



PUCRS

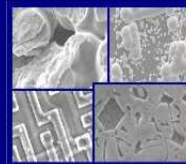
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

Otimização do Emissor n^+ e da Metalização por Deposição Química para Células Solares Industriais

Canan Rodrigues Ramos

Engenheiro Químico

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

Porto Alegre, julho de 2006.



PUCRS

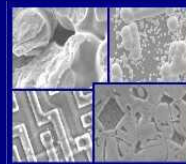
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

Otimização do Emissor n^+ e da Metalização por Deposição Química para Células Solares Industriais

Canan Rodrigues Ramos

Engenheiro Químico

Orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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

Porto Alegre, julho de 2006.

“O ensinamento para mim
é tão grande porque
verdadeiramente nos
ensina a viver.”

V.M. Rabolú

“A verdade não é questão de
aceitar algo ou rechaçá-lo. A
verdade é questão de
experimental, vivenciar e
compreender.”

V.M. Rabolú

AGRADECIMENTOS

As hierarquias divinas por concederem à oportunidade de trilhar este caminho. Aos meus familiares e a minha namorada pelo apoio, dedicação e compreensão dispensada em toda a trajetória. Aos orientadores e colegas, do Núcleo Tecnológico em Energia Solar desta Universidade, pela orientação, apoio e participação neste trabalho. A banca examinadora por aceitar o convite. A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela bolsa de mestrado, durante 1 ano, uma contrapartida no projeto intitulado de “Planta Piloto de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional”. A Companhia Estadual de Energia Elétrica, pois no âmbito do projeto intitulado “Metalização de Alta Definição para Células Solares Industriais Eficientes” desenvolvi esta dissertação.

RESUMO

O Sol é uma fonte inesgotável de energia e fornece seis vezes mais energia do que o consumo anual mundial. Sendo assim, seria possível substituir todo o potencial de recursos fósseis pelos recursos solares. O dispositivo que converte energia solar em elétrica é a célula solar. Os objetivos desta dissertação foram implementar e otimizar o processo para obtenção do emissor n^+ , o processo de *gettering* bem como a metalização por deposição química sem eletrodos em substrato de silício *Czochralski*, tipo p. Para isso foram otimizadas, por meio de simulações, as regiões frontal e posterior, constatando-se que é possível obter dispositivos de até 18% de eficiência, para metalizações realizadas por *electroless* com região n^+ de resistência de folha de 114 $\Omega/$ a 148 $\Omega/$. Esta região n^+ foi implantada em fornos convencionais, empregando o dopante líquido *Phosphorus Film P509*, fornecido pela Filmtronics, depositado pela técnica de *spin-on*. Foram alcançadas resistências de folha de 50 $\Omega/$ a 150 $\Omega/$, para temperaturas variando de 700 °C a 800 °C e tempo de difusão de 5 min a 15 min. Os valores são próximos aos resultados das simulações, para a obtenção de células de alta eficiência. Os mecanismos de *gettering* por fósforo foram estudados e avaliados dentro dos mesmos intervalos de tempo e temperatura utilizados para obter o emissor n^+ . Estes mecanismos são efetivos, apresentando um aumento no tempo de vida dos portadores minoritários de até 400 %, para a temperatura de 800 °C durante 15 minutos. Neste caso, a resistência de folha é 80 $\Omega/$. A metalização por deposição química sem eletrodos, *electroless*, para níquel, cobre e prata foi desenvolvida para

uma estrutura n^+pp^+ . O processo de fotolitografia e ativação superficial foram implementados para otimizar o tempo e a temperatura de imersão nas soluções. Foram obtidas espessuras de trilhas da malha metálica da ordem de $10\ \mu\text{m}$ e a resistência elétrica da estrutura de medida de $3\ \text{mm}$ de comprimento é de $0,5\ \Omega$. O fator de forma das células solares fabricadas é $0,50$, devido a problemas de resistência série. A tensão de circuito aberto varia entre $525\ \text{mV}$ a $545\ \text{mV}$, e é limitada principalmente pelo baixo tempo de vida de portadores minoritários. A densidade de corrente de curto-circuito é $30\ \text{mA}/\text{cm}^2$, para dispositivos sem filme anti-reflexo. Com a malha metálica formada por *electroless*, os protótipos de células apresentaram eficiência de $10\ \%$, similar à eficiência das células solares com metalização por evaporação de prata seguida da deposição por *electroless*.

ABSTRACT

The Sun is an inexhaustible source of energy and it supplies six times more energy than the world annual consumption. Therefore, fossil resources would be substituted by solar resources. Solar cell is the device that converts solar energy in electric energy. The most common structure is n^+pp^+ , that is, with a n^+ emitter and a p^+ BSF. The purpose of this work is to optimize the process of obtaining n^+ emitter and gettering mechanisms in the diffusion and to implement the electroless metal deposition. Highly doped regions n^+ and p^+ were optimized by simulation, finding out that 18% efficient solar cells can be obtained, taking into account electroless metal grid and n^+ region with sheet resistance from $114 \Omega/$ to $148 \Omega/$. The n^+ emitter was implemented in a conventional furnace, by using the liquid dopant Phosphorus Film P509, deposited by spin-on. Sheet resistances from $50 \Omega/$ to $150 \Omega/$ were obtained, for temperatures from $700 \text{ }^\circ\text{C}$ to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ and diffusion time from 5 min to 15 min. Phosphorus gettering was studied for the same temperatures and times ranges and we observed that gettering was very effective allowing a 400% improvement in bulk minority carrier lifetime for diffusion at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ during 15 min. With these process parameters, sheet resistance obtained was $80 \Omega/$. Electroless deposition of nickel, copper and silver was implemented and metal grid was defined by a photolithographic process. Surface activation was optimized considering time and temperature of the solutions during the process. Thick fingers of $10 \mu\text{m}$ were achieved and an average electrical resistance of $0,5 \Omega$ was obtained for 3 mm length structures. The fill factor of the solar cells was only 0,50, due to problems of series

resistance. The open circuit voltage was from 525 mV to 545 mV, and it was limited mainly by the low bulk minority carrier lifetime. The short circuit current density was 30 mA/cm^2 for devices without anti-reflecting coating. With the metal grid deposited by electroless, 10% efficient solar cells were produced. This result is similar to that obtained with metal grid deposited by titanium-silver vacuum evaporation and silver deposition by electroless.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO DE IMPUREZAS.....	5
2.1 Processos de Contaminação com Impurezas Metálicas	5
2.2 Processos de <i>Gettering</i>	6
2.3 Processos de <i>Gettering</i> por Alumínio	8
2.4 Processos de <i>Gettering</i> por Fósforo.....	12
2.5 Processo de <i>Co-Gettering</i> por Fósforo e Alumínio	17
2.6 Processo de <i>Gettering</i> por Boro	18
3 OTIMIZAÇÃO DAS REGIÕES N⁺ E P⁺ POR SIMULAÇÃO	20
3.1 Procedimentos	20
3.2 Resistência Série Total	23
3.3 Otimização do Emissor n⁺	25
3.4 Otimização da Região p⁺	28
3.5 Resultados da Otimização.....	30

