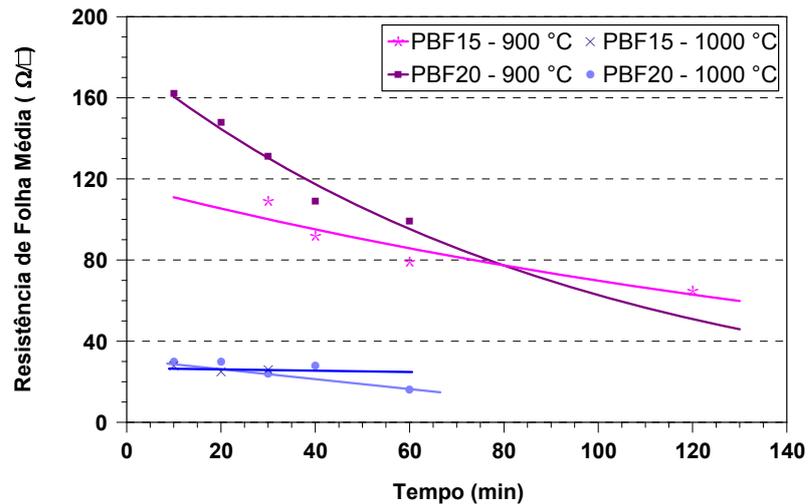


Figura 3.18. Comparação da resistência de folha média das lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para as temperaturas de 900 e 1000 °C.

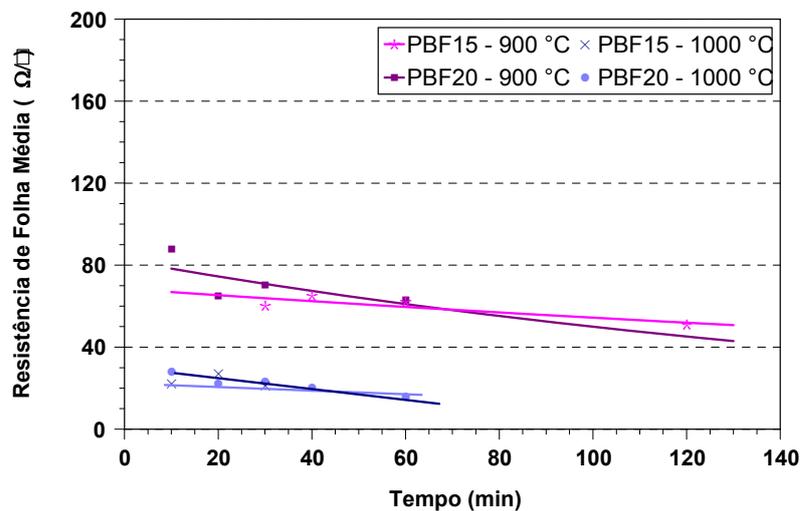


Figura 3.19. Comparação da resistência de folha média das lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para as temperaturas de 900 e 1000 °C.

3.3. Comparação da Ocorrência de *Gettering* em lâminas tipo n e tipo p

O tempo de vida dos portadores minoritários é o parâmetro de comparação

para avaliar a ocorrência de *gettering* nas lâminas de Si. Este parâmetro pode afetar de forma importante a eficiência de células solares. Conforme comentado anteriormente, em geral, a difusão de boro degrada o tempo de vida dos portadores minoritários. Além disso, a técnica para formar a região p^+ pela deposição de líquido dopante com boro e posterior difusão em forno convencional é muito recente e torna-se necessária uma avaliação para verificar se ocorre *gettering* com o uso deste tipo de dopante em lâminas de Si-Cz tipo n e tipo p.

Foram repetidos os processos de difusão realizados para a avaliação da resistência de folha obtida com o dopante PBF15 e PBF20, e foi medido o tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i) e após a difusão foi medido o tempo de vida mantendo a região altamente dopada e retirando a camada de borosilicato (τ_{cj}) e extraíndo esta região p^+ (τ_{sj}). A medição deste parâmetro com extração da região altamente dopada possibilita avaliar a base do substrato e sem a extração permite comparar a recombinação na região altamente dopada, considerando que a superfície foi adequadamente passivada. Segundo o manual do equipamento da Sinton Consulting, utilizado para medição do tempo de vida dos portadores minoritários, a incerteza na medida é da ordem de 10 % para valores do tempo de vida dos portadores minoritários maiores que 50 μs , utilizando o método transiente. Para confirmar a incerteza apresentada no manual foram realizadas seis medidas do tempo de vida dos portadores minoritários em uma mesma lâmina. Verificou-se que para a lâmina de silício Si-Cz tipo n, utilizada nesta avaliação a incerteza é da ordem de 10 % para valores do tempo de vida dos portadores minoritários entre 80 μs a 90 μs . Para valores de tempo de vida acima de 300 μs a incerteza aumenta para um valor de aproximadamente de 15 %. Este resultado foi obtido com a repetição da medida deste parâmetro por seis vezes em lâminas de silício Si-Fz tipo n.

3.3.1. Resultados Obtidos com o Dopante PBF15

Os resultados obtidos com o dopante PBF15 para a temperatura de 900 °C e o tempo de difusão de 30, 40, 60 e 120 minutos são apresentados na Tabela 3.5 e Tabela 3.6 para substratos tipo p e tipo n, respectivamente.

O valor médio do tempo de vida dos portadores minoritários inicial é maior em lâminas tipo n que em tipo p. O valor médio varia de 27 μs a 46 μs e de 41 μs a 156 μs para lâminas de Si tipo p e tipo n, respectivamente. Este resultado indica que é possível obter melhor eficiência de conversão de energia solar em elétrica em substratos tipo n. Para lâminas de Si tipo p, nota-se que o τ_{cj} é limitado pela região altamente dopada, independente do tempo de difusão, com valor médio da ordem de 22 μs . No entanto, o tempo de vida dos minoritários na base é maior ou igual que o valor inicial e depende do tempo de difusão.

Tabela 3.5. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 900 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μs)	τ_{cj} (μs)	τ_{sj} (μs)
30	1	37	20	34
	2	42	21	36
	7	20	22	48
	8	20	21	47
	Média	30 ± 11	21 ± 1	41 ± 7
40	1	46	23	53
	2	52	23	48
	7	45	22	42
	8	40	22	38
	Média	46 ± 5	23 ± 1	45 ± 7
60	2	27	21	41
	6	25	21	44
	7	28	25	104
	Média	27 ± 2	22 ± 2	63 ± 33
120	1	53	25	49
	2	40	24	44
	8	40	23	56
	Média	44 ± 8	$24,0 \pm 0,8$	49 ± 6

Da Tabela 3.6 constata-se que também em substratos tipo n o valor de τ_{cj} é menor que o valor inicial, com exceção do menor tempo de difusão o valor médio é similar e é da ordem de 50 μs , superior ao valor encontrado em substratos tipo p. Com exceção do tempo de difusão de 40 minutos, o tempo de vida dos minoritários na base é maior que o valor inicial.

Tabela 3.6. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 900 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μ s)	τ_{cj} (μ s)	τ_{sj} (μ s)
30	1	34	46	96
	2	38	46	104
	7	45	44	75
	8	46	45	90
	Média	41 \pm 6	45 \pm 1	91 \pm 12
40	1	110	52	92
	2	106	43	112
	8	84	42	81
	Média	100 \pm 14	46 \pm 6	95 \pm 16
60	1	81	51	80
	2	55	53	80
	7	56	66	122
	8	64	49	98
	Média	64 \pm 12	55 \pm 8	95 \pm 20
120	1	175	47	87
	2	169	61	78
	7	150	61	117
	8	128	49	74
	Média	156 \pm 21	54 \pm 8	89 \pm 19

Os resultados para a temperatura de difusão de 1000 °C e tempo de 10, 20 e 30 minutos são mostrados na Tabela 3.7 e Tabela 3.8 para lâminas de Si tipo p e tipo n, respectivamente.

Tabela 3.7. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 1000 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μ s)	τ_{cj} (μ s)	τ_{sj} (μ s)
10	1	37	25	32
	2	44	24	37
	7	40	22	26
	8	34	22	28
	Média/	39 \pm 4	23 \pm 2	31 \pm 5
20	1	42	26	66
	2	39	27	88
	3	60	27	77
	Média	47 \pm 11	27 \pm 1	77 \pm 11
30	1	34	28	37
	3	33	29	53
	4	31	28	58
	Média	33 \pm 2	28 \pm 1	49 \pm 11

Conforme se pode verificar na Tabela 3.7, apesar do valor médio do τ_i de 40 μs ser um pouco maior que os resultados para a temperatura de 900 °C, o tempo de vida dos minoritários medido com a região altamente dopada permanece praticamente com o mesmo valor médio de 26 μs . Para este tipo de amostra, observa-se um aumento do τ_{sj} , somente para tempos de difusão maiores que 20 minutos.

Da Tabela 3.8, novamente confirma-se que o tempo de vida inicial é maior em substratos tipo n, com valor médio medido da ordem de 73 μs . O valor médio do tempo de vida dos minoritários na base é 160 % maior que o valor encontrado em substratos tipo p. Apesar de ocorrer uma redução para o tempo de difusão de 30 minutos.

Tabela 3.8. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF15 na temperatura de 1000 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μs)	τ_{cj} (μs)	τ_{sj} (μs)
10	1	61	53	71
	2	49	49	64
	8	90	65	72
	Média	67 ± 21	56 ± 8	69 ± 4
20	1	21	81	102
	2	100	102	120
	3	169	104	134
	Média	97 ± 70	96 ± 13	119 ± 16
30	1	51	42	26
	7	55	67	32
	8	58	50	22
	Média	55 ± 4	53 ± 13	27 ± 5

A Figura 3.20 e a Figura 3.21 apresentam o tempo de vida dos minoritários médio medido em lâminas de silício tipo p e tipo n em função da temperatura e tempo de difusão, respectivamente.

Para substratos tipo p, observa-se que o tempo de vida dos minoritários na base é maior que o valor inicial, com exceção do tempo de processamento de 10 minutos na temperatura de 1000 °C. Na temperatura de 900 °C, o resultado mais alto em relação as medidas foi de 63 μs e ocorre para o tempo de difusão de 60

minutos. Porém, o maior valor ($77 \mu\text{s}$) de τ_{sj} ocorre para a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de difusão de 20 minutos.

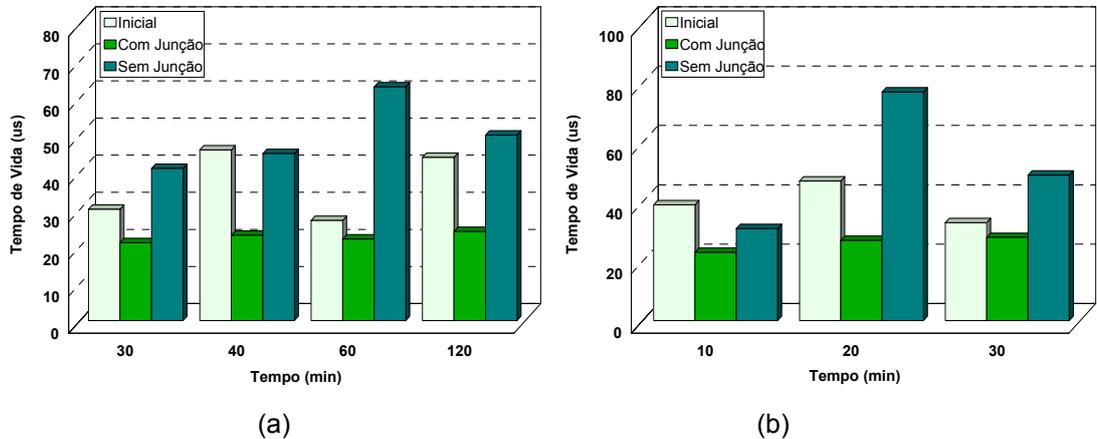


Figura 3.20. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para amostras tipo n, da Figura 3.21-a nota-se que para a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, apesar do tempo de vida dos portadores minoritários inicial variar de $40 \mu\text{s}$ a $160 \mu\text{s}$, os valores do τ_{sj} são similares, independente do tempo de difusão. A mesma conclusão pode ser observada para τ_{cj} .

Para a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ observa-se que o valor do tempo de vida dos minoritários na base (τ_{sj}) é maior para o tempo de difusão de 20 minutos, conforme mostra a Figura 3.21-b e é maior que o valor inicial.

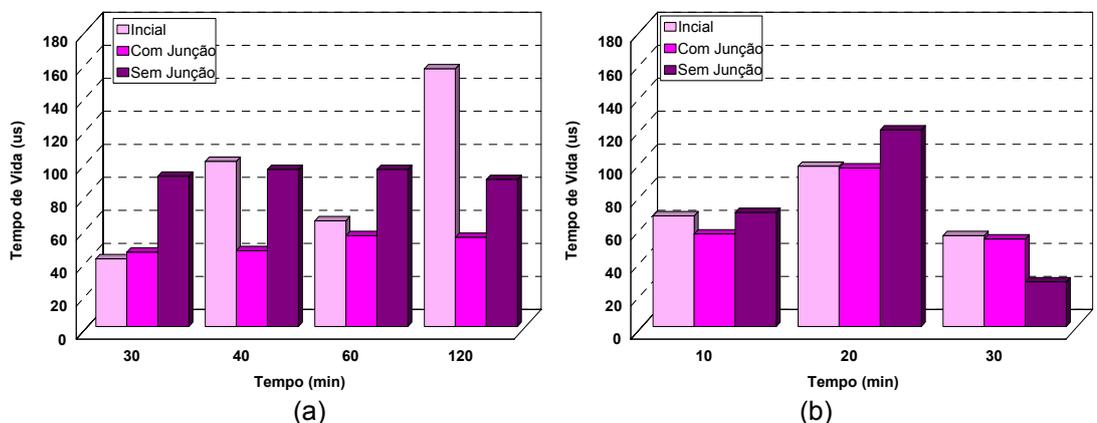


Figura 3.21. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da figura 3.22 e 3.23 para Si-Cz tipo n confirma-se que as amostras de Si tipo n apresentam maior valor inicial do tempo de vida dos portadores de carga. O valor do τ na base após a difusão na temperatura de 1000 °C decresce em lâminas tipo n, mas pelo fato destas amostras apresentarem maiores τ_i , este parâmetro é maior em substratos tipo n que em tipo p, possibilitando o desenvolvimento de células solares de maior eficiência. O melhor valor de τ_{sj} encontrado é 51 % e 54 % maior em amostras de tipo n para a temperatura de 1000 °C e 900 °C, respectivamente. Por outro lado, o τ_{sj} em amostras tipo p é maior que o valor inicial, na maioria dos casos.

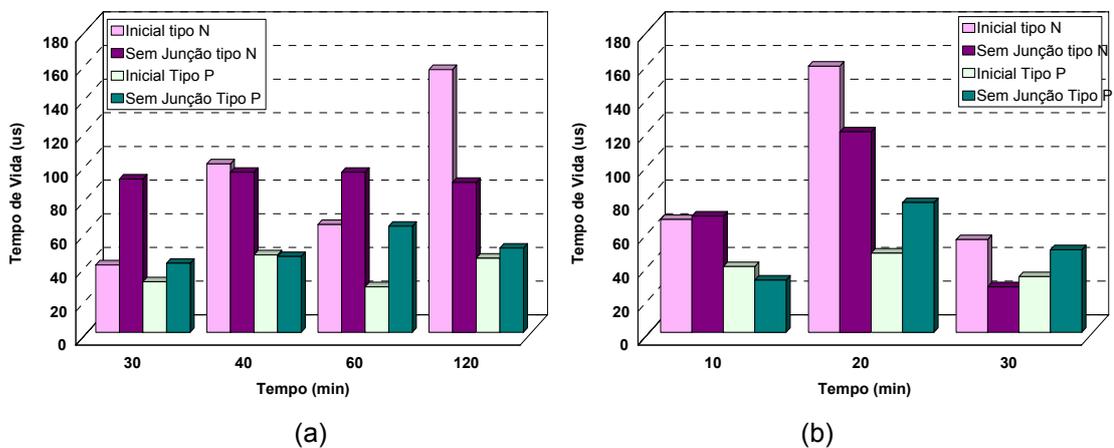


Figura 3.22. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF15 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C.

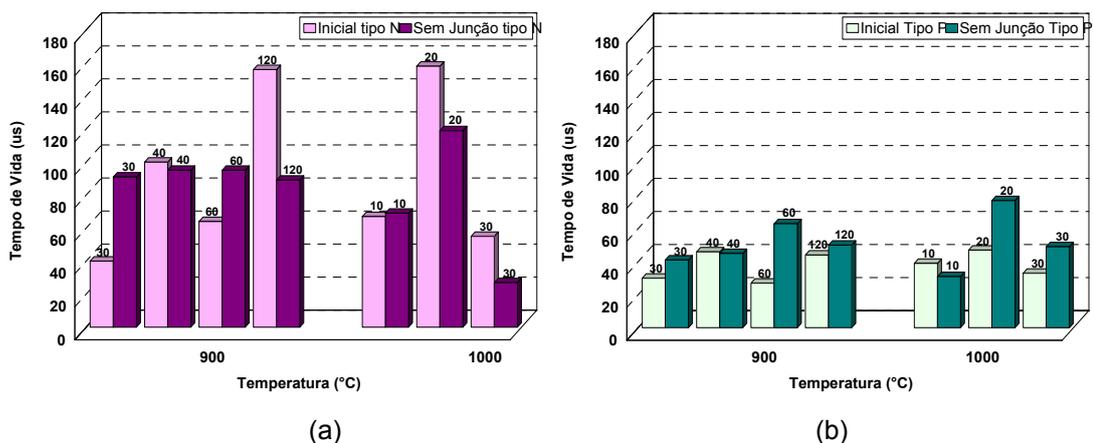


Figura 3.23 Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em função do tempos e temperatura de difusão de boro com o dopante PBF15 em lâminas de silício (a) tipo n e (b) tipo p.

O maior valor do tempo de vida na base após a difusão do dopante em Si-Cz tipo n foi de 120 μs e ocorreu para a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$ e tempo de difusão de 20 minutos. Em Si-Cz tipo p, o maior valor de τ_{sj} ocorreu nas mesmas condições de difusão e o valor encontrado foi inferior 77 μs àquele medido em substratos tipo n.