4 IMPLEMENTAÇÃO DOS PROCESSOS DE DIFUSÃO E GETTERING EM FORNO CONVENCIONAL.....	33
4.1 Introdução.....	33
4.2 Procedimentos	34
4.3 Otimização do Emissor n ⁺ e dos Processos de Gettering.....	36
4.4 Simulações de Células Solares com Parâmetros Experimentais	43
4.5 Processo de Decapagem Química da Região n ⁺	43
5 METALIZAÇÃO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA	46
5.1 Comparação entre Processos de Metalização.....	46
5.2 Fabricação de Protótipos de Células Solares.....	49
5.3 Deposição de Níquel	52
5.3.1 Características das Soluções Químicas para Deposição de Níquel.....	53
5.3.2 Processo de Ativação da Superfície por PdCl ₂	56
5.3.3 Implementação do Processo de Deposição	57
5.4 Processo de Deposição de Cobre	63
5.5 Processo de Deposição de Prata.....	66
5.5.1 Deposição de Prata sobre Cobre	68
5.5.2 Deposição de Prata sobre Prata Evaporada	72
5.5.3 Recozimento	75
6 CONCLUSÕES.....	77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Dependência da eficiência da célula solar com a concentração de impurezas indesejadas. Para (a) silício tipo p, 4 Ωcm e (b) silício tipo n, 1,5 Ωcm [19].....7
- Figura 2.2 – Resposta espectral da célula solar para os diferentes recozimentos C300, C600 e C800 [34].....11
- Figura 2.3 – Típicas curvas I-V simuladas sobre a iluminação sob condições padrões para células do grupo C300, C600 e C800 com diferentes recozimentos com alumínio [34].....12
- Figura 2.4 – Evolução do comprimento de difusão de portadores minoritários em função do tempo de difusão de P na temperatura de 850°C (●) e 900°C (o) em Si-Mc [36].....16
- Figura 3.1 – Resistências série consideradas na otimização da região n^+ de uma célula solar: contato posterior (R_1), base (R_2), lateral do emissor (R_3), contato frontal (R_4), metal das trilhas (R_5) e metal do *busbar* (R_6).....21
- Figura 3.2 – Densidade de corrente de saturação em função da profundidade de junção (x_j) é da concentração de superfície (C_s).....25
- Figura 3.3 – Eficiência das células solares simuladas para otimizar o emissor n^+ com malha metálica formada por deposição química sem eletrodos de Ni-Cu e (b) Ni e Ag.....26
- Figura 3.4 – Eficiência das células solares simuladas em função da profundidade da junção x_j e concentração de dopantes em superfície C_s , utilizados para otimizar o emissor n^+ com malha metálica obtida por evaporação de (a) Ti e Cu e (b) Ti e Ag.....27

Figura 3.5	–	Resultados do processo de otimização da região p^+ de células solares com malha metálica produzida por deposição química de Ni-Cu.....	29
Figura 3.6	–	Resultados do processo de otimização da região p^+ de células solares com malha metálica obtida por evaporação de Al-Ag.....	29
Figura 3.7	–	Resultados do processo de otimização da região n^+ de células solares com tempo de vida dos portadores minoritários de 50 μs e malha metálica produzida por (a) evaporação de Ti e Ag e (b) deposição química de Ni e Cu.....	32
Figura 4.1	–	<i>Spinner</i> utilizado para a deposição do dopante Phosphorus Film P509, fornecido pela Filmtronics.....	36
Figura 4.2	–	Detalhe do forno de difusão marca Bruce: (a) vista lateral e a (b) extração das lâminas da câmara de quartzo.....	37
Figura 4.3	–	Influência do tempo e da temperatura na difusão de fósforo em função da resistência de folha.....	39
Figura 4.4	–	Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de Si-Cz, tipo P, após difusão de fósforo por diferentes tecnologias.....	40
Figura 4.5	–	Processo de <i>gettering</i> por fósforo para diferentes tecnologias: (1) <i>Spin-on</i> /forno convencional, realizado neste trabalho; (2) <i>Spin-on</i> /RTP [65] e (3) $POCl_3$ /Convencional [66].....	41
Figura 4.6	–	Resistência de folha em função da espessura atacada pelo processo de decapagem [70].....	44
Figura 4.7	–	Resistência de folha do emissor n^+ em função do tempo de decapagem para as duas amostras.....	45
Figura 5.1	–	Curva I-V da célula solar com contatos elétricos produzidos (a) por <i>electroless</i> de Ni/Cu e (b) por evaporação de Ti/Pd/Ag. A medição foi realizada sob condições padrão.....	48
Figura 5.2	–	Detalhe da evaporadora de metais, empregada para a deposição de alumínio de alta pureza para formar a região de BSF.....	49
Figura 5.3	–	Processo de fotolitografia.....	51
Figura 5.4	–	Alinhadora de fotomáscaras, da empresa Quintel Corporation, modelo Q4000-6TL 6".....	51
Figura 5.5	–	Máscara para definição por fotolitografia de células solares de 2 cm x 2 cm, com trilhas metálicas de 44 μm de largura.....	52
Figura 5.6	–	Variação da eficiência da camada e da eficiência de recuperação com a concentração do estabilizador.....	55

Figura 5.7	–	Variação da eficiência da camada e da eficiência de recuperação com a temperatura de operação do banho.....	55
Figura 5.8	–	Variação do tamanho do cristalito em função da concentração do estabilizador (temperatura do banho de deposição 85°C).....	55
Figura 5.9	–	Variação do tamanho do cristalito em função da temperatura do banho de deposição (concentração do estabilizador = 25 g/L).....	56
Figura 5.10	–	Taxa de deposição do filme de níquel em função da temperatura [73].....	60
Figura 5.11	–	Dispositivo experimental usado nas deposições de níquel, cobre e prata.....	61
Figura 5.12	–	(a) Micro-deposição negativa ou pobre nivelamento, (b) o nivelamento geométrico e (c) o verdadeiro nivelamento, onde o depósito é mais espesso nos vales do que nas micro-pirâmides....	62
Figura 5.13	–	Largura da trilha com Ni obtida com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da PUCRS, no modo BSE.....	62
Figura 5.14	–	Espectro do filme de níquel realizado no modo EDS no MEV.....	63
Figura 5.15	–	Largura da trilha com cobre depositado, obtida com o microscópio eletrônico de varredura no modo BSE.....	66
Figura 5.16	–	Espectro do filme de cobre realizado no modo EDS no MEV.....	66
Figura 5.17	–	Secção transversal de uma trilha da malha metálica, após deposição de prata sobre Ni/Cu por <i>electroless</i> , obtida com o MEV.....	69
Figura 5.18	–	Secção transversal de uma trilha da malha metálica obtida pela deposição de prata sobre Ni/Cu por <i>electroless</i> , após recozimento, obtida com MEV.....	69
Figura 5.19	–	(a) Largura da malha metálica e (b) superfície da camada de prata depositada.....	70
Figura 5.20	–	Espectro do filme composto por níquel, cobre e prata depositados por <i>electroless</i> , obtido no MEV, no modo EDS.....	70
Figura 5.21	–	(a) Largura e (b) espessura da trilha da malha metálica formada pela evaporação de Ti/Ag.....	72

- Figura 5.22 – Comportamento da resistência das estruturas correspondentes à trilha da malha metálica em função do tempo de imersão na solução para deposição de prata.....74
- Figura 5.23 – Superfície da trilha formada pela evaporação de Ti e Ag e *electroless* de Ag.....74
- Figura 5.24 – (a) Largura e (b) espessura da trilha formada pela evaporação de Ti e Ag e *electroless* de Ag.....75
- Figura 5.25 – Forno de infravermelho para recozimento da malha metálica.....75

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 - Parâmetros da célula solar extraídos da curva I-V sob iluminação, onde a potência incidente é $100\text{mW}/\text{cm}^2$ na temperatura de 300 K. FF é o fator de forma. 12
- Tabela 2.2 - Parâmetros característicos das células solares determinados em simulações com o programa computacional PC-1D, decorrente das variações no processo de difusão de Al, onde a concentração de superfície em átomos de Alumínio é 10^{16} cm^{-3} 13
- Tabela 2.3 - Evolução do comprimento de difusão em lâminas FZ submetidas aos passos de oxidação e *gettering* por fósforo. 15
- Tabela 2.4 - Evolução do comprimento de difusão, em lâminas Cz, submetidas aos passos de oxidação e *gettering* por fósforo. 16
- Tabela 2.5 - Concentração de oxigênio intersticial e comprimento de difusão antes e depois do *gettering* de fósforo em lâminas de silício multicristalino com diferentes concentrações de oxigênio intersticial. 17
- Tabela 2.6 - Parâmetros da célula solar após *co-gettering* por P e Al e após separadamente *gettering* por P e *gettering* por Al..... 18
- Tabela 2.7 - Comprimentos de difusão (L) em silício Cz submetidos ao *gettering* por alumínio, *gettering* por fósforo e *co-gettering* por alumínio e fósforo. .. 19
- Tabela 3.1 - Valores da concentração em superfície (C_s), profundidade da junção (x_j), resistência de folha (R_{\square}) e eficiência (η) para as regiões n^+ e p^+ e metalização por deposição química. 30
- Tabela 3.2 - Valores da concentração em superfície (C_s), profundidade da junção (x_j), resistência de folha (R_{\square}) e eficiência (η) para as regiões n^+ e p^+ e metalização por evaporação. 31
- Tabela 3.3 - Características elétricas das células solares simuladas, fator de forma (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência para ambos processos de metalização..... 31

Tabela 4.1 - Análise da resistência de folha e profundidade de junção para as temperaturas e tempos determinados nos processos de difusão em fornos convencionais.	38
Tabela 4.2 - Tempo de vida dos portadores minoritários antes (τ_0) e após a difusão de fósforo (τ) no forno de difusão convencional e o maior valor para cada processo.	39
Tabela 4.3 - Solubilidade sólida do P no Si em função das temperaturas de difusão.	42
Tabela 4.4 - Limites da eficiência de células solares simuladas em função da concentração em superfície, resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários.	43
Tabela 5.1 - Resistência de contato específica entre a deposição de níquel substrato de silício tipo-n	57
Tabela 5.2 - Resistência de contato específica entre a deposição de níquel substrato de silício tipo-p	57
Tabela 5.3 - Propriedades físicas do depósito de níquel e condições de operação especificadas pelo fornecedor.....	59
Tabela 5.4 - Condições operacionais da solução de cobre, especificadas pelo fornecedor.....	64
Tabela 5.5 - Formulação e condições operacionais das soluções típicas de pré-prata.	67
Tabela 5.6 - Condições operacionais da solução Pré-ElectroSilver, especificadas pelo fornecedor..	68
Tabela 5.7 - Resistência (R) e espessura da trilha da malha metálica produzida por deposição química sem eletrodos de Ni, Cu e Ag em função do tempo de deposição.....	70
Tabela 5.8 - Resistência das estruturas produzidas por evaporação de Ti e Ag, seguida da deposição química sem eletrodos de Ag em função do tempo.	73
Tabela 5.9 - Fator de forma das células solares sem recozimento e após recozimento na temperatura especificada.	75
Tabela 5.10 - Tensão de circuito aberto (mV) das células solares sem recozimento e após recozimento na temperatura especificada.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

RTP	Processamento térmico rápido
Si-Cz	Silício tipo Czochralski
Si-FZ	Silício tipo float zone
Si-mc	Silício multicristalino
Si _i	Silício intersticial
η	Eficiência
V _{oc}	Tensão de circuito aberto
I _{sc}	Corrente de curto circuito
O _i	Oxigênio intersticial
FF	Fator de forma
L	Comprimento de difusão
R ₁	Resistência do contato posterior
R ₂	Resistência do contato da base
R ₃	Resistência lateral do emissor
R ₄	Resistência do contato frontal