3.3.2. Resultados Obtidos com o Dopante PBF20

A metodologia experimental para avaliação do tempo de vida dos portadores minoritários também foi aplicada para a difusão de boro com o dopante PBF20. A Tabela 3.9 e a Tabela 3.10 mostram o tempo de vida dos minoritários inicial, com região altamente dopada p^+ e na base, para a temperatura de difusão de 900 $^{\circ}\text{C}$ e lâminas do tipo p e tipo n, respectivamente. Para substratos do tipo p, o tempo de vida dos minoritários mantendo a região altamente dopada p^+ é similar ao resultado encontrado quando foi utilizado o dopante PBF15. O valor de τ_{cj} independe do tempo de difusão e apresenta um valor médio da ordem de 18 μs . Por outro lado, o valor de τ na base depende do tempo de difusão, conforme mostra a Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 900 $^{\circ}\text{C}$.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μs)	τ_{cj} (μs)	τ_{sj} (μs)
10	2	48	14	54
	7	44	14	87
	8	45	17	46
	Média	46 ± 2	15 ± 2	62 ± 21
20	1	47	18	77
	2	52	15	58
	7	44	21	77
	Média	48 ± 4	18 ± 3	71 ± 11
30	1	58	25	55
	2	52	28	45
	7	46	17	36
	8	53	26	53
	Média	52 ± 5	24 ± 5	47 ± 9
40	5	44	17	37
	8	38	18	34
	Média	41 ± 4	17 ± 0	35 ± 2
60	1	38	16	32
	2	32	19	55
	Média	35 ± 4	18 ± 2	43 ± 16

Comparando a Tabela 3.10 com a Tabela 3.9 verifica-se que o valor de τ_i para os substratos tipo n varia de 51 μs a 192 μs , enquanto que em substratos tipo p os valores do τ_i variam de 32 μs a 58 μs . Considerando todas as amostras medidas, o valor médio de τ_i foi de 39 μs e de 100 μs , para lâminas de Si-Cz tipo p e tipo n, respectivamente.

Os valores do τ_{cj} em lâminas tipo n são aproximadamente o dobro dos valores medidos nos substratos tipo p. O tempo de vida na base apresenta uma dependência com o tempo de processo.

As lâminas tipo n apresentaram em média, um valor do tempo de vida dos portadores minoritários na base 78 % maior, e com uma variação também similar entre 55 μs a 111 μs , quando comparadas com as amostras tipo p, com variação entre 32 μs a 87 μs .

Tabela 3.10. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 900 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μs)	τ_{cj} (μs)	τ_{sj} (μs)
10	1	-	46	82
	7	-	46	106
	Média	-	46	94 \pm 17
20	2	160	84	106
	8	146	44	111
	Média	153 \pm 10	64 \pm 28	109 \pm 4
30	1	-	61	100
	8	192	46	73
	Média	-	54 \pm 11	87 \pm 19
40	2	55	43	55
	7	56	48	61
	8	71	46	63
	Média	60 \pm 9	45 \pm 2	60 \pm 4
60	2	55	52	91
	7	71	47	102
	8	51	42	89
	Média	59 \pm 11	47 \pm 5	94 \pm 7

Os resultados após a difusão de boro com o dopante PBF20 a 1000 °C são apresentados na Tabela 3.11 e na Tabela 3.12 para lâminas de Si tipo p e tipo n,

respectivamente. Para ambos os tipos de lâminas, os valores do τ_{cj} são um pouco maiores que os encontrados quando foi realizada a difusão a 900 °C. Novamente se nota que este parâmetro praticamente independente do tempo de difusão. Também se observa que, para a temperatura de 1000 °C o tempo de vida na base depende do tempo de difusão.

Tabela 3.11. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo p, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 1000 °C.

Tempo (min)	Lâmina	τ_i (μ s)	τ_{cj} (μ s)	τ_{sj} (μ s)
10	5	37	24	46
	6	31	26	46
	7	37	25	56
	8	41	25	37
	Média	36 \pm 4	25 \pm 1	46 \pm 8
20	6	23	23	61
	7	26	24	67
	Média	24 \pm 2	23 \pm 1	64 \pm 4
20	1	35	26	103
	7	34	25	104
	8	3	27	40
	Média	34 \pm 1	26 \pm 1	82 \pm 37
30	5	31	27	52
	6	32	27	55
	7	32	27	52
	8	32	23	69
	Média	32 \pm 1	26 \pm 2	57 \pm 8
40	5	46	28	41
	6	36	27	88
	Média	41 \pm 7	28 \pm 0	64 \pm 33
60	5	45	30	67
	6	47	31	79
	7	48	35	38
	8	41	34	115
	Média	45 \pm 3	33 \pm 2	75 \pm 32

Na maioria dos casos, o tempo de vida dos portadores minoritários na base em lâminas de Si tipo p são maiores que os valores iniciais para ambas as temperaturas, conforme mostra a Figura 3.24. O melhor resultado de 82 μ s foi obtido para o tempo de difusão de 20 minutos.

Tabela 3.12. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_i), com região altamente dopada (τ_{cj}) e na base (τ_{sj}) medido em lâminas de Si-Cz tipo n, com difusão de boro com o dopante PBF20 na temperatura de 1000 °C.

Tempo (min)	Lâminas	τ_i (μs)	τ_{cj} (μs)	τ_{sj} (μs)
10	5	142	69	56
	6	134	66	63
	7	149	67	65
	8	130	57	63
	Média	139 \pm 8	65 \pm 5	62 \pm 4
20	6	48	58	73
	7	49	59	77
	Média	48 \pm 1	59 \pm 1	75 \pm 2
20	1	-	72	162
	7	58	57	192
	8	119	62	127
	Média	88 \pm 40	64 \pm 8	160 \pm 30
30	5	111	79	81
	6	108	84	90
	7	138	95	76
	8	114	95	94
	Média	118 \pm 14	88 \pm 8	85 \pm 8
40	3	160	54	63
	4	125	56	53
	5	180	71	94
	7	151	83	46
	Média	154 \pm 23	66 \pm 14	64 \pm 20
60	5	142	65	72
	7	146	81	66
	8	135	74	79
	Média	141 \pm 6	73 \pm 8	72 \pm 6

Da Figura 3.24 nota-se que para a temperatura de 900 °C e 1000 °C, o tempo de vida dos minoritários na base aumentou em substratos tipo p com a difusão de boro para a temperatura de 900 °C, o maior valor de 71 μs ocorreu para o tempo de 20 minutos, sendo 13 % maior que o resultado encontrado com o dopante PBF15, como mostra a Figura 3.25-a.

Na Figura 3.24-b comparam-se os resultados para a temperatura de 1000 °C. Da mesma forma que para a temperatura de 900 °C, o melhor resultado também foi medido para o tempo de processamento de 20 minutos. Neste caso, o melhor valor encontrado foi de 82 μs , um pouco maior que o melhor resultado para o dopante

PBF15, conforme mostra a Figura 3.25-b. Também se verifica que para a temperatura de difusão de 1000 °C, os valores de τ_{sj} são maiores quando o dopante PBF20 foi utilizado.

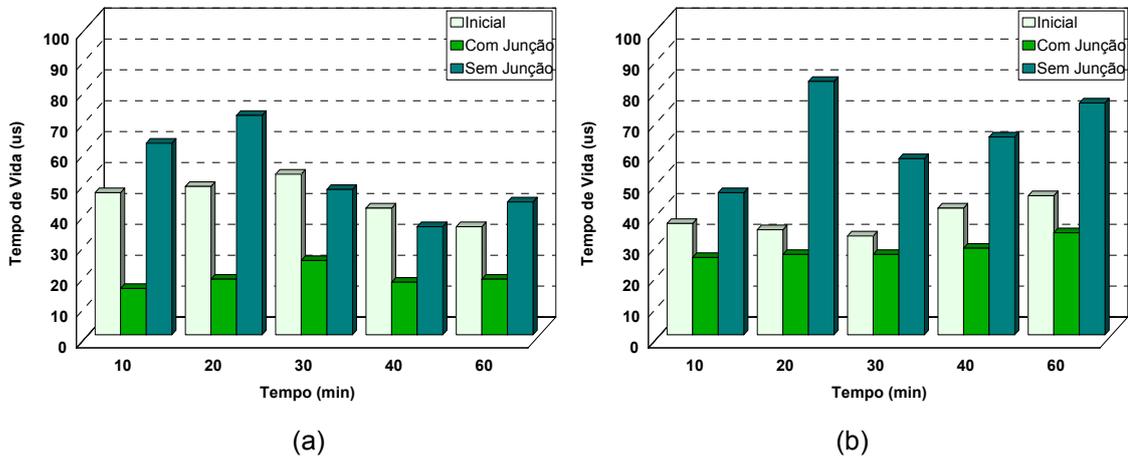


Figura 3.24. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C.

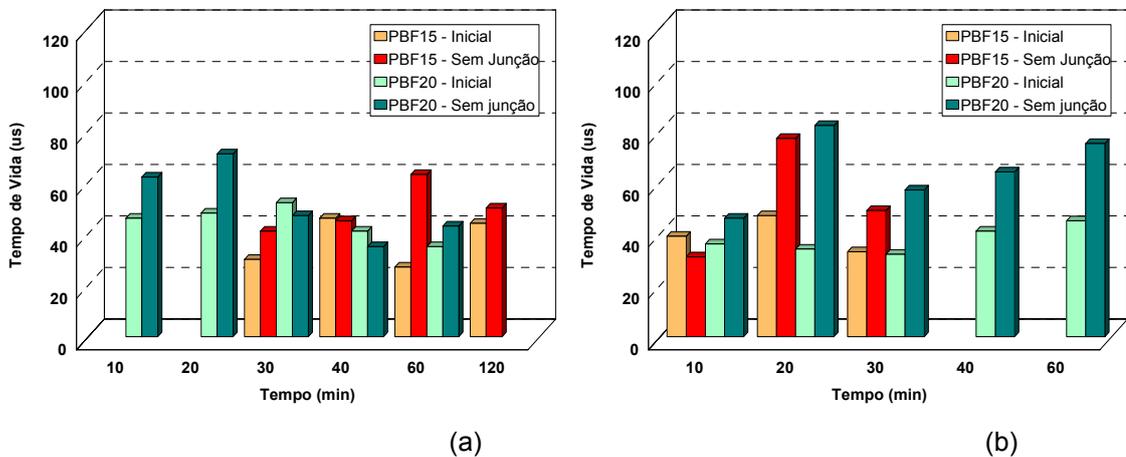


Figura 3.25. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício tipo p em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C.

Na maioria dos casos, o tempo de vida dos minoritários na base em lâminas de Si tipo n são menores que os valores iniciais, conforme mostra a Figura 3.26. Para ambas as temperaturas, o melhor resultado de τ_{sj} é obtido para o tempo de difusão de 20 minutos. O maior valor foi de 109 μ s e de 106 μ s para a temperatura de 900 °C e 1000 °C, respectivamente.

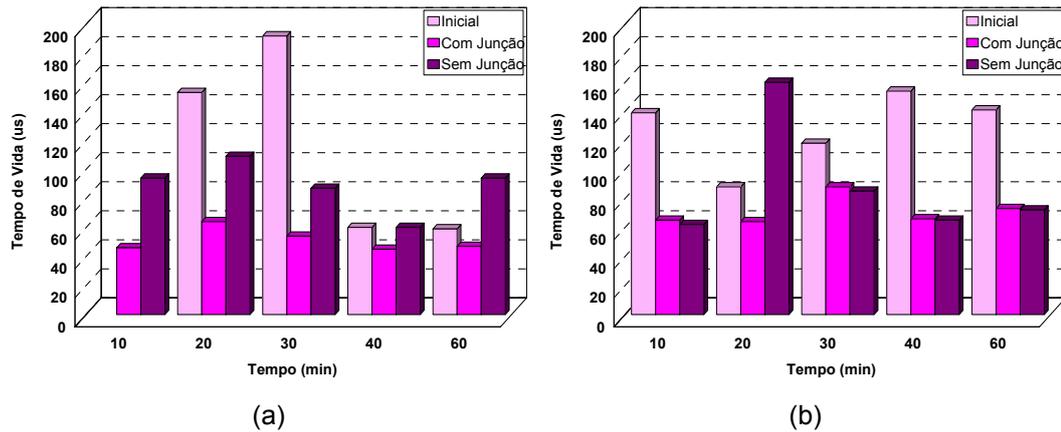


Figura 3.26. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C.

Da Figura 3.27-a, nota-se que com o dopante PBF20 em lâminas tipo n os valores de τ_{sj} são maiores e, conseqüentemente, o valor máximo obtido com este dopante ocorreu para a temperatura de 1000 °C e maior que o valor de 120 μs encontrado quando se utilizou o dopante PBF15. O valor de $\tau_{sj} = 160 \mu s$ é 33 % superior ao valor medido em lâminas dopadas com o dopante PBF15. Os melhores valores, para ambos dopantes, foram encontrados para o tempo de difusão de 20 minutos, conforme se pode observar na Figura 3.27-b.

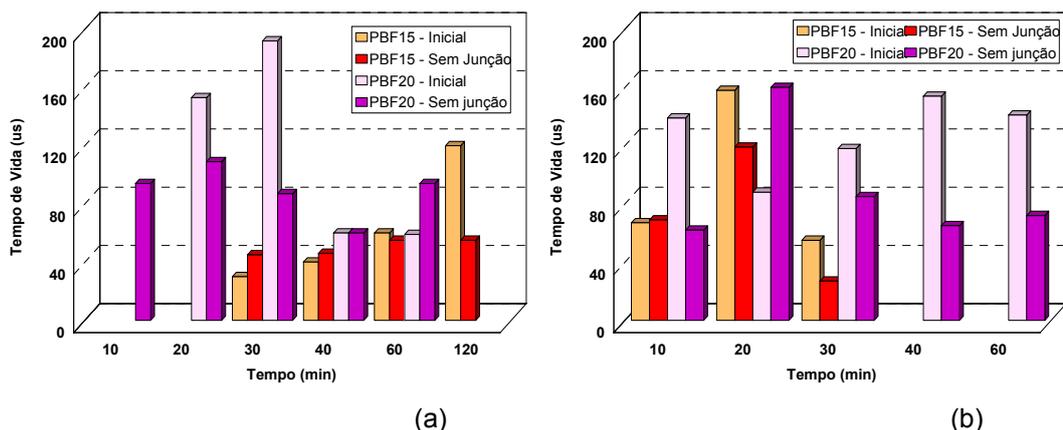


Figura 3.27. Tempo de vida dos portadores minoritários médio medido nas lâminas de silício tipo n em função do tempo de difusão de boro com os dopantes PBF15 e PBF20 para a temperatura de (a) 900°C e (b) 1000 °C.

Da comparação dos resultados para os substratos tipo p com tipo n e o dopante PBF20, apresentada na Figura 3.28 e na Figura 3.29, concluiu-se que o

tempo de vida na base após a difusão do dopante é maior nas lâminas de Si tipo n para ambas temperaturas e todos os tempos de processamento avaliados. Apesar de que nas amostras tipo p o τ_{sj} aumenta e nos substratos tipo n diminui em comparação com o τ_i , os melhores valores do tempo de vida dos portadores minoritários na base foram obtidos para lâminas de Si tipo n, porque a qualidade inicial do substrato é superior. Esta conclusão está ilustrada na Figura 3.29. O melhor valor de τ_{sj} para Si-Cz tipo p foi de 82 μs , sendo aproximadamente 50 % menor que o valor medido em substrato tipo n.

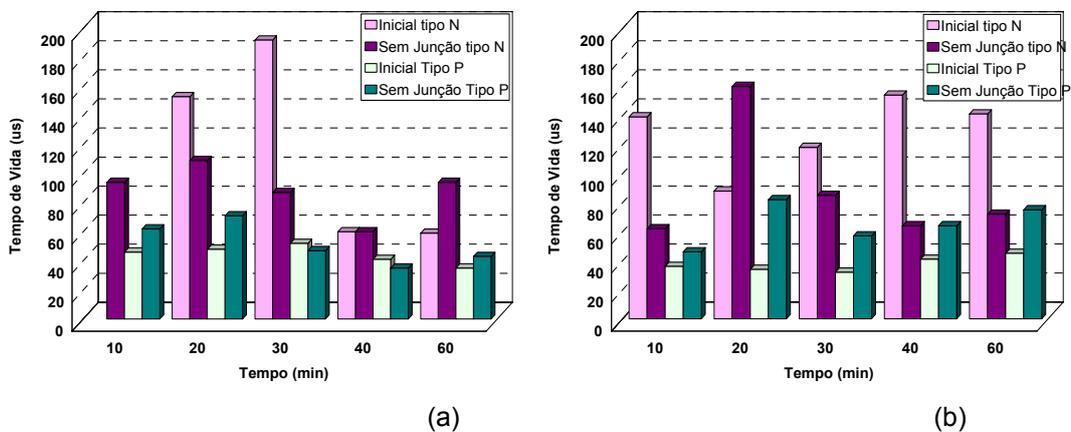


Figura 3.28. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio medido em lâminas de silício tipo n e tipo p em função do tempo de difusão de boro com o dopante PBF20 para a temperatura de (a) 900 °C e (b) 1000 °C.

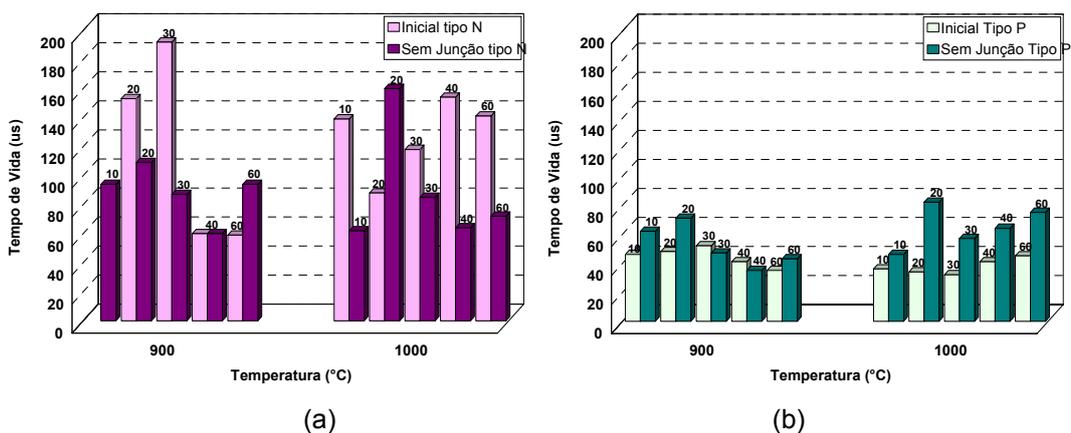


Figura 3.29. Comparação do tempo de vida dos portadores minoritários médio em função do tempo e temperatura de difusão de boro com o dopante

4. OTIMIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR FORMADO POR BORO

Neste capítulo apresenta-se otimização experimental do processo de fabricação de células solares em Si-Cz, tipo p com região altamente dopada formada pela deposição do dopante PBF20 e difusão em forno convencional. As etapas do processo de fabricação foram otimizadas, comparando as características elétricas das células solares. Após o desenvolvimento do processo completo, foram comparadas as células solares desenvolvidas com campo retrodifusor formado com boro e com dispositivos com BSF formado por alumínio.