R_5	Resistência do metal das trilhas
R_6	Resistência do busbar
I	Corrente de injeção
I_0	Corrente de saturação
q	Carga do elétron
V	Tensão
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
d	Distância entre as trilhas coletoras
l	Comprimento das trilhas
a	Altura das trilhas
l_B	Comprimento do <i>busbar</i>
L_B	Largura do <i>busbar</i>
C_s	Concentração de superfície
X_j	Profundidade de junção
ρ_c	Resistividade de contato
L_T	Comprimento de transporte
R	Resistência de folha
r_e	Resistência específica da região altamente dopada
F	Fator de transparência
A	Área
r_m	Resistência específica da trilha metálica,
ρ_{metal}	Resistividade do metal
C_{SP}	Concentração de fósforo em superfície
C_P	Solubilidade sólida do fósforo em Si

τ_0	Tempo de vida dos portadores minoritários inicial
τ	Tempo de vida dos portadores minoritários
BSF	Back surface field
RCA1	Radio Corporation of America 1
RCA2	Radio Corporation of America 2
RF	Rádio – frequência
PERC	High-Efficiency Passivated Emitter and Rear Cells
BCSC	Buried Contact Solar Cells
Ni_r	Eficiência de recuperação de níquel
Ni_c	Eficiência da camada
Ni_s	Níquel aderente depositado no substrato
Ni_m	Porcentagem do total de níquel metálico recuperado
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
BSE	Back Scattered Electrons
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
R	Resistência de trilha

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A fonte inesgotável de energia: o Sol, fornece à Terra 15.000 vezes mais energia ao ano do que o consumo anual de energia nuclear e fóssil [1]. Somente na Itália, ele fornece seis vezes mais energia do que o consumo mundial anual. Sendo assim, seria possível substituir todo o potencial de recursos fósseis pelos recursos solares [1].

O potencial da energia solar possui três características que são opostas às características dos recursos fósseis. Em primeiro lugar, a energia solar é inesgotável, enquanto o sistema solar existir, ou seja, para toda a história futura da Terra, aproximadamente ainda cinco bilhões de anos [1]. Em segundo lugar, na sua transformação em energias secundárias e matérias secundárias, não surge nenhuma emissão ou resíduo. A crise ecológica mundial pode ser evitada com o apoio destes recursos. Em terceiro lugar, a energia solar é parcialmente ou totalmente disponível em todos os lugares, de forma descentralizada e regionalizada.

Em nível mundial, esta tecnologia de conversão de energia está avançada e em pleno crescimento, principalmente nos países desenvolvidos [2], [3], onde há fortes incentivos financeiros, tanto para a divulgação e instalação de sistemas fotovoltaicos quanto para o desenvolvimento científico e tecnológico.

O Brasil é um país com elevados índices de radiação solar de norte a sul e aproximadamente 6% da população brasileira não dispõe de energia elétrica em suas residências. Esta parte da sociedade menos favorecida geralmente encontra-se

em locais isolados e afastados. Estes fatos tornam os sistemas fotovoltaicos uma das melhores opções para produzir energia elétrica em todo País [4]. Outra forma de aplicação desta tecnologia é em sistemas conectados à rede elétrica convencional, instalados nos telhados de residências ou fachadas de edifícios. O dispositivo de conversão de energia é a célula solar, que associadas eletricamente e encapsuladas formam o módulo fotovoltaico.

Cabe destacar que atualmente no Brasil os módulos fotovoltaicos são importados e que o País possui as maiores reservas de quartzo, a matéria prima para produzir lâminas de silício [5]. Além disso, com investimentos em P&D o País poderá dominar a tecnologia para fabricação destes células solares e módulos fotovoltaicos.

A viabilização tecnológica destes dispositivos só foi possível a partir da década de 70. Observou-se um período de inovação no desenvolvimento de células solares de silício, marcado pelo acréscimo na eficiência do dispositivo [6]. No final dos anos 70, o volume de células produzido para uso terrestre ultrapassou o volume de células solares produzido para o uso espacial [6]. Hoje, as linhas de pesquisa centram-se no desenvolvimento de dispositivos que possibilitem a redução do custo da energia elétrica produzida. Uma das atividades de pesquisa é o desenvolvimento de células solares de alta eficiência e/ou baixo custo. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são caras e as de baixo custo não alcançam rendimentos satisfatórios [5].

O desenvolvimento de uma célula solar resume-se na escolha do tipo de silício e, a partir deste, é necessário otimizar os processos de: difusão de dopantes (otimizando as regiões dopadas e o tempo de vida dos portadores minoritários), passivação da superfície, deposição do filme anti-reflexo e metalização [6] - [8].

Atualmente, os processos de difusão de dopantes são realizados em fornos convencionais de alta temperatura, os mais usados para o processamento de células solares [9]. Nestes fornos convencionais, as altas temperaturas são atingidas por resistências elétricas. Os dopantes mais utilizados são: o POCl_3 e o BBr_3 , carregados em fase gasosa para dentro dos tubos de quartzo. Outro tipo de forno para a realização da difusão das impurezas que surgiu nos últimos anos, é o forno de processamento térmico rápido (*Rapid Thermal Process*, RTP) [10], [11]. As difusões realizadas neste tipo de forno são obtidas pela deposição de líquidos dopantes por *spin on* [12], [13]. A temperatura das lâminas de silício aumenta rapidamente devido

a radiação absorvida de lâmpadas halógenas. Até o momento, as células solares fabricadas por processos térmicos rápidos não atingiram as altas eficiências das células solares fabricadas em fornos convencionais.

O objetivo deste trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de um processo de fabricação de células solares eficientes em substrato de silício Czochralski (Si-Cz).

Para isso é otimizado o processo para obtenção do emissor n^+ , os processos de *gettering*, bem como a metalização por deposição química. O emissor n^+ foi implantado em fornos convencionais, empregando o dopante líquido *Phosphorus Film P509*, fornecido pela Filmtronics. Esta tecnologia foi empregada por outros autores [14] – [16] para a obtenção de emissores seletivos. Na metalização por deposição química sem eletrodos (*electroless*) otimizou-se a temperatura e o tempo de imersão da amostra.