4.1. Descrição do Processo de Fabricação

Foram utilizadas lâminas de Si-Cz tipo p, grau solar, para o desenvolvimento do processo de fabricação de células solares com 61,58 cm² de área e estrutura n⁺pp⁺. A partir dos resultados experimentais apresentados no capítulo 3, utilizou-se o dopante PBF20 para formar o campo retrodifusor posterior. Da avaliação prévia da resistência de folha em amostras tipo p, concluiu-se que a temperatura de difusão de 1000 °C é a mais adequada para formar a região de BSF. O tempo de difusão de 20 minutos foi selecionado, pois se obteve o melhor valor para o tempo de vida dos minoritários na base, após a difusão com o dopante PBF20. Portanto, a difusão de boro foi realizada a 1000 °C durante 20 minutos. As superfícies não foram passivadas com óxido de silício. Conforme mostra a Figura 3.25.

Para formar o emissor frontal de uma célula solar em Si tipo p, normalmente usa-se o fósforo como dopante tipo n e o boro como dopante tipo p, ambos a partir de fontes líquidas. O emissor deve apresentar uma dopagem com profundidade suficiente para não ser perfurado pela malha de metalização e concentração em superfície elevada para diminuir a resistência de contato.

As células solares desenvolvidas têm estrutura n^+pp^+ , conforme ilustra a Figura 4.1. A região n^+ foi formada pela difusão de fósforo em forno convencional com tubo de quartzo. Foi utilizado o dopante $POCl_3$ para formar o emissor n^+ . Esta técnica é muito utilizada na fabricação de células solares industriais [63].

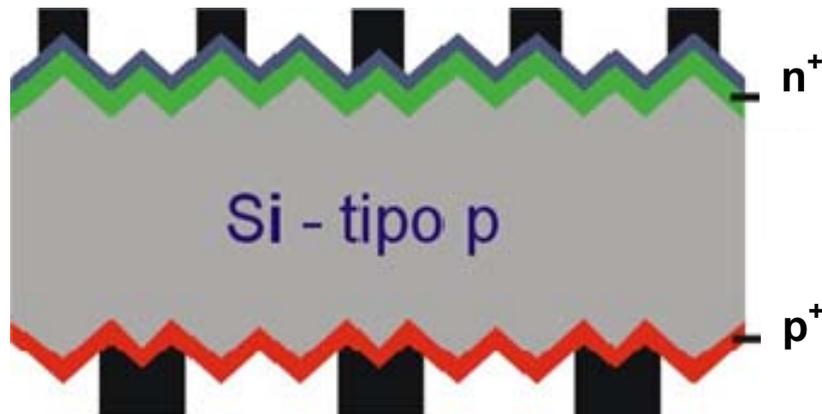


Figura 4.1. Estrutura n^+pp^+ de células solares.

Para reduzir as etapas do processo e, conseqüentemente, os custos de produção, as lâminas foram oxidadas no mesmo processo térmico em que foi realizada a difusão de boro [63]. Este procedimento tem por objetivo a formação de um óxido na superfície da lâmina de silício que protege a região dopada com boro durante a difusão de fósforo. A espessura deste isolante (óxido de silício) foi determinada pela temperatura e pelo tempo de processamento.

Normalmente é necessário realizar quatro passos térmicos a alta temperatura para o processamento de uma célula solar [60]: 1) oxidação para proteger uma face da difusão de fósforo, 2) difusão de fósforo, 3) difusão de alumínio e 4) queima das pastas de metalização. Ao se realizar a difusão de boro no mesmo passo térmico que a oxidação, além de reduzir um passo térmico a alta temperatura, com o dopante PBF20 durante a oxidação continua a difusão de boro, produzindo um campo retrodifusor mais profundo.

A região n^+ forma a junção np e após a difusão de fósforo, foi realizada a remoção do óxido formado durante a difusão e foi depositado o filme antirreflexo. A lâmina foi, então, metalizada na face frontal e posterior e em seguida foram isoladas as bordas com radiação laser.

As etapas do processo de fabricação de células solares foram:

- 1- Texturação;
- 2 - Limpeza RCA;
- 3 - Deposição de boro por *spin-on*;
- 4 - Difusão de boro e oxidação em único passo térmico em forno convencional com tubo de quartzo;
- 5 - Deposição de resina na face com boro e ataque com HF tampão;
- 6 - Limpeza da resina e limpeza RCA;
- 7 - Difusão de fósforo com POCl_3 em forno convencional;
- 8 - Retirada do óxido e limpeza RCA2;
- 9 - Deposição do filme antirreflexo;
- 10 - Deposição da malha de metalização por serigrafia;
- 11 - Queima das pastas de metalização e
- 12 - Isolamento e/ou corte com radiação laser.

Após a texturação, limpeza padrão RCA e deposição do dopante PBF20 pela técnica de deposição por *spin-on*, as lâminas foram introduzidas num forno convencional com tubo de quartzo para difusão de boro e oxidação em único passo térmico.

Durante a oxidação, nas duas faces da lâmina cresce óxido de silício. Para deixar o óxido em somente uma face da lâmina e removê-lo na outra face, foi necessário depositar resina fotossensível em uma das faces da lâmina. Na face com resina fotossensível, o óxido permaneceu quando a amostra foi mergulhada em solução de HF tampão com a finalidade de remover o óxido na face da lâmina em que foi realizada a difusão de fósforo. A deposição da resina foi efetuada no Laboratório de Fotolitografia do NT-Solar, utilizando o equipamento *spinner*, também utilizado para a deposição do dopante PBF20 por *spin-on*.

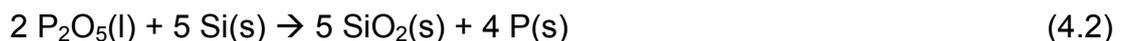
Após a limpeza da resina e limpeza química RCA, as lâminas foram introduzidas no forno específico para a difusão de fósforo. Devido ao óxido rico em fósforo formado durante a difusão, foi implementado um ataque em HF diluído em água deionizada e realizada a limpeza RCA2. Para analisar o processo e comparar

os resultados, foram retiradas lâminas após os processos de difusão de boro com PBF20 e de fósforo com o POCl_3 para medição da resistência de folha.

Na difusão de fósforo, o objetivo é difundir impurezas em quantidade controlada e formar a junção pn em lâminas tipo p, modificando as propriedades elétricas do material. O fósforo é o dopante tipo n mais utilizado na fabricação de células solares. A dopagem a partir de POCl_3 é a mais usada, sendo o POCl_3 um líquido ultrapuro mantido em um borbulhador de quartzo. As lâminas foram cuidadosamente colocadas em um porta-lâminas, de quartzo ou de carbeto de silício, e foram introduzidas no forno convencional para a difusão do dopante. As temperaturas deste processo variam de 875 °C a 1000 °C. O forno estabilizou na temperatura desejada e durante este procedimento foi introduzida, juntamente com o N_2 , uma determinada vazão de oxigênio ultrapuro (O_2). O O_2 serve para criar uma fina camada de óxido que protege a lâmina contra o ataque causado pelo cloro (Cl_2) que será liberado. Quando atingido o tempo e a temperatura desejados, uma terceira válvula é aberta e uma vazão de N_2 passa através do borbulhador, carregando para dentro do forno o POCl_3 . A quantidade de átomos e a profundidade da junção são determinadas por fatores como: temperatura no tubo, temperatura do borbulhador, fluxo de N_2 através do borbulhador, fluxo total de gases, do tempo de processo entre outros. No tubo de quartzo ocorre a formação de P_2O_5 , como segue [62], [64]:



A difusão de fósforo nas superfícies ocorre com a redução de P_2O_5 pelo silício, de acordo com a seguinte reação:



Trabalhos anteriores desenvolvidos no NT-Solar demonstraram que a utilização de uma concentração maior de POCl_3 no ambiente do forno resulta em uma menor dispersão dos valores de resistência de folha, quando comparados à concentração de 0,17 %, frequentemente utilizada em laboratório. Durante o processo de difusão de fósforo, há a formação de uma camada de fosforosilicato e

este é indesejado para as células solares. Portanto, este óxido foi removido com um ataque químico em uma solução de água deionizada e ácido fluorídrico com concentração de 1,2 %, com posterior limpeza em RCA2 [65]. Em seguida, um filme antirreflexo de TiO_2 foi depositado na face frontal, das lâminas com o auxílio da evaporadora de metais. Este filme permite diminuir ainda mais a refletância das células [66], proporcionando um aumento na eficiência das células solares. Para a deposição deste filme por feixe de elétrons, foi utilizada a evaporadora, da marca BJD 2000, ilustrada na Figura 4.2.

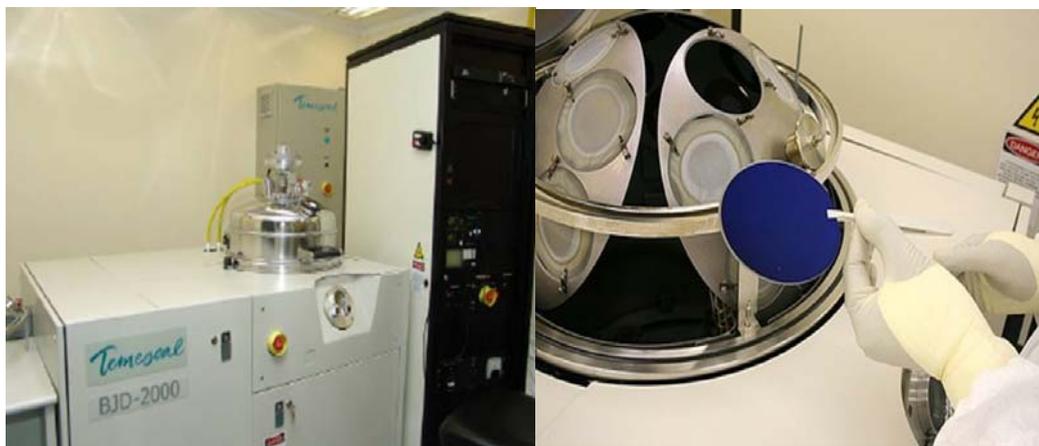


Figura 4.2. Evaporadora de filmes antirreflexo em alto vácuo.

O processo seguinte foi à deposição da malha metálica por serigrafia em ambas as faces das células solares. A formação da malha metálica por serigrafia tem sido usada na indústria eletrônica desde o fim dos anos 70 e atualmente é a forma mais usada pela indústria de células fotovoltaicas para deposição da malha de metalização sobre as células solares. O processo de serigrafia pode ser resumido da seguinte forma [67]:

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

A metalização da célula solar consiste também na implementação dos contatos elétricos por meio da malha metálica depositada sobre ambas as faces. Com o equipamento “*screen-printer*” mostrado na Figura 4.3, foi depositada a pasta

contendo prata ou alumínio e prata sobre a lâmina de silício, segundo um desenho gravado em uma máscara.

As células foram metalizadas por serigrafia com a pasta de prata PV156 na face frontal e a pasta de alumínio e prata PV202 na face posterior, fornecidas pelo fabricante DuPont.



Figura 4.3. Equipamento de serigrafia (*screen printing*) utilizado na deposição de pastas metálicas.

Para implementar o processo de queima das pastas metálicas, as lâminas foram colocadas no forno de esteira da marca RTC, mostrada na Figura 4.4. Este forno é constituído de lâmpadas cuja emissão de radiação situa-se no infravermelho e no visível. Estas são agrupadas por zonas controladas de maneira independente. Para secagem da pasta a baixa temperatura, a temperatura de aquecimento pode ser inferior a 200°C. A secagem foi realizada com a metalização em ambas as faces das lâminas e logo após elas retornaram ao forno para a queima final das pastas simultaneamente, com temperaturas entre 800 °C e 900 °C. A temperatura e a velocidade da esteira foram variadas para aperfeiçoar este processo. Temperaturas mais elevadas são necessárias para que compostos contidos na pasta ataquem o filme antirreflexo, permitindo assim que o metal penetre até formar um contato com a camada superficial da lâmina de silício em ambas as faces estabelecendo o contato elétrico com o silício. Este método é de relativo baixo custo e produz trilhas metálicas da ordem de 100 µm, mas cria limitações quanto ao desenho de uma célula solar ótima. Por exemplo, há a necessidade de uma alta concentração do dopante na superfície [68]. Na última etapa, a lâmina é resfriada. Durante a passagem da lâmina no forno de radiação infravermelha, as lâminas são submetidas

a três zonas de temperatura diferente e a velocidade da esteira e mantida constante. Um dos principais parâmetros para avaliação do resultado da metalização é o fator de forma. Da mesma forma, a corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto também dependem do processo de metalização.



Figura 4.4. Forno de esteira para a queima final das pastas, com diferentes temperaturas.

Para finalizar, as bordas foram cortadas e foi isolado o emissor frontal da região posterior com um sistema de radiação laser. Este processo é utilizado para evitar o curto-circuito entre as faces da lâmina. Foi utilizado o equipamento 4000 Series YAG Laser Systems, da empresa US Laser Corporation.

A Figura 4.5-a apresenta o equipamento de corte com radiação a laser e a Figura 4.5-b mostra uma lâmina de Si solar posicionada sobre a mesa com movimentação X-Y. O sistema laser é operado no painel frontal do equipamento e também pelo microcomputador disponível. O carregamento e descarregamento das células solares foi manual, isto é, somente uma célula solar foi processada por vez.

Para a caracterização elétrica das células solares foi utilizado um sistema de medição composto por lâmpadas halógenas que produzem a irradiância de 1000 W/m^2 , necessária para a medição, e com espectro solar próximo ao AM1,5G. A base metálica é refrigerada para manter a célula solar com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme as normas padrão de medição. O sistema completo está ilustrado na Figura 4.6.

O sistema de aquisição de dados é automatizado. Por meio de um programa computacional, uma fonte de tensão/corrente e multímetros aplica-se uma diferença de potencial e mede-se a corrente elétrica (curva I-V), com a célula sob irradiância e temperatura controladas.



Figura 4.5. a) Equipamento de corte com radiação laser e b) lâmina de Si posicionada na mesa com movimentação X-Y.



Figura 4.6. Equipamento utilizado para a medição da curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (I-V) sob condições padrão de 1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura das células de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A célula solar foi colocada sobre uma plataforma metálica, conforme mostra a Figura 4.7, para realizar o contato elétrico e térmico. A parte posterior da célula é fixada na plataforma metálica por meio de vácuo. Os contatos elétricos na face frontal são realizados por meio de ponteiras.

A partir dos parâmetros elétricos obtidos da curva I-V e da medição da resistência de folha, foram otimizadas as etapas do processo de fabricação de células solares fabricadas em Si-Cz tipo p, com região de BSF formada com o dopante PBF20 e difusão em forno convencional.

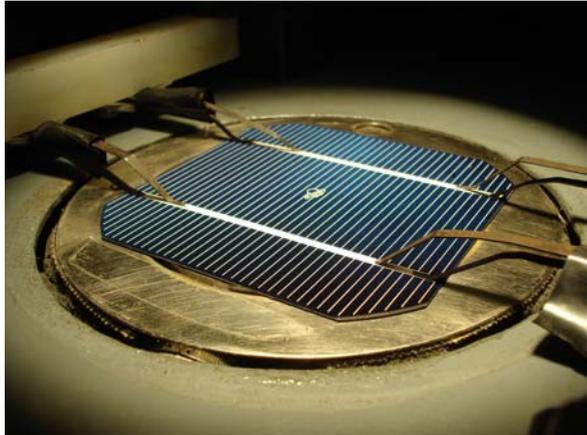


Figura 4.7. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medições.

4.2. Análise da Influência de Parâmetros do Processo de Fabricação

4.2.1. Influência dos Gases Durante a Entrada das Lâminas na Difusão de Fósforo

Os parâmetros do processo de difusão para análise da influência dos gases durante a entrada das lâminas no tubo de quartzo foi à presença de N_2 ou O_2 no ambiente do forno. Foi utilizado N_2 5.0 e O_2 4.0.

A difusão de fósforo foi implementada na temperatura de $875\text{ }^\circ\text{C}$. Com base em trabalhos anteriores [67], o processo de queima das pastas de metalização foi implementado a $870\text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de esteira de 180 cm/min . Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores médios e o desvio padrão da resistência de folha em uma das amostras processadas em cada lote. Salienta-se que nas lâminas foi, primeiramente, realizada a difusão de boro a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos, seguida da oxidação com temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos e, após estes processos, foi executada a difusão de fósforo. Observa-se que o tipo de gás presente durante a entrada das lâminas no tubo de quartzo altera a resistência de

folha do BSF formado com boro.

A presença de O_2 resulta em uma resistência de folha menor. Ao contrário do dopante BBr_3 , o dopante PBF20 está presente durante a formação do emissor de fósforo e durante a segunda difusão o dopante continua a penetração no silício. Esta é uma das vantagens de utilizar o dopante PBF20, pois conforme comentado anteriormente, o campo retrodifusor deve ter uma baixa resistência de folha. A resistência de folha do emissor é similar e não apresenta uma dependência clara com o tipo de gás na entrada das amostras. Nota-se que o desvio padrão é similar para as duas regiões altamente dopadas.

Tabela 4.1 Resistência de folha (R_{\square}) após a difusão de boro com oxidação a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos e difusão de fósforo com diferentes gases durante a entrada das lâminas de Si-Cz no ambiente do forno de difusão de fósforo.