Os objetivos específicos resumem-se em:

- Otimizar por simulações no programa computacional PC-1D, em estruturas n^+pp^+ , as regiões dopadas considerando dois tipos de metalização: por *electroless* e por evaporação;
- Otimizar os processos de difusão e *gettering* por fósforo em fornos convencionais para dopante líquido depositado pela técnica de *spin on*;
- Implantar o processo completo de metalização por deposição química sem eletrodos (*electroless*);
- Comparar o processo de metalização por deposição química com a metalização por evaporação de titânio e prata, seguida de *electroless* de prata.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre processos de extração e neutralização de impurezas, denominados de *gettering*. Neste contexto são relatados: os processos de contaminação com impurezas metálicas, os mecanismos de *gettering*, os processos de *gettering* por alumínio, fósforo e boro e *cogettering* por fósforo e alumínio.

No Capítulo 3 são apresentados às simulações de células solares otimizadas com o programa computacional PC-1D, em estruturas n^+pp^+ , para a metalização por *electroless*. Os parâmetros otimizados são: profundidade de junção, concentração

de superfície e resistência de folha, das regiões n^+ e p^+ . Também são apresentados os resultados das metalizações por evaporação visando comparar os processos.

O desenvolvimento dos processos de difusão e *gettering* por fósforo em fornos convencionais, empregando dopante líquido depositado pela técnica de *spin on*, é apresentado no Capítulo 4. O processo de *gettering por* fósforo visa atingir os maiores valores do tempo de vida dos portadores minoritários, em lâminas de Si-Cz.

No Capítulo 5 são apresentados os procedimentos para a implementação da metalização por deposição química sem eletrodos. Descrevem-se as características e os parâmetros das soluções químicas empregadas e o desenvolvimento das deposições de níquel, cobre e prata. Também se comparam os resultados da metalização por deposição química de níquel, cobre e prata com a metalização de prata em células solares com titânio e prata evaporados em vácuo.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões mais relevantes deste trabalho e algumas sugestões de continuidade do mesmo.

2 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO DE IMPUREZAS

2.1 Processos de Contaminação com Impurezas Metálicas

As impurezas metálicas indesejadas introduzem centros de recombinação na banda proibida do silício, aumentam a corrente de fuga e reduzem o tempo de vida e a geração dos portadores de carga minoritários. Nos semicondutores, os elétrons e as lacunas atuam como portadores de carga. Os portadores menos abundantes são chamados de portadores minoritários, nos semicondutores tipo n são as lacunas e nos tipo p são os elétrons. O tempo de vida dos portadores minoritários do material é o tempo médio que os portadores podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários (L) é a distância média que um portador pode mover-se desde sua geração até sua recombinação.

Apesar do avanço tecnológico, existem focos de contaminação durante: a) o crescimento do cristal; b) o corte e o polimento das lâminas e c) a fabricação dos dispositivos. As impurezas contaminantes mais comuns pertencem ao grupo dos metais de transição, em especial aqueles com configuração do orbital 3d, ocupando geralmente posições intersticiais. Também existe a probabilidade de ocuparem posições substitucionais, à medida que, o número atômico aumenta [17]. Normalmente, os metais localizados na tabela periódica entre escândio e ferro são impurezas intersticiais e cresce a probabilidade dos átomos ocuparem posições

substitucionais para o caso do cobalto, níquel e cobre, até chegar no zinco, que ocupa posição substitucional exclusivamente.

Entre as impurezas mais comuns no silício cristalino encontram-se: ferro, níquel e cobre [18]. Admite-se que as impurezas intersticiais difundem-se mais rapidamente que as substitucionais [17]. Ambos os casos são influenciados pela existência de defeitos na rede, tanto pontuais, como presença de discordâncias, fronteiras de grão entre outros.

Durante a difusão, devido à temperatura, as impurezas encontradas na superfície da lâmina se difundem no semiconductor. Cada impureza deteriora a eficiência da célula solar de forma diferente, considerando as características de captura de portadores minoritários. Por exemplo, na Figura 2.1 [19] observa-se a influência de diversos tipos de impurezas sobre a eficiência das células solares em função da concentração das mesmas no substrato. Nota-se que a maior parte das impurezas degradam menos as células de base n que as de base p.

Porém, para cada tipo de metal existe uma concentração específica a partir da qual a degradação se faz presente. Ambas as conclusões derivam dos diferentes valores da seção de captura dos minoritários (elétrons no Si tipo p, lacunas no Si tipo n) dos diferentes metais. Desta forma, torna-se necessário evitar, dentro do possível, a contaminação, para obter dispositivos de alta eficiência. As estratégias habitualmente seguidas são: realizar processos de limpeza que eliminam as fontes de contaminação superficiais e incorporar técnicas, denominadas de *gettering*. Os processos de *gettering* produzem a extração e/ou neutralização de impurezas contaminantes na área ativa do dispositivo, realizada durante o crescimento do cristal ou em passos subsequentes da fabricação de dispositivos eletrônicos.

2.2 Processos de *Gettering*

As técnicas de limpeza com produtos químicos reduzem as impurezas indesejadas na superfície, evitando sua difusão para o interior da lâmina. Para reduzir as impurezas no volume da amostra, existe uma série de técnicas que denominamos de processos de *gettering*, que reduzem a concentração de

impurezas contaminantes da zona ativa do dispositivo, transportando-as para regiões pré-determinadas onde não afetam o funcionamento do mesmo.