Gás	$R_{\square\text{Boro}} (\Omega/\square)$	$R_{\square\text{Fósforo}} (\Omega/\square)$
N_2	46 ± 4	32 ± 3
O_2	27 ± 2	29 ± 2

Para verificar a influência dos gases na entrada para a difusão de fósforo, foram processadas quatro amostras em cada lote. Na Tabela 4.2 apresenta-se a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), atenção de circuito aberto (V_{oc}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η) de cada célula solar e os valores médios onde as características elétricas das melhores células solares estão destacadas. Verifica-se que a eficiência média é da ordem de 10 % independente do tipo de gás.

O fator de forma é o principal responsável pela limitação da eficiência. A maior eficiência obtida em cada processo foi destacada na Tabela 4.2. Apesar dos valores médios dos parâmetros elétricos serem similares para ambos os processos, a maior eficiência de aproximadamente 11,1 % foi alcançada com a presença de N_2 durante a entrada das lâminas de Si, conforme mostra a Figura 4.8, onde se pode notar com a comparação as curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada (J-V), com os dois gases.

Na Figura 4.8 nota-se que todos os parâmetros elétricos são similares com a presença de N_2 e O_2 . Podia-se esperar que o melhor resultado fosse obtido quando O_2 estivesse presente, pois apresentou a menor resistência de folha, porém a concentração em superfície dos dopantes pode estar limitando o fator de forma ou o tempo de vida dos portadores minoritários é relativamente diferente nas lâminas.

Tabela 4.2. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos para diferentes gases durante a entrada das lâminas no ambiente do forno de difusão de fósforo.

Gás	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
N_2	574,84	28,76	0,669	11,06
	574,71	28,63	0,653	10,76
	561,25	28,00	0,575	9,05
	568,83	28,59	0,627	10,20
Média	570 ± 7	$28,5 \pm 0,3$	$0,63 \pm 0,04$	$10,3 \pm 0,9$
O_2	566,99	28,12	0,646	10,31
	563,55	28,32	0,593	9,47
	567,49	28,61	0,621	10,09
	568,60	27,83	0,636	10,06
Média	$566,7 \pm 2,2$	$28,2 \pm 0,3$	$0,62 \pm 0,02$	$10,0 \pm 0,4$

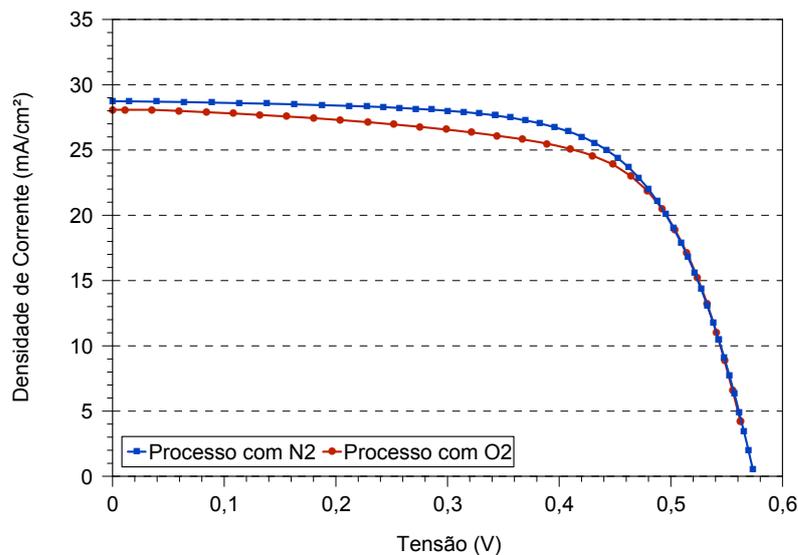


Figura 4.8. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos e com diferentes gases na entrada das lâminas para a difusão de fósforo.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores médios da resistência de folha. Ao contrário do resultado apresentado na Tabela 4.1, observa-se que a resistência de folha na face com boro é similar para os dois gases. Conforme esperado, a resistência de folha na face com fósforo permanece a mesma que a apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.3. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C durante 60 minutos e difusão de fósforo com diferentes gases durante a entrada das lâminas de Si-Cz no ambiente do forno de difusão de fósforo.

Gás	$R_{\square\text{Boro}} (\Omega/\square)$	$R_{\square\text{Fósforo}} (\Omega/\square)$
N_2	28 ± 2	32 ± 6
O_2	30 ± 3	33 ± 2

Comparando os resultados da Tabela 4.4 com aqueles apresentados na Tabela 4.2, verifica-se que com o aumento do tempo de oxidação a eficiência média diminuiu para ambos tipos de gases, provocada principalmente pela diminuição do fator de forma. Provavelmente a concentração em superfície ou o tempo de vida dos minoritários na base também foram alterados, com o aumento do tempo de oxidação de 20 minutos para 60 minutos.

Tabela 4.4. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a 900 °C durante 60 minutos para diferentes gases durante a entrada das lâminas no ambiente do forno de difusão de fósforo.

Gás	$V_{oc} (mV)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	FF	η (%)
N_2	566,6	27,93	0,619	9,81
	566,9	28,34	0,602	9,68
	572,7	28,44	0,628	10,24
	573,2	28,73	0,601	9,91
	568,9	28,31	0,598	9,64
Média	568 ± 2	$28,1 \pm 0,3$	$0,60 \pm 0,02$	$9,7 \pm 0,1$
O_2	558,4	26,77	0,604	9,04
	547,1	27,06	0,529	7,84
	566,1	26,78	0,643	9,76
	560,9	26,73	0,606	9,09
	562,5	26,86	0,611	9,25
Média	559 ± 7	$26,8 \pm 1$	$0,60 \pm 0,04$	$9,0 \pm 0,7$

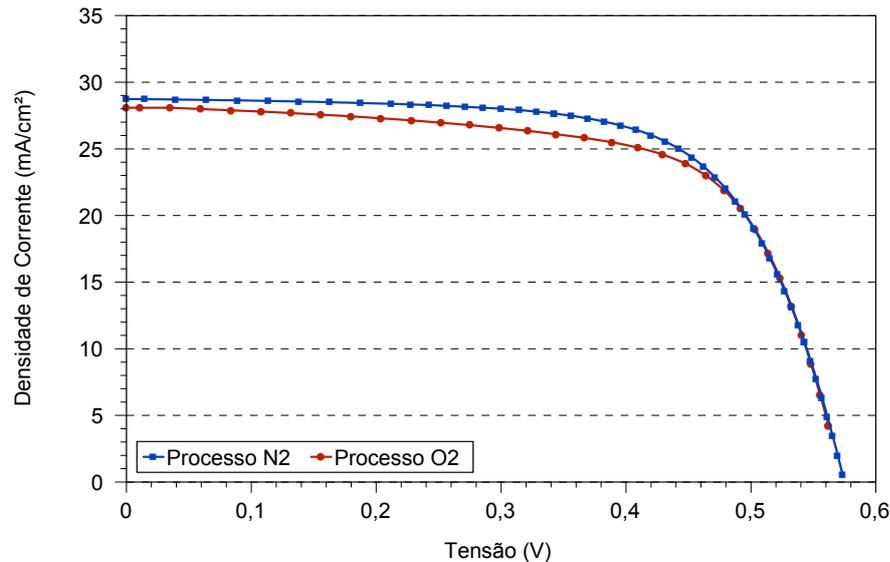


Figura 4.9. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a 900 °C durante 60 minutos e com diferentes gases na entrada das lâminas para a difusão de fósforo.

4.2.2. Otimização do Tempo de Oxidação

Dos resultados discutidos anteriormente, verificou-se que a oxidação, realizada no mesmo passo térmico que a difusão de boro com o dopante PBF20 para proteger a face com boro da difusão de fósforo, afeta a eficiência das células solares. Durante o tempo de oxidação, a difusão de boro continua e, portanto, um maior tempo no forno pode alterar a concentração em superfície e a profundidade da região altamente dopada p^+ .

Para avaliar a influência desta etapa, foram realizados processos para o tempo de oxidação de 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos e 60 minutos. Utilizaram-se oito lâminas em cada processo com o O_2 na entrada das lâminas para a difusão de fósforo e foram mantidos os demais parâmetros do processo.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da resistência de folha. Verifica-se que a resistência de folha na face com boro praticamente não é alterada pelo tempo de oxidação com valor médio medido de 26 Ω/\square a 30 Ω/\square . Somente para o tempo de oxidação de 30 minutos ocorre um valor maior, com baixa uniformidade.

Tabela 4.5. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C e difusão de fósforo na temperatura 875 °C com diferentes tempos de oxidação.

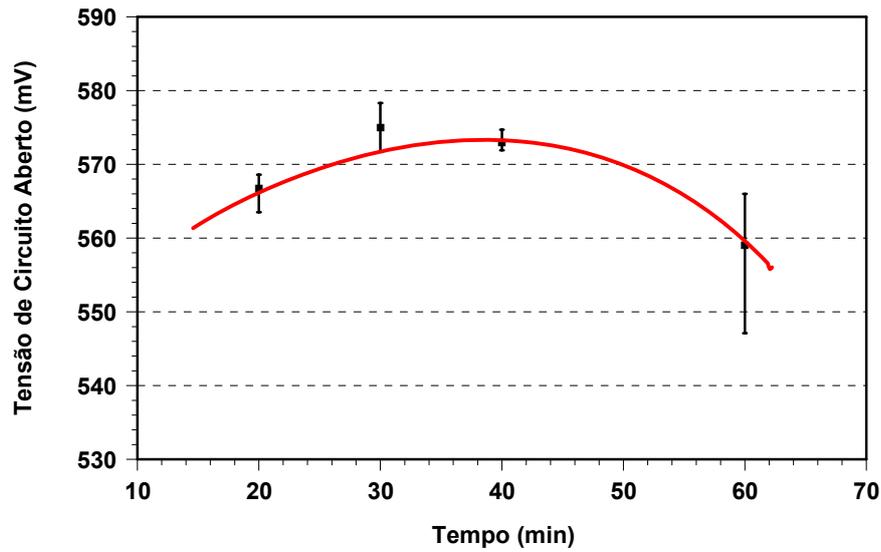
Tempo de oxidação (minutos)	$R_{\square\text{Boro}} (\Omega/\square)$	$R_{\square\text{Fósforo}} (\Omega/\square)$
20	26 ± 5	32 ± 6
30	54 ± 18	29 ± 6
40	26 ± 5	32 ± 6
60	30 ± 1	32 ± 2

As características elétricas das células solares com a difusão de fósforo na temperatura 875 °C em função do tempo de oxidação são mostradas na Tabela 4.6. A menor eficiência média ocorre para o maior tempo de oxidação, com redução de todos os parâmetros elétricos. Para os demais tempos de oxidação, a eficiência média é igual ou maior que 10 %. Também se verifica que para o tempo de 30 minutos ocorre o maior desvio padrão dos parâmetros elétricos, provavelmente devido a não uniformidade da resistência de folha.

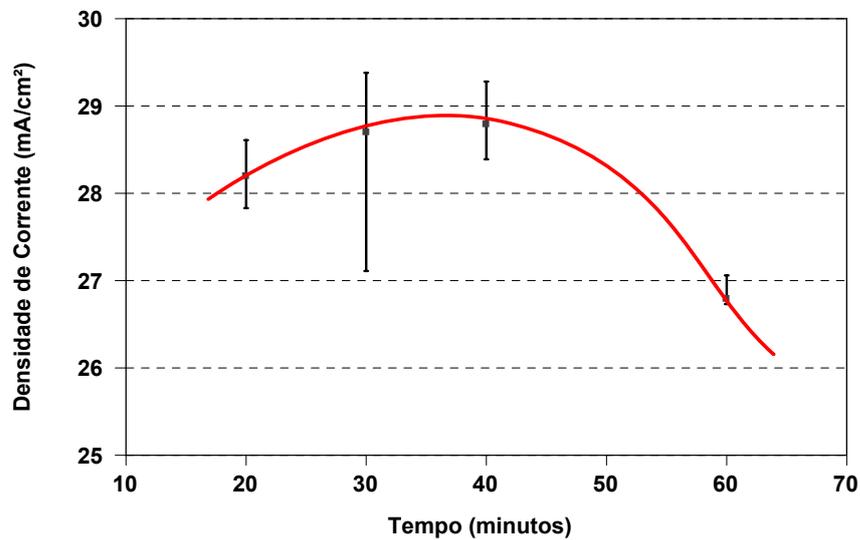
Tabela 4.6. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com a difusão de fósforo na temperatura 875 °C e com oxidação a 900 °C para diferentes tempos de oxidação.

Tempo de oxidação (min)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
20	566,9	28,12	0,646	10,31
	563,5	28,32	0,593	9,47
	567,5	28,61	0,622	10,09
	568,6	27,83	0,636	10,06
Média	566,7 ± 2	28,2 ± 0,3	0,625 ± 0,023	10,0 ± 0,4
30	576,7	28,85	0,683	11,4
	576,7	29,38	0,670	11,4
	578,3	29,05	0,694	11,7
	571,7	28,89	0,639	10,6
	573,3	27,11	0,590	9,2
Média	575 ± 3	28,7 ± 0,9	0,66 ± 0,04	10,8 ± 1,0
40	574,7	28,39	0,662	10,81
	574,3	29,05	0,653	10,89
	576,7	28,70	0,649	10,75
	571,9	28,90	0,600	9,92
	574,4	29,28	0,611	10,28
Média	575 ± 3	28,8 ± 0,6	0,64 ± 0,04	10,5 ± 0,4
60	558,4	26,77	0,604	9,04
	547,1	27,06	0,529	7,84
	566,0	26,78	0,644	9,76
	560,9	26,73	0,606	9,09
	562,5	26,86	0,612	9,25
Média	559 ± 7	26,8 ± 0,1	0,60 ± 0,04	9 ± 0,7

Na Figura 4.10 apresenta-se a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito em função do tempo de oxidação. Os melhores resultados são encontrados para os tempos de oxidação de 30 minutos e 40 minutos. Tanto a V_{oc} quanto a J_{sc} decrescem para o tempo de oxidação de 60 minutos em aproximadamente 3 % e 7 %, respectivamente.



(a)

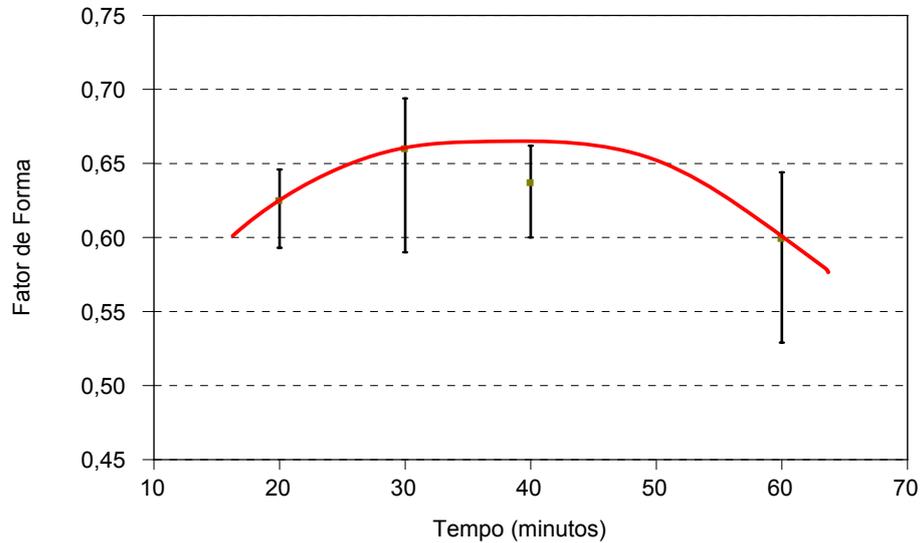


(b)

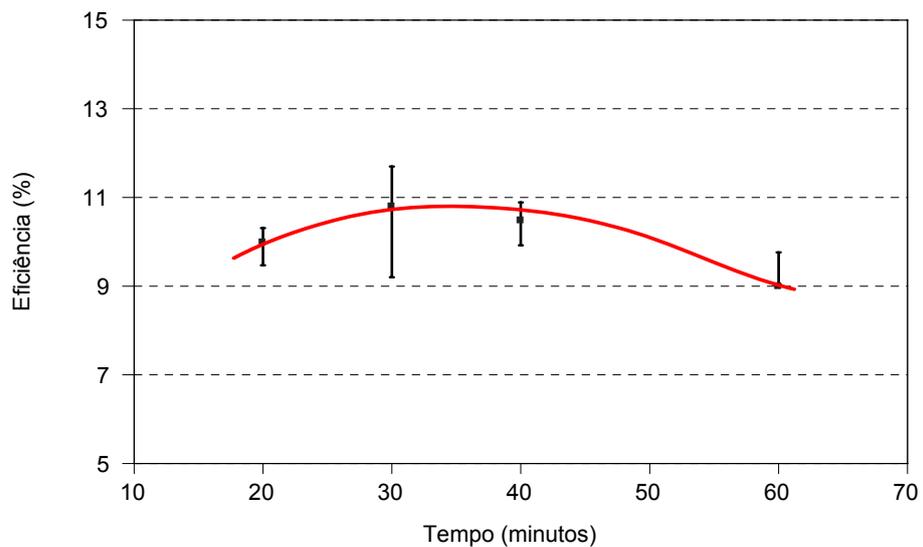
Figura 4.10. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função do tempo de oxidação.

Da Figura 4.11 verifica-se que para o tempo de 30 minutos de oxidação ocorre o maior fator de forma FF, influenciando diretamente a eficiência das células

solares. Para o tempo de difusão de 60 minutos o FF apresenta um decréscimo de aproximadamente 17 %.



(a)



(b)

Figura 4.11. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função do tempo de oxidação.

Na Figura 4.12 comparam-se as características elétricas das melhores células processadas com diferentes tempos de oxidação. Neste caso, também a melhor eficiência, de 11,7 %, ocorre para o tempo de difusão de 30 minutos, devido principalmente ao maior FF. Para o tempo de oxidação de 20 minutos e 60 minutos a J_{sc} e a V_{oc} diminuíram em relação aos tempos de oxidação de 30 e 40 minutos. Este

resultado pode estar sendo influenciado por outras variáveis, tais como a texturação ou metalização.

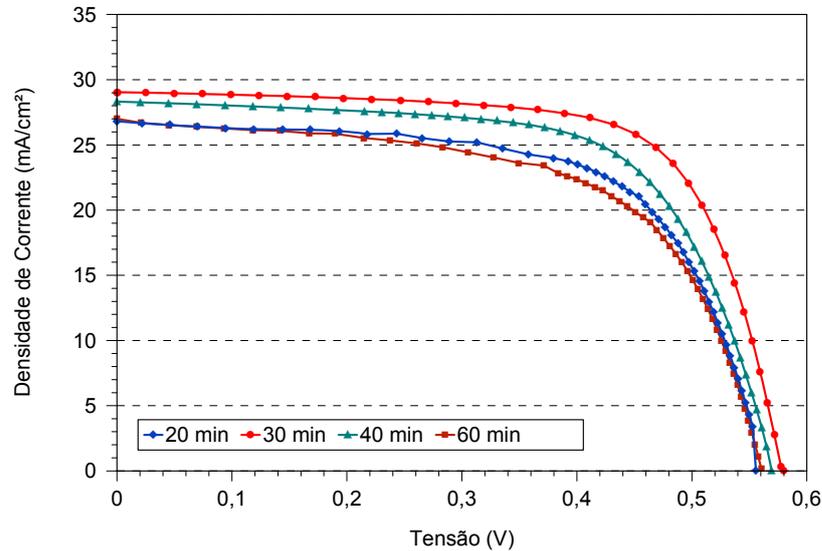


Figura 4.12. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas com oxidação a 900 °C e diferentes tempos de oxidação.

Portanto, desta análise pode-se concluir que um tempo de oxidação maior que 30 minutos é suficiente para proteger a face com boro da difusão de fósforo. Porém, para um tempo superior a 60 minutos a etapa de oxidação afeta o perfil de dopagem de boro, reduzindo a eficiência das células solares. Portanto, visando o custo de produção, o tempo de difusão de 30 minutos é suficiente para produzir a espessura de óxido de silício para uma temperatura de 900 °C.

4.2.3. Influência da Velocidade da Esteira e Temperatura de Queima de Pastas

Após avaliar o tipo de gás na entrada das lâminas de Si no tubo de quartzo para a difusão de fósforo e o tempo de oxidação, também foi otimizada a velocidade da esteira durante o processo de queima das pastas de metalização. Para esta análise mantiveram-se os parâmetros utilizados anteriormente e utilizou-se o processo apresentado em 4.1. Para que a metalização por serigrafia seja adequada é necessário que a profundidade da junção pn seja maior que 0,6 μm evitando, assim, que a prata perfure a junção durante o processo de queima. Para a obtenção de baixa resistência de contato, suficiente para resultar em um fator de forma

adequado, é necessário que a concentração em superfície do dopante seja da ordem de 10^{20} átomos/cm³ a 10^{21} átomos/cm³ [68].

Para avaliar a influência da velocidade da esteira (v_{Esteira}) durante a queima das pastas de alumínio e de prata/alumínio, variou-se este parâmetro para as seguintes temperaturas de queima (T_{Queima}): 820 °C, 830 °C e 840 °C. Nestes processos de queima foi utilizada a máscara para formação da malha metálica posterior padrão do NT-solar com trilhas de 100 μm . A velocidade da esteira do forno utilizada foi de 180 cm/min, 200 cm/min, 220 cm/min e 240 cm/min e foram fabricadas, em média, quatro células solares para cada processo. A Tabela 4.7 apresenta as características elétricas médias das células solares fabricadas para as temperaturas de 820 °C, 830 °C e 840 °C e diferentes velocidades de esteira e a Tabela 4.8 mostra as características elétricas das melhores células fabricadas em cada processo.

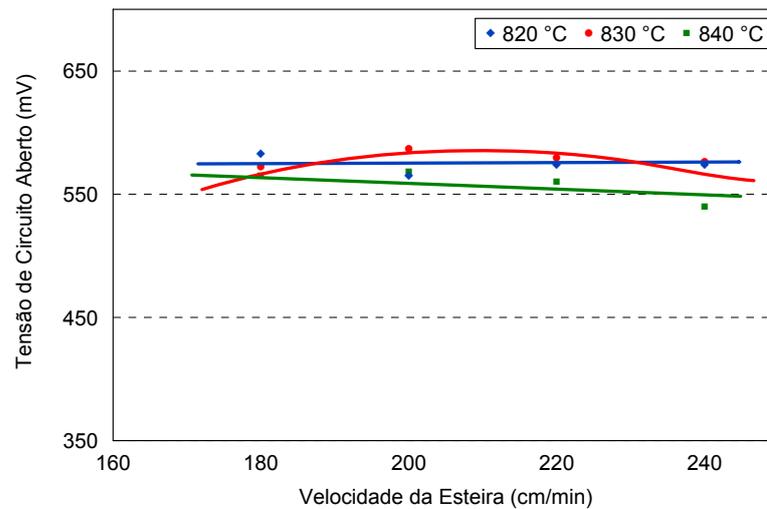
Tabela 4.7. Valores médios das características elétricas das células solares metalizadas com temperaturas de 820 °C, 830 °C e 840 °C e com diferentes velocidades de esteira.

T_{Queima} (°C)	v_{Esteira} (cm/min)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
820	180	583,9 ± 5,0	30,3 ± 0,9	0,565 ± 0,03	10,0 ± 0,6
	200	565,6 ± 16	30,8 ± 0,4	0,501 ± 0,03	8,7 ± 0,7
	220	574,8 ± 12	30,6 ± 0,5	0,55 ± 0,110	9,7 ± 2,3
	240	574,8 ± 13	30,6 ± 0,5	0,55 ± 0,110	9,7 ± 2,3
830	180	572,4 ± 7,0	30,3 ± 0,5	0,529 ± 0,02	9,2 ± 0,4
	200	587,0 ± 4,0	30,5 ± 0,2	0,725 ± 0,02	13,0 ± 1,0
	220	580,0 ± 4,0	30,5 ± 0,3	0,672 ± 0,01	11,9 ± 1,0
	240	576,0 ± 2,0	26,8 ± 6,0	0,563 ± 0,01	8,2 ± 0,1
840	180	565,7 ± 10	30,3 ± 1,8	0,542 ± 0,02	9,3 ± 0,6
	200	568,0 ± 9,0	29,3 ± 0,1	0,563 ± 0,01	9,4 ± 1,0
	220	560,8 ± 4,7	30,2 ± 0,2	0,518 ± 0,02	8,8 ± 0,5
	240	540,0 ± 30	27,6 ± 2,4	0,440 ± 0,08	6,7 ± 2,0

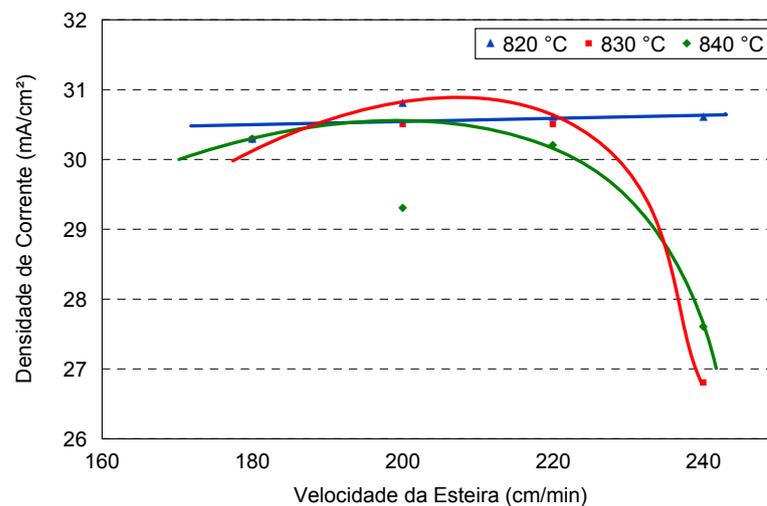
Os melhores resultados ocorrem para a temperatura de queima de 830 °C e todas as velocidades de esteira. Para as três T_{Queima} avaliadas, a velocidade de esteira que resultou nas melhores eficiências foi de 180 cm/min e 200 cm/min. Das

Figuras 4.13 e 4.14 pode-se avaliar os valores médios das características elétricas em função de V_{Esteira} para os diferentes valores de T_{Queima} .

Na Figura 4.13 mostra-se a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito. Em geral, a V_{oc} decresce para a velocidade de 180 cm/s em aproximadamente 9 %. Observa-se que a J_{sc} tende a diminuir com o aumento da V_{Esteira} para as duas maiores temperaturas de queima.



(a)



(b)

Figura 4.13. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função da velocidade da esteira das células solares fabricadas com as temperaturas de queima das pastas de metalização de 820 °C, 830 °C e 840 °C.

Da Figura 4.14 verifica-se que para a velocidade de esteira de 200 cm/s e T_{Queima} de 830 °C ocorre o maior fator de forma. Também se pode observar que o fator de forma influencia diretamente na eficiência das células solares.

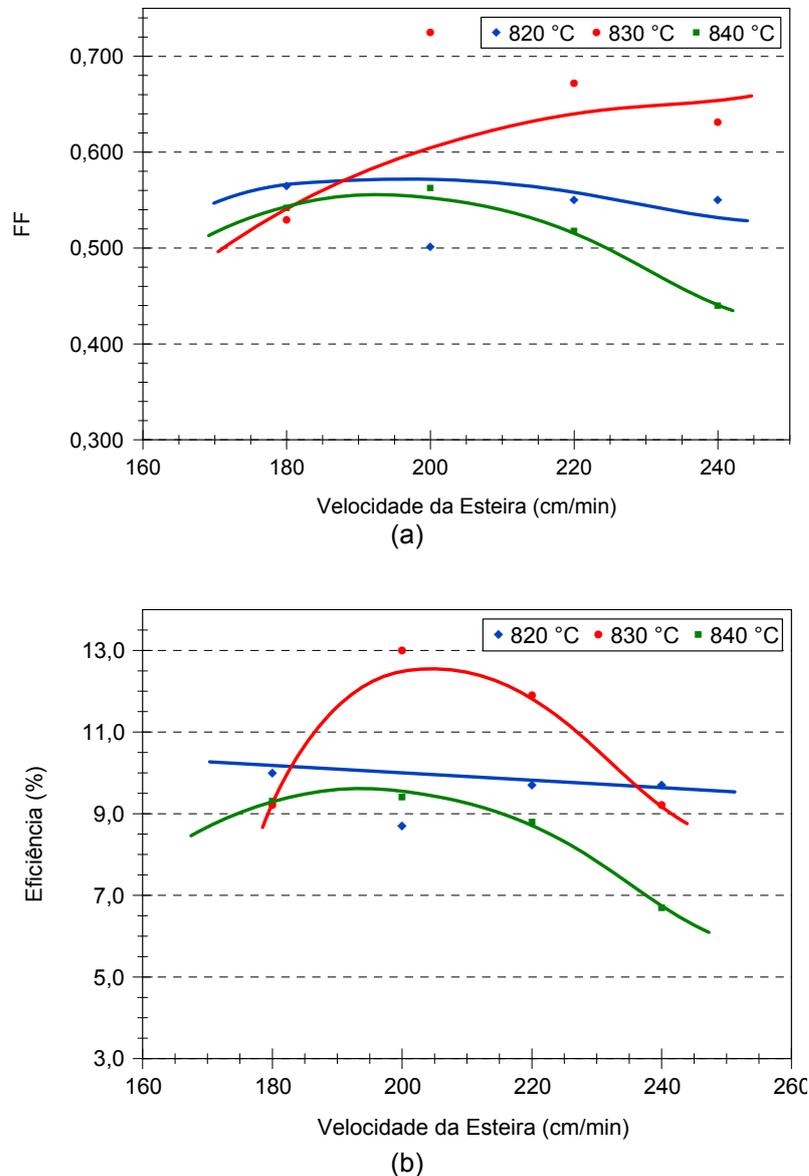


Figura 4.14. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função da velocidade da esteira das células solares fabricadas com as temperaturas de queima das pastas de metalização de 820 °C, 830 °C e 840 °C.

A Tabela 4.8 apresenta as características das melhores células solares para as temperaturas de queima e diferentes velocidades de esteira. Para as temperaturas de 820 °C e 830 °C, a maior eficiência foi de 13,0 % e 13,7 % para a velocidade de esteira de 220 cm/min e 200 cm/min, respectivamente. Porém quando

a temperatura de queima é aumentada, a eficiência diminui e o melhor resultado é obtido novamente ocorre para a V_{Esteira} de 200 cm/min. Todos os parâmetros elétricos diminuem para a T_{Queima} de 840 °C, como se pode ver na Figura 4.15. Novamente se observa, que a eficiência é diretamente influenciada pelo FF. Com base nestes resultados, foi utilizada a temperatura de queima das pastas de 830 °C e velocidade de esteira de 200 cm/min nas próximas etapas.

Tabela 4.8. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima e velocidade de esteira.

$T_{\text{Queima}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$V_{\text{Esteira}} \text{ (cm/min)}$	$V_{\text{oc}} \text{ (mV)}$	$J_{\text{sc}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	FF	$\eta \text{ (\%)}$
820	180	585,32	30,75	0,590	10,62
	200	579,16	30,26	0,523	9,16
	220	591,66	31,21	0,705	13,01
	240	573,66	30,86	0,529	9,37
830	180	573,23	30,64	0,549	9,64
	200	589,92	30,94	0,748	13,65
	220	583,35	30,57	0,703	12,55
	240	577,87	29,94	0,649	11,24
840	180	579	25,8	0,469	7,0
	200	578,01	29,29	0,650	11,01
	220	544,21	28,73	0,444	6,95
	240	560,88	29,49	0,520	8,61

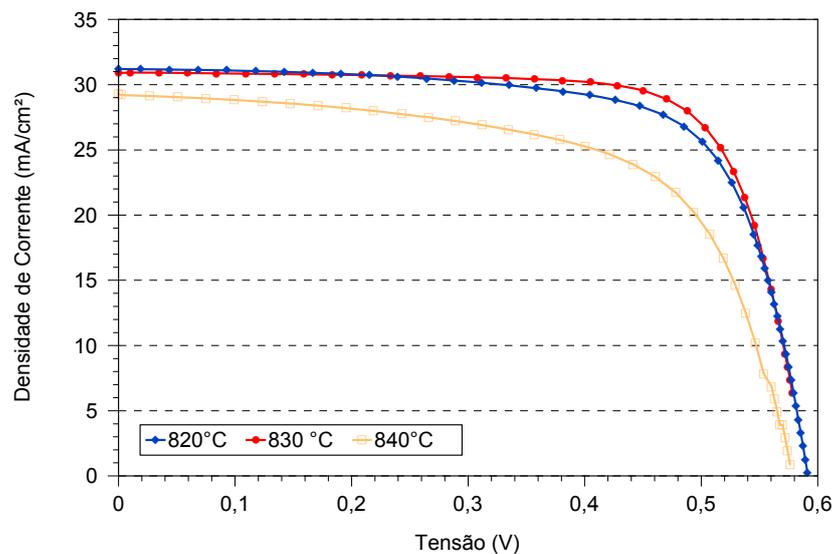


Figura 4.15. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas em relação à temperatura de queima e velocidade de esteira.

4.2.4. Influência da Temperatura Durante a Difusão de Fósforo

A difusão de fósforo forma o emissor frontal das células solares e, portanto, afeta de forma importante a eficiência dos dispositivos. Hilali e Rohatgi [68], [70] realizaram uma análise técnica entre o emissor e as trilhas metálicas. Constataram que o emissor deve ter uma profundidade de junção em torno de 0,3 μm a 0,4 μm e a resistência de folha deve ser da ordem de 30 Ω/\square a 60 Ω/\square para que se obtenha um fator de forma com valores superiores a 0,75. Um valor de resistência de folha ser superior a este, pode ocasionar o aumento da resistência de contato.

Para este processo de difusão foi modificada a temperatura e o tempo de difusão para a concentração de POCl_3 no ambiente de 0,17 %. Nos processos de difusão de fósforo por um tempo de 50 minutos, as temperaturas utilizadas foram de 900 °C, 920 °C, 925 °C e 950 °C. Os valores medidos da resistência de folha no emissor em função da temperatura de difusão são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Resistência de folha após a difusão de boro/oxidação e temperaturas de difusão de fósforo de 900 °C, 920 °C, 925 °C e 950 °C durante 50 minutos.

$T_{\text{Difusão}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$R_{\square\text{Boro}} \text{ (}\Omega/\square\text{)}$	$R_{\square\text{Fósforo}} \text{ (}\Omega/\square\text{)}$
900	28,2 \pm 1,2	38 \pm 4
920	29,4 \pm 0,8	34 \pm 6
925	32 \pm 12	35 \pm 7
950	30,6 \pm 2,2	19 \pm 5

Nota-se que a resistência de folha diminuiu para o valor da ordem de 20 Ω/\square somente para a $T_{\text{Difusão}}$ de 950 °C. Para as outras temperaturas avaliadas a resistência de folha varia muito pouco, com tendência a aumentar com a redução de $T_{\text{Difusão}}$. Também se verifica novamente que a resistência de folha na região do BSF praticamente não é afetada pela difusão de boro.

A Tabela 4.10 apresenta as características elétricas das células solares e o valor médio com o respectivo desvio padrão dos dispositivos fabricados em cada

processo. A melhor eficiência média de 13,4 % foi obtida para a $T_{\text{Difusão}}$ de 920 °C e foi próxima a maior eficiência, de 13,7 %, de uma célula. Comparando a Tabela 4.10 com as tabelas anteriores, constata-se que o aumento da $T_{\text{Difusão}}$ de 875 °C para valores maiores que 900 °C, aumenta de forma significativa o FF.

A tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito médias em função da temperatura para o tempo de difusão de 50 minutos são mostradas na Figura 4.16. Verifica-se que a J_{sc} decresce, em aproximadamente 4 %, com o aumento da temperatura de difusão de fósforo de 900 °C a 950 °C.

Tabela 4.10. Características elétricas das células solares e valores médios em função da temperatura durante a difusão de fósforo para o tempo de difusão de 50 minutos.