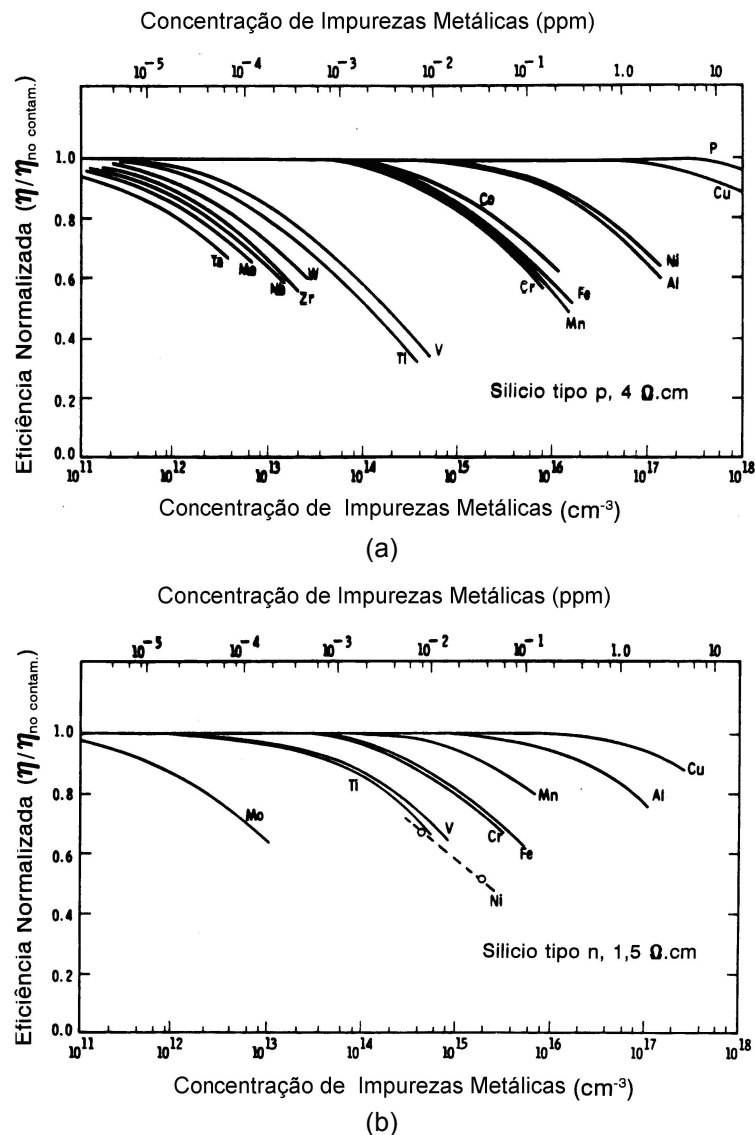


Figura 2.1 - Dependência da eficiência da célula solar com a concentração de impurezas indesejadas. Para (a) silício tipo p, 4 Ωcm e (b) silício tipo n, 1,5 Ωcm [19].

Os processos de *gettering* existentes podem classificar-se em três grandes grupos [20]:

- Mecanismos de *gettering* intrínseco: o objetivo é criar uma tensão na rede cristalina e gerar discordâncias, lugares onde precipitam as impurezas metálicas, ou seja, “armadilhas”. Este tipo de *gettering* resulta em superfícies de alta qualidade, e por este motivo, é muito usado na fabricação de circuitos integrados. Por outro lado, não

é usado na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, pois não apresenta melhoras no volume da lâmina.

- Mecanismos de *gettering* extrínseco: implicam no uso de meios externos para facilitar a captura de impurezas. Os dois mecanismos mais usados para explicar este tipo de *gettering* são [21], [22]: 1) o *gettering* induzido por relaxação ou precipitação de impurezas: a maioria dos métodos usados pertence a este tipo de *gettering*, inclusive o intrínseco. Após o processo em altas temperaturas, durante o resfriamento da lâmina, as impurezas, ao alcançarem a supersaturação, precipitam em defeitos cristalinos criados intencionalmente, discordâncias e precipitados de outros átomos. 2) o *gettering* induzido por segregação de impurezas: este tipo de *gettering* ocorre a partir da difusão de metais que formam uma camada ao reagir com Si, metal-silício, sendo esta muito eficaz na captura de impurezas. A solubilidade das impurezas é maior na camada formada, metal-silício, do que no silício. Este fato garante a segregação, ou seja, a passagem das impurezas do silício para camada metal-silício. O exemplo típico de *gettering* induzido por segregação é provocado por alumínio.

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

Entre os processos de *gettering* mais usados na indústria para fabricação de dispositivos fotovoltaicos destacam-se os mecanismos provocados por fósforo e por alumínio [18].

2.3 Processos de *Gettering* por Alumínio

A primeira evidência de *gettering* por alumínio corresponde a Thompson e Tu [23], que observaram que a 540 °C, abaixo da temperatura da fase eutética (577 °C), uma camada de Al depositada em uma das faces da lâmina dissolve uma grande quantidade de cobre na face oposta. Em geral, os processos de fabricação de células solares envolvendo alumínio ocorrem a temperaturas superior a da fase

eutética, dando lugar a uma camada líquida formada, que consome o alumínio depositado e uma determinada quantidade de silício da lâmina. Durante o resfriamento é crescida uma camada epitaxial de silício dopada com alumínio, camada Al-Si.

Hoje existe um amplo acordo em que os fenômenos de *gettering* devem-se a maior solubilidade dos metais na camada Al-Si do que no silício [22]. Na liga líquida Al-Si que se forma, a solubilidade do metal típico é aproximadamente 5×10^{21} átomos do metal típico por centímetro cúbico. Por exemplo, o cobre, o níquel, o ferro e o manganês formam uma fase eutética com o alumínio, a temperaturas que vão de 549 °C (para o cobre) a 658 °C (para o manganês), com solubilidade no líquido eutético de 2 % (no manganês) até 18 % (no cobre). Como a solubilidade dos metais em Si não supera 10^{17} cm^{-3} , o coeficiente de segregação do metal entre o líquido e o Si é da ordem de 10^4 [24], valor suficiente para que as impurezas presentes no Si segreguem para a camada líquida. Sabe-se que o coeficiente de segregação é a relação entre a solubilidade do metal na camada líquida Al-Si e a solubilidade do metal em silício.

Existem muitos experimentos que comprovam que a eficácia do *gettering* por Al depende do tipo de Si empregado [25]. McHugo et al. [26] analisaram distintos materiais, inclusive de vários fabricantes. Suas constatações são que o silício cristalino crescido pela técnica de *Float Zone* (Si-FZ) melhora apenas ligeiramente, enquanto que o Si-Cz, silício cristalino crescido pela técnica *Czochralski*, grau semiconductor, melhora sensivelmente. Para o caso do Si-Cz grau solar, constataram-se diferenças dependendo do fabricante e da quantidade de carbono nas lâminas. Porém, em nenhum destes casos de silício grau solar, se consegue *gettering* com eficácia. Os mesmos autores, em estudos posteriores [27], constataram *gettering* para o ferro em Si-FZ e calcularam um coeficiente de segregação maior que 10^6 . Schubert e Gee [27] comprovaram *gettering* eficaz no material Si-Cz grau semiconductor e material multicristalino, porém não verificaram o *gettering* no Si-Cz grau solar. Outros autores destacam o *gettering* em Si-Cz [24], inclusive para o caso de deposição serigráfica de pastas de Al [28]. Neste caso foi medido claramente o efeito de *gettering* em Si-FZ [29] assim como em Si-Cz e silício multicristalino (Si-mc) de diferentes procedências [30]. Também foram observados

efeitos sinérgicos em processos de *gettering* simultâneos por alumínio e fósforo, tanto em fornos convencionais como em fornos de processamento térmico rápido [31], [32]. Por outro lado, Kang e Schroder comentam que este efeito não é relevante [33].

Esta variação tão grande de resultados pode ser entendida facilmente por tratar-se de experimentos diferentes, porém é indicativo da grande quantidade de fatores que influenciam os processos de *gettering*: as condições de temperatura, o tempo, o resfriamento e limpeza dos fornos, o nível de contaminação prévio dos materiais, a interação com outras impurezas como o oxigênio e carbono ou defeitos da rede como discordâncias ou contornos de grãos, entre outros.

Kang e Schroder [33] indicam a existência de uma temperatura ótima para os processos de *gettering*. As baixas temperaturas limitam a extração de impurezas realizada pela camada líquida Al-Si, enquanto em altas temperaturas o fator limitante é a solubilidade das impurezas na camada líquida Al-Si. Esta temperatura ótima é afetada pela existência de discordâncias ou outros defeitos que podem precipitar as impurezas contaminantes [25].

O tempo necessário para extrair um tipo de impureza está relacionado principalmente com a sua difusividade, ainda que se suponha que as influências dos defeitos sejam grandes. Joshi et al. [24] sugere que o *gettering* por Al é apropriado para impurezas metálicas intersticiais e não muito para substitucionais (como é o caso do ouro) ou precipitados, devido aos tempos de processos relativamente curtos para os casos de *gettering* eficaz.

Santana et al [34] demonstram que o recozimento em *forming gas*, uma mistura de gases com 95 % de nitrogênio e 5 % de hidrogênio, a 800 °C, provocam aumento nas características elétricas de células solares de silício Cz, n⁺pp⁺, resistividade 1 Ωcm a 3 Ωcm, com região n⁺ de resistência de folha entre 120 Ω/ a 140 Ω/ . O autor dividiu as células solares, 1 cm², em três grupos. O primeiro grupo, (C300), não possui camada de alumínio depositada e nem recozimento térmico. Este grupo foi usado como grupo de referência. No segundo grupo (C600), foi depositado na face posterior 1 μm de alumínio e o recozimento foi feito em *forming gas* em 600°C

durante 40 min. No terceiro grupo, (C800), da mesma forma foi depositado 1 μm de alumínio e o recozimento em *forming gas* a 800 °C durante 40 min.

Na Figura 2.2, apresentam-se medidas de respostas espectrais típicas para os grupos diferentes de células solares. Para C800 observa-se a melhor resposta para comprimentos de onda acima de 900 nm, quando comparado com os outros dois grupos. O comprimento de difusão dos portadores minoritários estimado a partir destas curvas foi 86 μm , 117 μm e 156 μm para os respectivos grupos C300, C600 e C800. Cabe lembrar que o comprimento de difusão é o caminho percorrido pelos portadores minoritários antes de se recombinar. Quanto maior este caminho, maior a chance dos portadores minoritários serem extraídos, aumentando a corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto das células solares. Portanto, o grupo C800 não mostra apenas a melhor tensão de circuito aberto, mas também um aumento na corrente de curto-circuito. Os resultados podem ser observados na característica da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V), apresentado na Figura 2.3.

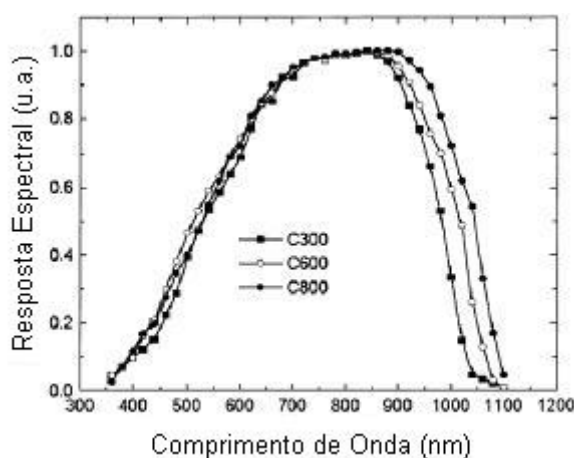


Figura 2.2 - Resposta espectral da célula solar para os diferentes recozimentos C300, C600 e C800 [34].

Alguns parâmetros podem ser extraídos desta curva I-V. Comparando os grupos C600 e C800, observa-se um aumento de aproximadamente 4,5 mAcm^{-2} na corrente de curto-circuito (I_{SC}). Outro aumento observado em C800 é relativo a tensão de circuito aberto (V_{OC}), de aproximadamente 20 mV. Por esta razão, a eficiência global de conversão (η) aumentou de 10,5 % para 12,7 % quando se compara o lote C600 com o lote C800, conforme mostra a Tabela 2.1. Desta forma, ficou demonstrado o

aumento dos parâmetros das características elétricas das células solares, explicados devido aos mecanismos de *gettering* por Al.

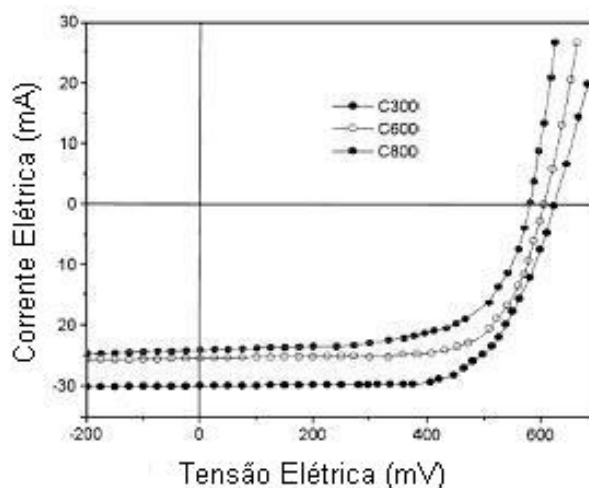


Figura 2.3 - Típicas curvas I-V simuladas sobre a iluminação sob condições padrões para células do grupo C300, C600 e C800 com diferentes recozimentos com alumínio [34].

Tabela 2.1 - Parâmetros da célula solar extraídos da curva I-V sob iluminação, onde a potência incidente é 100mW/cm^2 na temperatura de 300 K. FF é o fator de forma.