$T_{\text{Difusão}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$V_{\text{oc}} \text{ (mV)}$	$J_{\text{sc}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	FF	$\eta \text{ (\%)}$
900	594,37	30,52	0,724	13,13
	595,64	30,61	0,729	13,30
	593,94	30,45	0,727	13,14
	593,93	30,20	0,742	13,31
	594,27	30,37	0,736	13,29
	593,61	30,42	0,732	13,21
Média	$594,3 \pm 0,7$	$30,4 \pm 0,1$	$0,732 \pm 0,007$	$13,2 \pm 0,1$
920	595,87	30,08	0,751	13,45
	594,38	29,99	0,748	13,35
	598,19	30,37	0,754	13,70
	594,62	30,01	0,760	13,56
	581,05	28,35	0,771	12,70
Média	$592,8 \pm 6,8$	$29,8 \pm 0,8$	$0,757 \pm 0,009$	$13,4 \pm 0,4$
925	588,54	29,18	0,691	11,87
	586,47	28,82	0,705	11,92
	590,68	29,16	0,734	12,65
	589,57	29,22	0,696	12,00
	589,31	28,95	0,739	12,61
Média	$588,8 \pm 1,8$	$29,10 \pm 0,18$	$0,707 \pm 0,019$	$12,1 \pm 0,4$
950	594,18	28,71	0,760	12,97
	595,00	28,80	0,774	13,26
	596,32	28,93	0,774	13,36
	593,53	28,41	0,773	13,03
	591,98	28,42	0,772	12,99
	590,64	28,31	0,775	12,96
Média	$593,6 \pm 2,1$	$28,6 \pm 0,2$	$0,771 \pm 0,006$	$13,1 \pm 0,2$

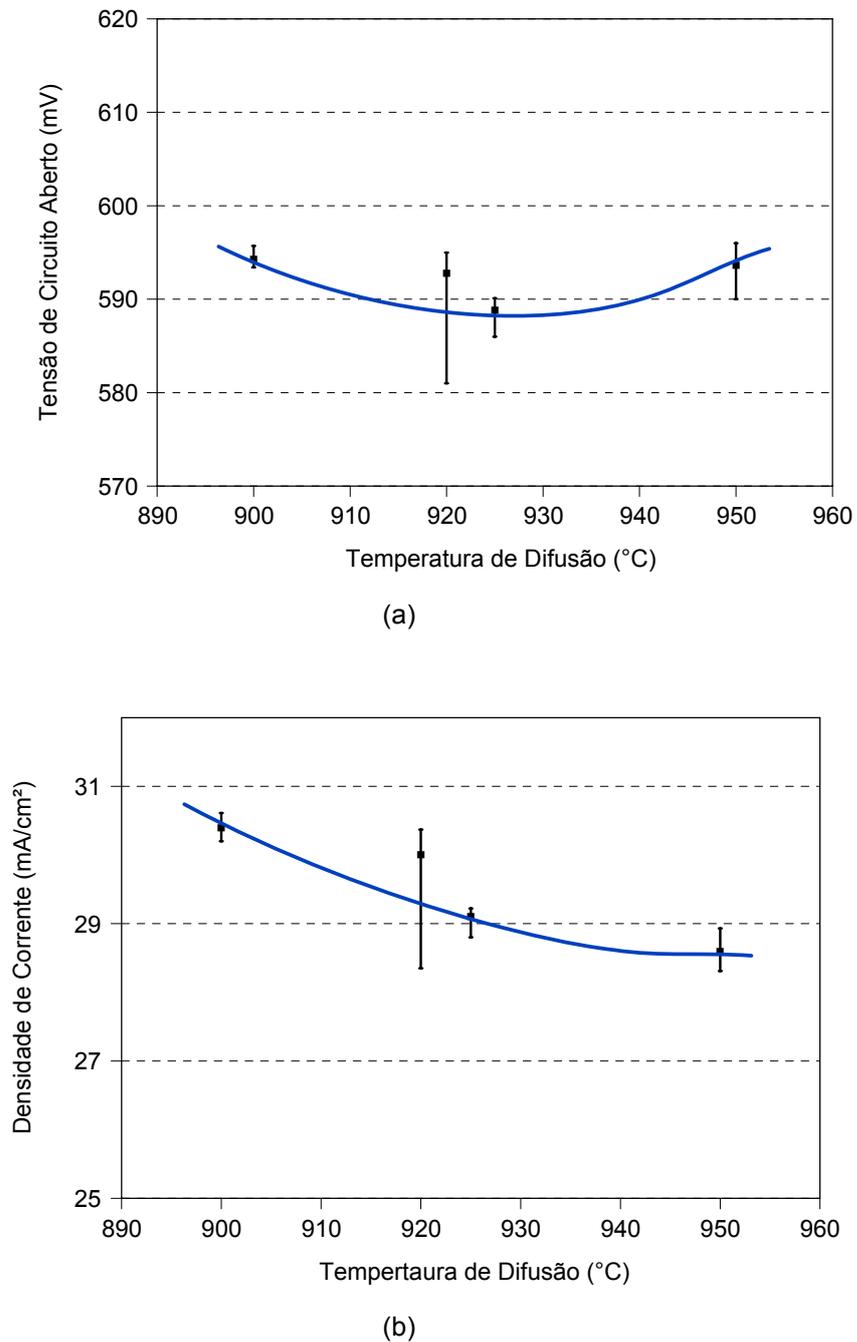
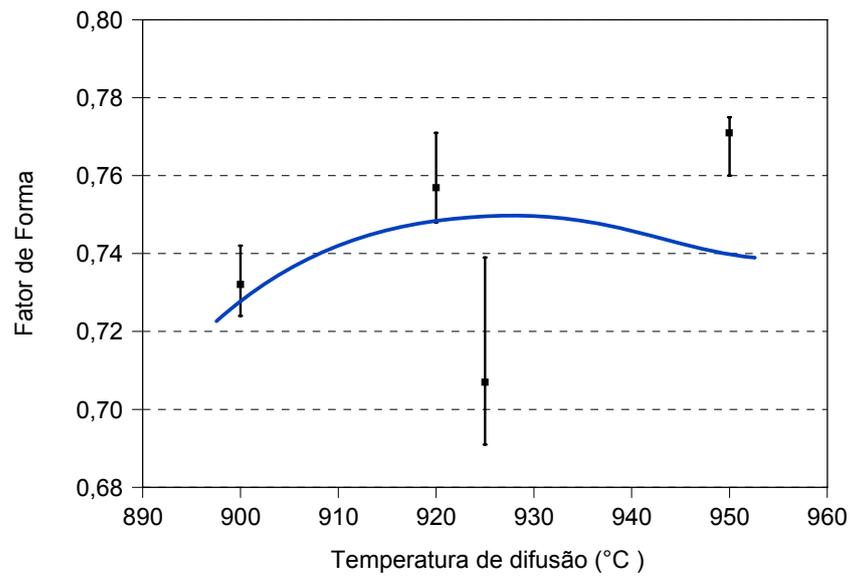
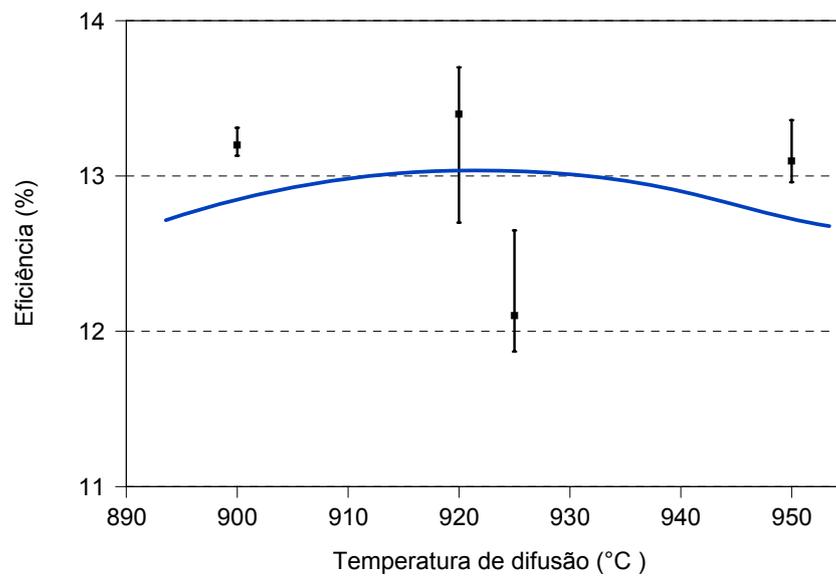


Figura 4.16. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função da temperatura de difusão de fósforo para o tempo de processamento de 50 minutos.

Da Figura 4.17 verifica-se que para a temperatura de difusão de 950 °C ocorre o maior fator de forma FF.



(a)



(b)

Figura 4.17. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função da temperatura de difusão de fósforo para o tempo de processamento de 50 minutos.

Para confirmar os resultados anteriores, foram desenvolvidos processos com oxidação a 900 °C durante 60 minutos e difusão de fósforo durante 60 minutos para as temperaturas de 875 °C e 900 °C. A Tabela 4.11 apresenta a resistência de folha final após a difusão de boro e fósforo. Nota-se que a resistência de folha do emissor aumenta para a $T_{\text{Difusão}}$ inferior a 900 °C.

Tabela 4.11. Resistência de folha após a difusão de boro, oxidação a 900 °C durante 60 minutos e temperaturas de difusões de fósforo a 875 °C e 900 °C durante 60 minutos.

$T_{\text{Difusão}}$	$R_{\square\text{Boro}} (\Omega/\square)$	$R_{\square\text{Fósforo}} (\Omega/\square)$
875	31,07 ± 1,46	51,13 ± 8,05
900	29,30 ± 1,16	36,22 ± 6,63

As características elétricas e os valores médios das células solares são apresentados na Tabela 4.12, podendo-se avaliar a influência da temperatura de difusão de fósforo de 875 °C e 900 °C.

Tabela 4.12. Características elétricas e valores médios das células solares fabricadas com oxidação a 900 °C durante 60 minutos para a temperatura de difusão de fósforo de 875 °C e 900 °C durante 60 minutos.

$T_{\text{Difusão}} (^\circ\text{C})$	$V_{\text{oc}} (\text{mV})$	$J_{\text{sc}} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	η (%)
875	568,12	30,93	0,485	8,54
	572,20	30,84	0,477	8,43
	584,77	30,09	0,500	8,81
	585,70	30,40	0,735	13,10
Média	577,7 ± 8,9	30,6 ± 0,4	0,550 ± 0,124	9,7 ± 2,3
900	601,69	30,37	0,746	13,63
	598,23	31,13	0,714	13,30
	595,58	30,34	0,721	13,05
	595,64	30,48	0,716	13,00
Média	597,8 ± 2,9	30,6 ± 0,4	0,725 ± 0,015	13,2 ± 0,3

Observa-se que o FF e a V_{oc} aumentaram para a temperatura de 900 °C, obtendo-se os melhores valores médios e a melhor célula solar, com uma eficiência de 13,6 %. A eficiência média para esta temperatura é similar a apresentada na Tabela 4.10 para o tempo de difusão de fósforo de 50 minutos. Portanto, desta análise pode-se concluir que com a temperatura de difusão de fósforo de 920 °C e tempo de 50 minutos obteve-se a melhor eficiência. Na Figura 4.18 comparam-se as características elétricas das melhores células processadas com diferentes

temperaturas de difusão com fósforo e tempo de processamento de 60 minutos. Neste caso, a melhor eficiência é devida principalmente ao maior V_{oc} (mV) e FF.

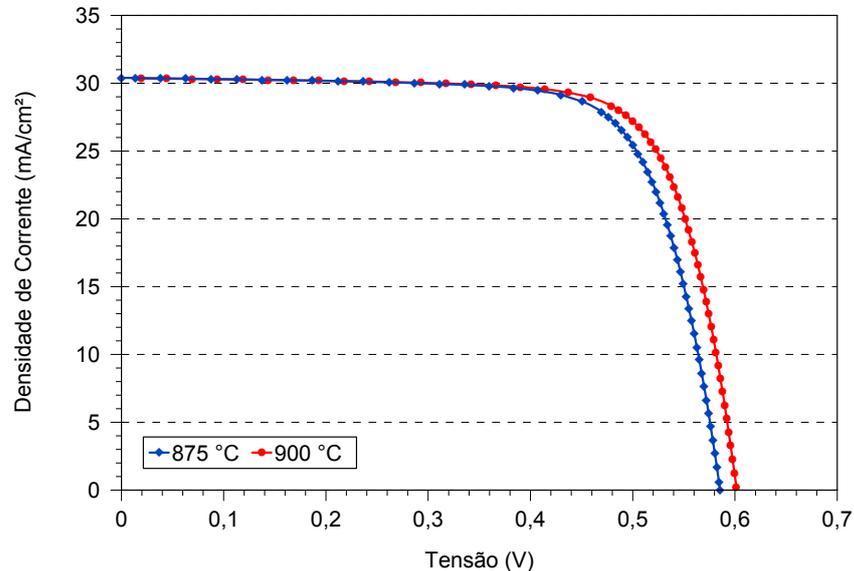


Figura 4.18. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células processadas com diferentes temperaturas de difusão de fósforo durante 60 minutos.

4.2.5. Comparação de Células Solares com Diferentes Concentrações de Boro no Líquido Dopante

Para comparar células solares com BSF formado com boro e com emissor formado com fósforo, foram fabricados dispositivos com dopantes com diferentes concentrações de boro na solução. Foram realizados dois processos. Na Tabela 4.13 são apresentados os parâmetros elétricos das células solares com difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 60 minutos e difusão de boro com os dopantes PBF20 e PBF25. A temperatura de queima das pastas metálicas foi de 830 °C com velocidade de esteira de 200 cm/min. O último dopante tem maior concentração de boro na solução. No outro processo utilizou-se a temperatura de difusão de fósforo de 900 °C durante 50 minutos e os resultados das células solares são apresentados na Tabela 4.14. O valor médio da resistência de folha após a difusão de boro com o dopante PBF20 foi de $(31,1 \pm 1,5) \Omega/\square$ e após a difusão de fósforo obteve o valor médio de $(51 \pm 8) \Omega/\square$. Com a deposição do dopante PBF25, os valores da resistência de folha foram similares aos encontrados com o dopante

PBF20. Após a difusão de boro mediu-se o valor de $(30,6 \pm 1,2) \Omega/\square$ e após difusão de fósforo obteve $(52 \pm 7) \Omega/\square$.

Tabela 4.13. Características elétricas das células solares com difusão de fósforo a uma temperatura de 875 °C durante 60 minutos e com deposição dos dopantes PBF20 e PBF25 para formar o campo retrodifusor.

Dopante	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
PBF20	568,12	30,93	0,486	8,54
	561,06	30,65	0,468	8,06
	559,26	30,22	0,465	7,86
	572,20	30,84	0,478	8,43
	584,77	30,09	0,500	8,81
	585,70	30,40	0,736	13,10
Média	570 ± 11	$30,4 \pm 0,5$	$0,51 \pm 0,10$	$9,2 \pm 2,0$
PBF25	565,93	31,01	0,531	9,32
	569,23	30,77	0,534	9,35
	560,06	30,48	0,494	8,43
	567,38	30,90	0,527	9,24
	549,83	30,35	0,455	7,59
	542,75	30,61	0,455	7,56
Média	550 ± 30	$30,5 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,07$	$7,9 \pm 1,6$

Para a difusão de fósforo realizada na temperatura de 900 °C durante 50 minutos, a resistência de folha também praticamente não foi alterada pelo dopante com maior concentração. Neste caso, com o dopante PBF25 os valores obtidos foram $(32,5 \pm 1,0) \Omega/\square$ e após a difusão de fósforo o valor médio foi de $(42 \pm 4,0) \Omega/\square$. Os resultados para o dopante PBF20 foram: $(28,2 \pm 1,2) \Omega/\square$ após a difusão de boro e $(38 \pm 4) \Omega/\square$ após a difusão de fósforo.

Da Tabela 4.13 observa-se que com o uso do dopante PBF25 principalmente a V_{oc} diminui, reduzindo a eficiência média de 9,2 % para 7,9 %. Porém, conforme apresentado anteriormente, com a difusão de fósforo na temperatura de 875 °C não foram obtidos os melhores resultados. Neste sentido, na Tabela 4.14 são mostrados os resultados de células solares com os dopantes com diferente concentração de boro na solução e difusão de fósforo a 900 °C. Verifica-se que a V_{oc} é praticamente a mesma para os dois dopantes e que a eficiência média obtida com o dopante PBF25 é um pouco maior devido à pequena diferença no FF e J_{sc} . A maior eficiência, de

14,1 % foi obtida com este dopante, como mostra a Figura 4.19, devido ao aumento no FF e J_{sc} . Portanto, a maior concentração de boro provavelmente aumenta a concentração em superfície do dopante, melhorando o FF.

Tabela 4.14. Características elétricas das células solares com difusão de fósforo a uma temperatura de 900 °C durante 50 minutos e com deposição dos dopantes PBF20 e PBF25 para formar o campo retrodifusor.

Concentração	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
PBF25	595,50	31,08	0,759	14,06
	595,51	31,14	0,750	13,92
	593,38	30,95	0,724	13,31
	592,13	30,58	0,718	13,00
Média	$594,1 \pm 1,7$	$30,9 \pm 0,2$	$0,738 \pm 0,020$	$13,6 \pm 0,5$
PBF20	594,37	30,52	0,729	13,13
	595,64	30,61	0,729	13,30
	593,94	30,45	0,727	13,14
	593,93	30,20	0,742	13,31
	594,27	30,37	0,736	13,29
	593,61	30,42	0,732	13,21
Média	$594,3 \pm 0,7$	$30,4 \pm 0,1$	$0,732 \pm 0,007$	$13,2 \pm 0,1$

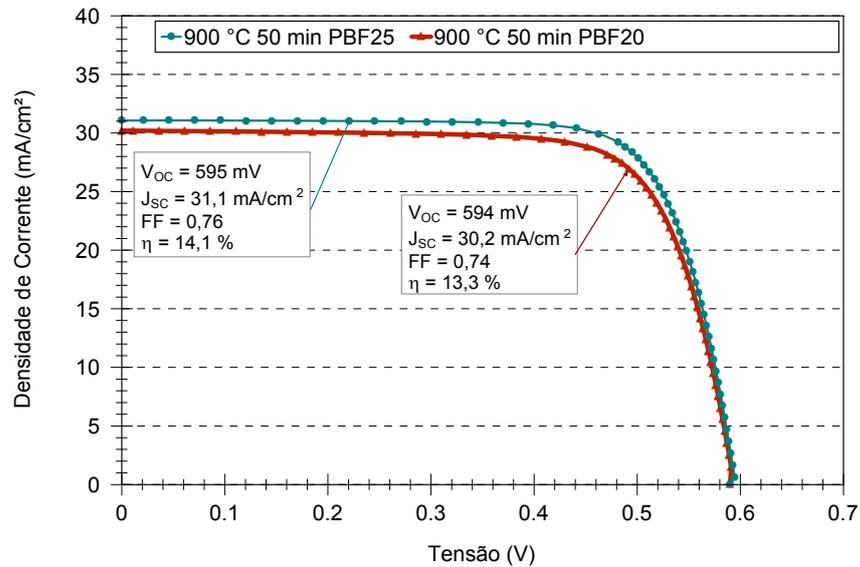


Figura 4.19. Curva J-V das melhores células solares processadas com diferentes concentrações de dopantes.

4.2.6. Avaliação da Influência do Percentual de Área Coberta com a Malha de Metalização Posterior

A deposição da pasta de alumínio na região posterior dos dispositivos foi implementada por serigrafia, com máscara com fios de poliéster. A malha posterior pode afetar a resistência em série se não for bem projetada e não é limitada pelo sombreamento. Porém, o aumento de metal na face posterior aumenta a recombinação na região do BSF, diminuindo a eficiência dos dispositivos. Nesta etapa, o percentual da área posterior com metal foi variado para avaliar a influência deste parâmetro no desempenho das células solares. As células solares foram processadas com difusão de fósforo nas temperaturas de 900 °C, 920 °C, 925 °C, 950 °C e 1000 °C, durante 50 minutos. Foram fabricadas 90 células solares com T_{Queima} das pastas de metalização foi 830 °C com V_{Esteira} de 200 cm/min.

Da análise dos parâmetros elétricos médios das células solares mostrados na Tabela 4.15, verifica-se que a redução da área com metal posterior de 52,5 % para 9,4 %, praticamente não afeta o desempenho das células solares. Este fato foi verificado para a maioria dos processos apresentados na Tabela 4.16. Observa-se uma pequena tendência de diminuição da J_{sc} com o aumento do percentual de área com metal na face posterior, provocado pelo aumento da recombinação na região de BSF. Porém, este comportamento é compensado pela tendência de aumento do FF, devido à redução da resistência série.

Ocorre uma tendência de aumento da J_{sc} para a menor temperatura de difusão de fósforo, pois com a redução da temperatura o emissor é menor e profundo e conseqüentemente há menos recombinação dos portadores de carga minoritários nesta região altamente dopada. Para a maior das temperaturas, o valor da J_{sc} reduz cerca de 19 %. Novamente, verifica-se que a maior eficiência foi obtida com temperatura de difusão de fósforo de 920 °C e igual para as malhas de metalização com 14,3 % e 52,5 % de área coberta por metal. Também se observa que para o percentual de 14,2 % ocorre menor desvio padrão, indicando uma maior uniformidade da eficiência entre os dispositivos.

Tabela 4.15. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas sobre as influências das áreas posteriores metalizadas.

Temperatura (°C)	Área Posterior Metalizada (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Eficiência (%)
900	9,4	591,8 ± 1,0	31,2 ± 0,2	0,687 ± 0,009	12,7 ± 0,1
	14,3	594,5 ± 2,2	31,2 ± 0,2	0,711 ± 0,004	13,2 ± 0,1
	52,5	594,3 ± 0,7	30,4 ± 0,1	0,732 ± 0,007	13,2 ± 0,1
920	9,4	595 ± 7	31,0 ± 0,3	0,71 ± 0,04	13,1 ± 0,9
	14,3	594,8 ± 1,5	30,4 ± 0,2	0,741 ± 0,008	13,4 ± 0,2
	52,5	593 ± 7	29,8 ± 0,8	0,757 ± 0,009	13,4 ± 0,4
925	9,4	582,9 ± 1,7	29,3 ± 0,5	0,728 ± 0,011	12,4 ± 0,3
	14,3	580,6 ± 2,6	28,6 ± 0,4	0,69 ± 0,04	11,4 ± 0,7
	52,5	588,8 ± 1,8	29,1 ± 0,2	0,707 ± 0,019	12,1 ± 0,4
950	9,4	598,5 ± 1,6	29,5 ± 0,3	0,738 ± 0,007	13,0 ± 0,1
	14,3	592 ± 7	28,6 ± 0,8	0,748 ± 0,008	12,7 ± 0,5
	52,5	593,6 ± 2,1	28,6 ± 0,2	0,771 ± 0,006	13,1 ± 0,2
1000	9,4	565 ± 5	23,7 ± 1,0	0,747 ± 0,007	10,0 ± 0,4
	14,3	595,7 ± 1,4	26,0 ± 1,5	0,763 ± 0,003	11,8 ± 0,7

A Tabela 4.16 e a Figura 4.20 apresentam as características elétricas das melhores células solares para cada processo e malha de metalização posterior. Na maioria dos processos desenvolvidos a malha de metalização posterior influencia muito pouco na eficiência das células solares. A maior eficiência de 13,7 %, obtida com a difusão na temperatura de 920 °C é praticamente independente da malha de metalização posterior.

Tabela 4.16. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos melhores resultados de células solares com diferentes áreas da malha de metalização posterior.

Temperatura (°C)	Área Posterior Metalizada (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
900	9,4	592,28	31,29	0,685	12,69
	14,3	594,87	31,35	0,716	13,36
	52,5	595,64	30,61	0,729	13,30
920	9,4	598,71	31,46	0,726	13,68
	14,3	596,21	30,78	0,747	13,72
	52,5	598,19	30,37	0,754	13,70
925	9,4	583,63	29,92	0,736	12,85
	14,3	581,39	28,78	0,730	12,22
	52,5	590,68	29,16	0,734	12,65
950	9,4	599,39	29,68	0,740	13,16
	14,3	599,61	29,50	0,748	13,23
	52,5	596,32	28,93	0,774	13,36
1000	9,4	571,16	25,03	0,736	10,53
	14,3	597,34	26,76	0,767	12,26

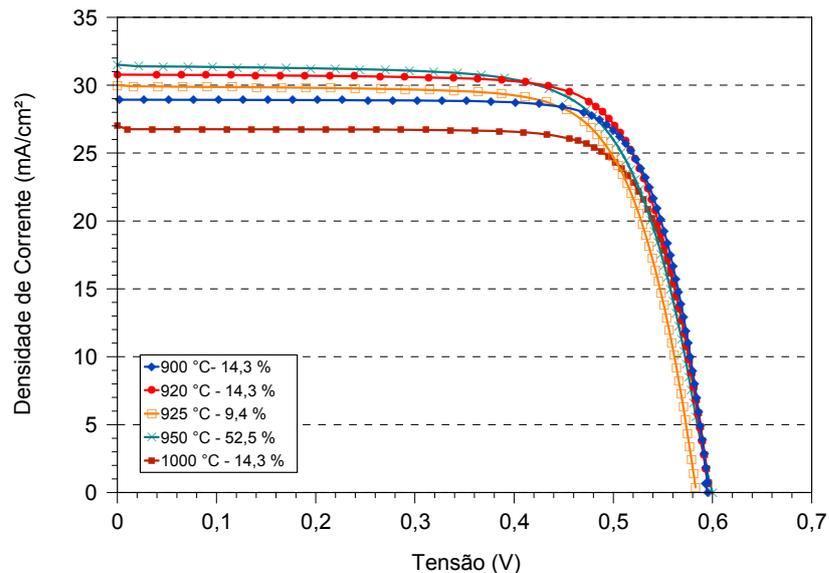


Figura 4.20. Curva J-V das melhores células solares processadas para diferentes porcentagens de área posterior metalizada.

4.2.7. Comparação de Células Solares com Diferentes Áreas

Com a finalidade de comparar células solares industriais com área de 61,58 cm² com células com área típica de laboratório de 4 cm², foi realizado o processo com a difusão de boro e oxidação em um único passo térmico e uma posterior difusão de fósforo a uma temperatura de 950 °C em 50 minutos. Células industriais de grande área apresentam uma maior dificuldade para obter eficiências significativas, devido a alguns parâmetros existentes tais como maiores problemas de aumento da resistência em série, falta de homogeneidade das regiões altamente dopadas, malha de metalização frontal com percentual de área com metal, etc.

A resistência de folha na face com boro apresentou um valor médio de $(28,0 \pm 0,4) \Omega/\square$. Na face com fósforo a resistência de folha foi de $(14,6 \pm 2,6) \Omega/\square$. Na metalização por serigrafia, a queima das pastas foi realizada a 830 °C e velocidade da esteira de 200 cm/min. Os resultados da caracterização elétrica para seis células solares com área de 61,58 cm² e estrutura n⁺pp⁺ são mostrados na Tabela 4.17. Para comparar os resultados de células de 61,58 cm² de área com as células de 4,16 cm² de área com a mesma estrutura foram fabricadas dezoito células solares de 4,16 cm² em duas lâminas de Si-Cz no mesmo lote. A Tabela 4.18 apresenta estes resultados.

Tabela 4.17. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares com campo retrodifusor formado por boro e com área de 61,58 cm².

Lâminas	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	594,78	27,01	0,769	12,36
2	595,31	27,33	0,767	12,48
3	596,68	28,12	0,772	12,95
4	598,99	27,27	0,777	12,62
5	600,26	27,29	0,774	12,68
Média	597,2 ± 2,4	27,4 ± 0,4	0,771 ± 0,003	12,62 ± 0,22

Tabela 4.18. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares com campo retrodifusor formado por boro e com 4,16 cm² de área, processadas em duas lâminas de Si-Cz.

Lâminas	Nº de trilhas	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Eficiência (%)
01A	9	591,76	29,39	0,759	13,21
01B	8	596,42	31,15	0,687	12,77
01C	8	589,74	29,40	0,758	13,14
01D	7	595,17	32,32	0,738	14,21
01E	9	592,90	31,71	0,719	13,52
Média		593,2 ± 2,7	30,8 ± 1,3	0,733 ± 0,030	13,4 ± 0,5
01F	10	592,39	30,78	0,743	13,56
01G	10	592,35	30,86	0,734	13,42
01H	11	597,66	31,94	0,728	13,91
01I	12	590,71	30,34	0,739	13,25
Média		593,3 ± 3,0	31,0 ± 0,7	0,736 ± 0,007	13,5 ± 0,3
02A	9	591,70	29,92	0,755	13,37
02B	8	597,54	32,23	0,702	13,53
02C	8	586,96	30,59	0,736	13,23
02D	7	592,02	31,85	0,735	13,87
02E	9	595,01	31,70	0,693	13,07
Média		592,6 ± 4,0	31,3 ± 1,0	0,725 ± 0,026	13,4 ± 0,3
02F	10	590,48	30,91	0,736	13,44
02G	10	591,40	30,69	0,737	13,38
02H	11	599,46	31,83	0,733	14,00
02I	12	587,79	29,90	0,737	12,96
Média		592,3 ± 5,0	30,8 ± 0,8	0,736 ± 0,002	13,4 ± 0,4

A eficiência média diminuiu de 13,5 % para 12,6 % com o aumento da área das células solares, isto é, aproximadamente 1 % (absoluto). Esta redução foi provocada pelo decréscimo da J_{sc} de 31,0 mA/cm² para 27,4 mA/cm². A V_{oc} praticamente não foi afetada pelo aumento da área dos dispositivos.

A Figura 4.21 apresenta a densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares processadas em áreas de 61,58 cm² e menor área de 4,16 cm². Conforme constatado, a maior eficiência, de 14,2 %, foi obtida com dispositivos de pequena área e foi superior à eficiência de 13,0 % da célula de grande área. Neste caso, a J_{sc} aumenta de 28,1 mA/cm² para 32,3 mA/cm².

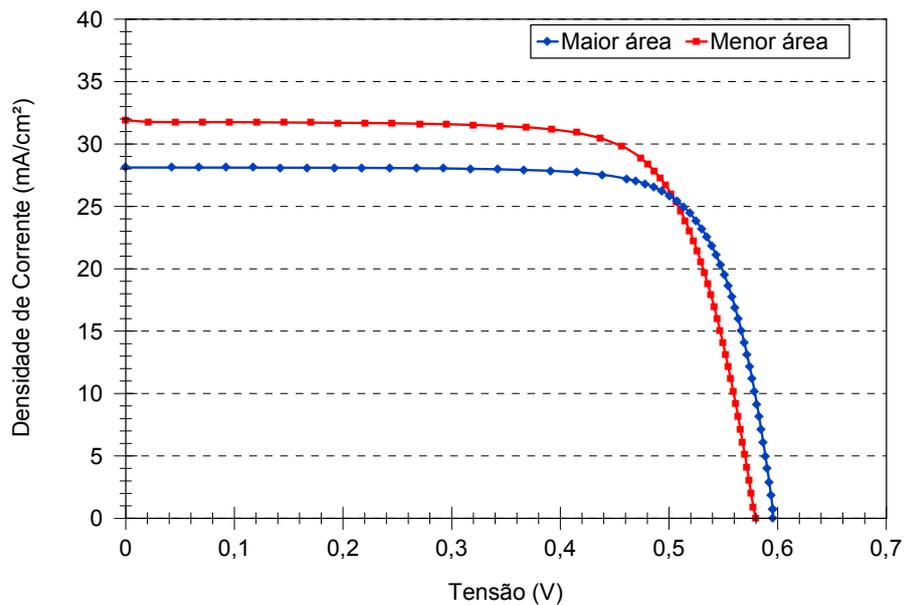


Figura 4.21. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada das melhores células solares com área de 61,58 cm² e de 4,16 cm².

4.2.8. Comparação de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado com Boro e com Alumínio

A melhor eficiência obtida em células solares n⁺pp⁺ fabricadas em substratos de Si-Cz tipo p com área de 61,58 cm² e campo retrodifusor formado por boro foi de 13,7 % e de 14,1 %, com os líquidos dopantes PBF20 e PBF25, respectivamente. No NT-Solar também foram desenvolvidas células solares p⁺nn⁺ em Si-FZ tipo n e difusão de boro a partir do dopante PBF20 para formar o emissor em forno convencional [61]. Estes dispositivos foram fabricados com difusão de boro na temperatura de 1000 °C por 30 min, sem passivação de superfície, atingindo a eficiência de 14,6 %. Portanto, verifica-se que o uso de substrato de alta qualidade não resulta em um aumento significativo da eficiência das células solares.

Nesta etapa, os dispositivos desenvolvidos também foram comparados com células solares n^+pp^+ fabricadas em substrato de Si-Cz, tipo p com campo retrodifusor formado com alumínio, desenvolvidas no NT-Solar em trabalhos anteriores. Para uma comparação mais detalhada, a Tabela 4.19 apresenta as características elétricas das melhores células obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p^+ dopada com boro e alumínio.

Tabela 4.19. Características elétricas das melhores células obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p^+ dopada com boro e alumínio [69], [71].

Características de fabricação	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
BSF – Boro – Forno convencional	595	31,1	0,759	14,1
BSF – Al – Forno convencional	587	33,1	0,789	15,4
BSF – Al – Forno de esteira	577	34,1	0,771	15,2

Estas células foram fabricadas com uma camada de alumínio depositada por evaporação e seguida de difusão em forno convencional com tubo de quartzo. A eficiência alcançada foi de 15,4 %, com J_{sc} de 33,1 mA/cm² e V_{oc} de 587 mV. Este resultado foi confirmado por medidas realizadas no *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*, da Alemanha. O valor médio da eficiência foi de $(14,4 \pm 0,6)$ % [71]. Portanto, o aumento da eficiência obtida em células com BSF formado por alumínio evaporado é maior que 1 % (absoluto). Porém, este processo de produção apresenta maior custo, devido ao equipamento utilizado para a evaporação de Al. A J_{sc} é o principal parâmetro que provoca esta diferença. Em células com BSF de boro, a J_{sc} do dispositivo de 14,1 % de eficiência foi de 31,1 mA/cm², 6 % menor que o valor obtido com células com campo retrodifusor formado por Al. No entanto, em dispositivos base n, a V_{oc} é maior, aumentando de 587 mV para 595 mV.

Outro processo de fabricação de células solares foi apresentado no trabalho de Velda [69]. Nestes dispositivos, o Al foi depositado por evaporação em alto vácuo e a difusão foi realizada em forno de esteira. Da análise dos melhores resultados das células solares fabricadas com o processo de difusão de alumínio em forno de esteira, a máxima eficiência foi de 15,2 %, com J_{sc} de 34,1 mA/cm² e V_{oc} de

577 mV. As células desenvolvidas com BSF de boro apresentaram o valor de V_{oc} de 18 mV a mais do que as células fabricadas nos trabalhos anteriores, demonstrando que o BSF nas células com região p^+ formada com boro foi mais eficaz. A densidade de corrente de curto-circuito das células com boro é da ordem de 9 % menor que as células n^+pp^+ fabricadas com Al depositado por evaporação e processadas em forno de esteira. Ao comparar o fator de forma, observa-se que a célula desenvolvida apresenta um valor um pouco menor, provavelmente devido a menor concentração do dopante na superfície.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados do capítulo três verificou-se que com a resistência de folha obtida com difusão de boro a 900 °C em forno convencional com tubo de quartzo com os dopantes PBF15 e PBF20 é possível formar o emissor em lâminas de Si tipo n. O tempo de difusão deve ser maior que 40 minutos e maior que 60 minutos para o dopante PBF15 e PBF20, respectivamente. Porém, para formar o campo retrodifusor, a difusão deveria ser implementada a 1000 °C. Neste caso, com o tempo de difusão de 10 minutos a resistência de folha é menor que 30 Ω/\square . Para as duas temperaturas avaliadas, a resistência de folha em substratos tipo n tende a ser maior que em substratos tipo p, independente do tempo de difusão. Também se verificou que com exceção dos resultados para substratos tipo n e temperatura de difusão de 900 °C, os valores da resistência de folha obtida com os dois dopantes são similares.

Constatou-se que o tempo de vida dos portadores minoritários inicial na base em amostras tipo n é aproximadamente 150 % maior que em amostras do tipo p, adquiridas do mesmo fabricante. Em média, o valor de τ_i foi de 39 μs e 100 μs nas lâminas de Si-Cz tipo p e tipo n, respectivamente. A variação é maior em Si tipo n. Por exemplo, a média obtida em quatro amostras variou nos valores de 24 μs a 52 μs e de 41 μs a 192 μs , para substratos tipo p e tipo n, respectivamente.

Em geral, com a difusão de boro, o tempo de vida dos portadores minoritários na base aumenta em amostras tipo p e diminui em substratos tipo n. Porém, como o valor do τ inicial é maior em amostras do tipo n, o valor médio após a difusão de boro é maior neste tipo de substrato. Os resultados são similares para os dois dopantes avaliados, sendo ligeiramente melhores para o dopante PBF20 e dependem da temperatura e do tempo de difusão. Em lâminas tipo n, o melhor valor

médio do τ na base foi de 160 μs e ocorreu para a temperatura de 1000 °C e tempo de difusão de 20 minutos. Nestas condições de difusão também foi obtido o melhor resultado para amostras tipo p, de 82 μs . Para a temperatura de 900 °C, o melhor valor medido foi de 70 μs e de 109 μs para lâminas de Si tipo p e tipo n, respectivamente e depende do tempo de difusão.

A região altamente dopada limita o tempo de vida efetivo em ambos tipos de Si, que é independente do tempo de difusão, porém depende da temperatura de difusão. Este parâmetro também é maior em amostras tipo n, com valor da ordem de 50 μs comparado com o valor de aproximadamente 20 μs para a temperatura de 900 °C. O resultado é melhor para a temperatura de 1000 °C, sendo da ordem de 70 μs e de 25 μs em Si-Cz tipo n e tipo p, respectivamente. Os resultados são similares para os dois tipos de dopantes.

Na otimização e desenvolvimento do processo de fabricação de células solares de 61,58 cm², com metalização por serigrafia e difusão de boro e oxidação implementados em único passo térmico, apresentada no capítulo quatro verificou-se que o tipo de gás na entrada das lâminas no tubo de quartzo para a difusão de fósforo praticamente não influencia na eficiência das células solares para o tempo de oxidação de 20 minutos. Porém, constatou-se que com o aumento do tempo de oxidação para 60 minutos, a eficiência diminuiu e que na presença de N₂ na entrada, a eficiência média aumentou de 9,0 % (O₂) para 9,7 %. A eficiência foi limitada principalmente pelo baixo fator de forma.

Também foi avaliado o tempo de oxidação para proteger a face com boro da difusão de fósforo. Constatou-se que os melhores resultados são encontrados para os tempos de oxidação de 30 minutos e 40 minutos. A maior eficiência de 11,7 % foi obtida para o tempo de difusão de 30 minutos, devido principalmente ao pequeno aumento no FF.

A velocidade da esteira e a temperatura de queima das pastas durante o processo de metalização foram otimizadas. Para a temperatura de 830 °C obteve-se a maior eficiência de 13,7 % para a velocidade de esteira de 200 cm/min, devido ao

aumento no fator de forma. Porém, o valor médio foi menor, de $(13,0 \pm 1,0) \%$. Também se verificou que a temperatura de queima afeta de forma mais importante à eficiência que a velocidade da esteira. A densidade de corrente de curto-circuito e o fator de forma são os parâmetros mais afetados pela temperatura de queima.

Outro parâmetro que afeta o desempenho dos dispositivos é a temperatura durante a difusão de fósforo. A melhor eficiência média de $13,4 \%$ foi obtida para a temperatura de $920 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi próxima a maior eficiência, de $13,7 \%$, de uma célula. Constatou-se que o aumento da temperatura de difusão de fósforo de $875 \text{ }^\circ\text{C}$ para valores maiores que $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aumentou de forma significativa o fator de forma.

Verificou-se que a tensão de circuito aberto é praticamente a mesma com o uso dos dopantes PBF20 e PBF25. A eficiência média obtida com o dopante PBF25 é um pouco maior devido à pequena diferença no fator de forma e na densidade de corrente de curto-circuito. A maior eficiência, de $14,1 \%$ foi obtida com este dopante. Portanto, a maior concentração de boro no dopante PBF25 provavelmente aumenta a concentração em superfície do dopante, melhorando o fator de forma.

A redução do percentual da área da malha de metalização na face posterior de $52,5 \%$ para $9,4 \%$, praticamente não afeta o desempenho das células solares, processadas com difusão de fósforo nas temperaturas de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $920 \text{ }^\circ\text{C}$, $925 \text{ }^\circ\text{C}$, $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 50 minutos. Observou-se uma pequena tendência de diminuição da densidade de corrente de curto-circuito com o aumento do percentual de área com metal na face posterior, provocado pelo aumento da recombinação na região de BSF. Porém, este comportamento é compensado pela tendência de aumento do fator de forma, devido à redução da resistência série.

A eficiência diminuiu de $14,2 \%$ para $13,0 \%$ com o aumento da área das células solares de 4 cm^2 para $61,58 \text{ cm}^2$. Esta redução foi provocada pelo decréscimo da densidade de corrente de curto-circuito de $32,3 \text{ mA/cm}^2$ para o valor medido de $28,1 \text{ mA/cm}^2$. A tensão de circuito aberto praticamente não foi afetada pelo aumento da área dos dispositivos. Este resultado provavelmente está relacionado com problemas devido à falta de homogeneidade das regiões altamente dopadas, malha de metalização frontal com maior percentual de área com metal

entre outros fatores.

A eficiência alcançada em células solares n^+pp^+ fabricadas em substratos de Si-Cz com área de $61,58 \text{ cm}^2$ e campo retrodifusor formado por boro foi de 13,7 % e de 14,1 %, com o líquido dopante PBF20 e PBF25, respectivamente. Células solares p^+nn^+ em Si-FZ tipo n e emissor de boro formado com o dopante PBF20 em forno convencional atingiram a eficiência de 14,6 % [61]. Portanto, o uso de substrato de alta qualidade não resulta em um aumento significativo da eficiência das células solares.

Da comparação dos dispositivos desenvolvidos com células solares n^+pp^+ fabricadas em substrato de Si-Cz, tipo p com campo retrodifusor formado com alumínio, constatou-se que em células com BSF formado por uma camada de alumínio depositada por evaporação e seguida de difusão em forno convencional em tubo de quartzo a eficiência alcançada foi de 15,4 %, com J_{sc} de $33,1 \text{ mA/cm}^2$ e V_{oc} de 587 mV [70]. Quando a difusão de alumínio foi realizada em forno de esteira, a máxima eficiência foi de 15,2 %, com J_{sc} de $34,1 \text{ mA/cm}^2$ e V_{oc} de 577 mV [68]. As células desenvolvidas com BSF de boro apresentaram V_{oc} de 18 mV a mais do que as células fabricadas nos trabalhos anteriores, demonstrando que o BSF nas células com região p^+ formada com boro foi mais eficaz.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MONTENEGRO, A. A. **Fontes não-convencionais de energia: as tecnologias solar, eólica e de biomassa.** [Florianópolis]: SEBRAE, 1998, 160p.
- [2] HOHMEYER, O. The social costs of electricity-renewables versus fossil and nuclear energy. **International Journal of Sustainable Energy**, vol. 11, pp. 231-250, 1992.
- [3] CARVALHO, J. de. **Energia e Meio Ambiente**, Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1980, 105p.
- [4] HERING, H. Year of the tiger. **Photon International**, 2011, p. 186-218.
- [5] HIRSHMAN, W. P. Surprise, surprise (cell production 2009: survey). **Photon International**, p. 176-199, 2010.
- [6] ROSELL, A., D. **Photon: La Revista de Fotovoltaica**, nº. 9, p. 88 -111, 2010.
- [7] MOEHLECKE, A.; Células solares eficientes e de baixo custo de produção. Brasília: **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, p. 15-76, 2002.
- [8] CECCHINI, T. **Otimização das Regiões Altamente Dopadas de Células Solares Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos.** Dissertação de mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais, PUCRS, 2003.

- [9] MÜNZER, K. A., HOLDERMAN, K. T., SCHLOSSER, R. E., STERK, S. High. Efficiency silicon solar cells for manufacturing. **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Glasgow, pp. 1185-1188, 2000.
- [10] PINTO, Jaqueline L.; PEREIRA, Marcia S.; ZANESCO, Izete; MOEHLECKE, Adriano. Análise da Contaminação e do Campo Retrodifusor em Células Solares Dopadas com Boro. In: **II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Latino-Americana da ISES**, 2008, Florianópolis - SC. II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Latino-Americana da ISES, 2008. p. 1-9
- [11] DESRUES. T.; JOURDAN. J.; VESCHETTI. Y.; MONNA. R. n-type si solar cells with B-doped emitter using spin-on dopants (SOD). **Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, 2007.
- [12] GREEN, A. M. **Solar Cells: Operating principles, technology e system applications**. Sydney: UNSW, 1995. 366p.
- [13] CIEMAT. **Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica**. Cap. 11, Editorial CIEMAT, Madrid 2005.
- [14] GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering**, v. 40, p. 1-46, 2003.
- [15] PERLIN, J. Space to earth. **The story of solar electricity**. Aatec Publications. Michigan, 1999. 224p
- [16] ZIMAN J.M. **Principles of The Theory of Solids**. Syndics of The Cambridge University Press. London, 1965
- [17] GOETZBERGER, A.; LUTHER, J.; WILLEKE, G. Solar cells: past, present, future. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 74, p. 1-11, 2002.

- [18] LUQUE, A; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Chichester, Wiley, 2003. 1115p.
- [19] YAMAGUCHI, M. III-V compound multi-junction solar cells: present and future. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 75, p. 261, 2003.
- [20] HIRSHMAN, W. P. Little smiles on long faces. **Photon International**, 2009, p. 170-206.
- [21] GREEN, M.A., ZHAO, J., WANG, A., WENHAM, S.R. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. **IEEE Transactions on Electron Devices**, vol. 46, n. 10, 1999, pp. 1940-1947.
- [22] DOSHI, P., ROHATGI, A., ROPP, M., CHEN, Z., RUBY, D., MEIER, D. L. Rapid thermal processing of high-efficiency silicon solar cells with controlled in-situ annealing, **Solar Energy Materials and Solar Cells** 41/42: p. 31-39, 1996.
- [23] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. 2008. Solar cells efficiency tables (Version 31). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 16, pp. 61-67.
- [24] SHAO, L. et al. Boron diffusion in silicon: the anomalies and control by point engineering. **Materials Science and Engineering**, Volume 42, p. 65-67, 2003.
- [25] LEE. J. Y. Boron back surface field using spin-on dopants by rapid thermal processing, **Journal of the Korean Physical Society**, Volume 44, p.1581-1586, 2004.
- [26] WOLF, S.; TAUBER. R. N. **Silicon Processing for the VLSI Era**. V. 1– Process Technology. Second Edition. Sunset Beach, California, 2000. 890p.

- [27] JOURDAN, J.; VESCHETTI, Y.; DUBOIS, S.; DESRUES, T.; MONNA, R. Formation of boron-doped region using spin-on dopant: investigation on the impact of metallic impurities, **Progress in Photovoltaics**. Appl.16, p. 379–387, 2008.
- [28] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores p^+ dopados con boro**. 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, set. 1996.
- [29] DAVIS, J. R. et al. Impurities in silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Volume 27, p. 667-687, abril, 1980.
- [30] CAÑIZO. C. **Procesos de extraccion de impurezas contaminantes y aplicacion a estructuras de células**. 2000. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, feb. 2000.
- [31] ZIMAN J.M. **Principles of The Theory of Solids**. Syndics of The Cambridge University Press. London, 1965
- [32] Boron diffusion-induced defects in crystalline silicon solar cells, in Annual Report 2004, University of New South Wales, ARC Centre of Excellence for Advanced Silicon **Photovoltaics and Photonics** (2005), p. 42.
- [33] SANTANA, G. et al. Gettering effects by aluminum upon the dark and illuminated I-V characteristics of n^+pp^+ silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Volume 62, n. 4, 369 p, 2000.
- [34] MYERS, S. M. et al. Metal gettering by boron-silicide precipitates in boron implantated silicon. **Nuclear Instruments and Methods in Physis Research**, v.127, p. 291-296, 1997.
- [35] KVEDES, V. et al. Simulation of al and phosphorus diffusion gettering in si. **Material Science and Engineering: B**, v.71, n.1, p.175-181, 2000.

- [36] SHAO, L. et al. Boron diffusion in silicon: the anomalies and control by point engineering. **Materials Science and Engineering**, Volume 42, p. 65-67, 2003.
- [37] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B.; 1998. **Crystalline Silicon Solar Cells**. 1. ed. Ingleterra: John Wiley & Sons Ltd.
- [38] SANTANA, G. et al. Gettering effects by aluminum upon the dark and illuminated I-V characteristics of n^+pp^+ silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Volume 62, n. 4, 369 p, 2000.
- [39] COURSINS, J.; **High efficiency, thin double-sided buried contact solar cells on commercial monocrystalline silicon wafers**. EUNW, 2004. 370 p.
- [40] MIHAILETCHI, V. D.; et. al. 17.4 % Efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminium-alloyed rear emitter, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Italy, 2007. p. 837-840.
- [41] SCHMIDT, J.; et. al. n-type silicon - the better material choice for industrial high-efficiency solar cells?, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Italy, 2007. p. 998-1001.
- [42] DHAMRIN, M.; et. al. Realization of high minority-carrier properties in low-resistivity n-type multicrystalline silicon, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Italy, 2007. p. 1151-1154.
- [43] FISCHER, H. PSCHUNDER, W. Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells. **Proceedings of ten European Photovoltaic Specialists Conference**, 1973, p. 404.
- [44] BOURGOIN, J. C.; ANGELIS, N.; STROBL, G. Light induced degradation of Si cells, model of a metastable defect. **Proceedings of sixteen European**

Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000 (James & James, UK, 2000) p. 1356

[45] ZHAO, J.; WANG, A. High efficiency rear emitter PERT cells on Cz and FZ n-type silicon substrates. 2006, Havai. **Anais 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2006, p. 996-999.

[46] BUCK, T. Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17 %, **Proceedings of the Twenty First European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Germany, 2006. p. 1264-1267.

[47] BENICK. J. et al., Surface passivation of boron diffused emitters for high efficiency solar cells, **33 rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 2008.

[48] MEYER, R.; ENGELHART, P.B.; BRENDDEL.R. A process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. **Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2006. p. 713 – 716.

[49] MCINTOSH, K.R.; CUDZINOVIC, M.J. SMITH; D.D. MULLIGAN; W.P and SWANSON, R.M. "The choice of silicon wafer for the production of lowcost rear-contact solar cells," **Proceeding of the 3 rd World Solar Energy Conference**, 2003. Osaka, Japan.

[50] PINTO, J. L. **Análise de gettering e do campo retrodifusor de células solares dopadas com boro**. Porto Alegre. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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

[52] MARQUES, F. C.; CARTAXO, J. M. Sprayed SnO₂ anti-reflective coating on textured silicon solar cells. In: 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994. **Proceedings of twelve European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Amsterdam: Bedford, UK. 1994. p. 1014-1017.

[53] WENHAN, R.; GREEN, M. A. Silicon solar cells. **Progress in Photovoltaic: Research and Applications**, v. 4, p. 3-33, 1996.

[54] LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme antirreflexo de sulfeto de zinco para células solares**. Porto Alegre. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado em Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[55] CAÑIZO, C. D. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicacion a estructuras de células solares**. Madri. 2000. 200p.

[56] MALLMANN, Ana P. **Otimização por simulação e desenvolvimento de células solares com emissor posterior formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[57] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. 2010. Implementação de Duas Unidades Geradoras de Energia Elétrica com Módulos Fotovoltaicos Eficientes, **Convênio Ministério de Minas e Energia MME-008/2005**, Porto Alegre: PUCRS. Relatório de Atividades (27/12/2005 a 25/12/2010). 387p.

[58] KREININ, L. Silicon solar cell with back surface field formed by simultaneous Al and B diffusion, **Proceedings of Sixteen European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2000, Vol. II, 1508-1512.

- [59] FILMTRONICS Inc. Semiconductor Process Materials, **Manual for *spin-on diffusants***, Pennsylvania, 1999.
- [60] PAN, A. C. **Convertidores fotônicos para células solares bifaciales de silício**. 2009. Tese (Doutorado em Energia Solar Fotovoltaica) - Universidade Politecnica de Madri.
- [61] BRUSCHI, D. L. **Desenvolvimento de Células Solares em Silício Tipo n com Emissor Formado com Boro**. Porto Alegre. 2010. Dissertação (Mestrado na área de Energia Solar Fotovoltaica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- [62] SWART, J. W. Estrutura de dispositivos semicondutores. In: SWART, J. W. (org). **Materiais Elétricos: Fundamentos e semicondutores**. p. 1-60.
- [63] COSTA, R. C. **Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz**. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [64] BENTZEN, A. **Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells**. Oslo. 2006. 271p. Tese de Doutorado. Universidade de Oslo, Noruega.
- [65] FILOMENA, G. Z.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MARCOLINO, J. B. Avaliação dos Efeitos de Gettering por Fósforo. **II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Latino-Americana da ISES**, 2008, Florianópolis - SC. II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Latino-Americana da ISES, 2008. p. 1-5.
- [66] RICHARDS, B. S.; RICHARDS, S. R.; BORELAND, M. B.; JAMIESON, D.N. High temperature processing of TiO₂ thin films for application in silicon solar cells. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 22, n. 2, p. 339-348, 2004.

[67] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MALLMANN, A. P.; EBERHARDT, D.; PEREIRA, G. F. Metalização serigráfica de células solares bifaciais. **XI Congresso Brasileiro de Energia**, v. 2, p. 945-955, Rio de Janeiro, 2006.

[68] HILALI, M. **Understanding and development of manufacturable screenprinted contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells**. Atlanta. 2005. Tese (Doutorado in Philosophy in Electrical and Computer Engineering). Georgia Institute of Technology, Estados Unidos.

[69] VELEDA, Paula. **Células Solares com Campo Retrodifusor de Alumínio Formado em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[70] HILALI, M., ROHATGI, A. "A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation", **14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules**, Winter Park, USA. 2004.

[71] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot Production of n^+pn^+ and n^+pp^+ Silicon Solar Cells: Efficiency X Yield. In: 25th European Photovoltaic Specialist Conference, Valência, 2010. **Proceedings of the Twenty Fifth Photovoltaic Specialist Conference**, Valência: Espanha. 2010. p 1-4