Parâmetros	C300	C600	C800
$I_{sc}(\text{mA})$	24,3	25,5	30,0
V_{oc}	590	604	623
FF	0,620	0,699	0,673
$\eta(\%)$	8,9	10,7	12,6

Fonte: SANTANA, G. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62, 2000, 377p.

Aurrekoetxea e colaboradores [35] variaram a espessura da camada depositada, o tempo e a temperatura de recozimento em lâminas de Si-FZ, tipo p e com resistividade de $1,6 \Omega \cdot \text{cm}$. Em simulações de células solares com o programa computacional PC-1D, a eficiência alcançada chega a 18,6 %, num processo de recozimento em $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 3 horas e com uma camada de Al de $3 \mu\text{m}$, apresentado na Tabela 2.2.

2.4 Processos de *Gettering* por Fósforo

Um dos mecanismos mais comuns no processamento de células solares é o processo de *gettering* por fósforo. Sabe-se que a difusão de fósforo em condições de supersaturação produz *gettering*. Quando se difunde fósforo acima do valor de solubilidade sólida no Si, forma-se uma camada muito dopada, melhorando o tempo de vida dos portadores minoritários nesta lâmina. A solubilidade sólida é definida como sendo a quantidade máxima de impureza solúvel em Si para formação de uma fase cristalina homogênea.

Tabela 2.2 - Parâmetros característicos das células solares determinados em simulações com o programa computacional PC-1D, decorrente das variações no processo de difusão de Al, onde a concentração de superfície em átomos de Alumínio é 10^{16} cm^{-3} .

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Tempo de Vida por volume (μs)	Velocidade Recombinação em Superfície (cm/s)	Eficiência (%)
810	1	167	8	16,9
1050	1	75	2	17,9
1050	3	220	7	18,2
1050	3	193	2	18,6

Fonte: AURREKOETXEA, L. et al. Solid-State Electronics, 49, 2005, p. 53.

A região ativa de uma célula fotovoltaica de silício é todo o volume. Portanto, o *gettering* deve segregar as impurezas para as faces frontal ou posterior da lâmina, para uma possível extração. Por meio de um ataque superficial. Os mecanismos, mais aceitos, para explicar o *gettering* por fósforo são [18] [35]:

- O fenômeno de *gettering* está relacionado com as discordâncias que aparecem na camada fortemente dopada. Estas discordâncias atuam como “armadilhas” onde as impurezas são capturadas e, assim, podem ser extraídas.
- Outra idéia sugere que o fenômeno de *gettering* se produz devido a maior solubilidade das impurezas, na camada fortemente dopada com fósforo quando comparada com a solubilidade no silício, estabelecendo uma segregação.
- Uma terceira idéia é que os fenômenos de *gettering* devem-se ao aparecimento de precipitados do tipo Si-P, os quais seriam os responsáveis pelo fenômeno.

O *gettering* foi comprovado para fontes de fósforo sólido, líquido e gasoso, para processos de pré-deposição e também de redistribuição, para processos de fornos convencionais e de processos térmicos rápidos e para diferentes impurezas metálicas [31], [32], [36].

Esta técnica é amplamente usada na fabricação de dispositivos semicondutores, e há alguns pontos de concordância entre os inúmeros autores:

- A difusão de fósforo produz *gettering* a partir de uma determinada concentração de fósforo em superfície e temperatura de processamento, sendo que a concentração mínima em superfície é estimada em $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de átomos de fósforo [37].
- Existe uma temperatura ótima para *gettering*, maior para pré-deposição do que para a redistribuição que se situa em torno de 850 °C a 950 °C [32].
- Os auto-intersticiais injetados pela difusão de fósforo representam um papel relevante no *gettering* por fósforo, tanto para impurezas intersticiais [36] como para substitucionais [38], [39].
- O ouro e a platina, que são impurezas substitucionais se difundem por mecanismos de expulsão (kick-out). Neste caso o processo de *gettering* é reversível [36], [39], [40].
- Existe um efeito sinérgico entre o fósforo e o alumínio de forma que sua co-difusão pode extrair impurezas mais eficazmente do que os processos sucessivos separados [30], [40].

Os fenômenos de *gettering* de fósforo em silício monocristalino são distintos do multicristalino devido às diferenças na concentração de impurezas metálicas e aos defeitos, tais como, contorno de grão e discordâncias. As lâminas de silício multicristalino normalmente contêm impurezas metálicas como Cu, Ni, Fe na ordem de $10^{12} \text{ átomos/cm}^3$ a $10^{14} \text{ átomos/cm}^3$, ou seja, são sensíveis a altos níveis de contaminação [36]. A eficiência do *gettering* é maior no silício monocristalino do que no multicristalino, pois a quantidade de impurezas extraídas e a densidade de defeitos não são as mesmas [36]. A Tabela 2.3 mostra a degradação causada pelo processo de oxidação a 1000 °C, em lâminas de Si-FZ. Também, mostra que a

difusão de POCl_3 à $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, restaura parcialmente as propriedades elétricas no volume do material [36].

Muitos estudos feitos em Si-Cz mostram que o *gettering* por fósforo procede de forma diferente [42]. Em certas lâminas, a concentração de oxigênio é geralmente cerca de 10^{18} cm^{-3} (maior que a solubilidade limite) e durante os passos de recozimento, precipitados são formados no cristal, e especialmente em discordâncias. Quando as amostras de Si-Cz são submetidas a uma baixa difusão de fósforo em 850°C por 30 minutos, não são observados os aumentos correspondentes às amostras de Si-FZ. Uma alta dopagem de fósforo resulta numa grande quantidade de silício auto-intersticial (Si_i), no volume da lâmina [36], Neste caso, as discordâncias, criadas anteriormente pela difusão de fósforo, são eficientemente “sumidouros” para estes átomos Si_i . A alta densidade de átomos Si_i pode reduzir o precipitado de oxigênio neutralizado pela presença de discordâncias. Um caminho preventivo para uma lenta queda na formação de precipitados de oxigênio é aplicar uma difusão de fósforo preliminar, extraíndo as impurezas antes da criação de discordâncias [36].

Tabela 2.3 - Evolução do comprimento de difusão em lâminas FZ submetidas aos passos de oxidação e *gettering* por fósforo.

Amostra	Resistividade da lâmina		
	30 $\Omega\cdot\text{cm}$	1 $\Omega\cdot\text{cm}$	0,34 $\Omega\cdot\text{cm}$
	Concentração de átomos de fósforo		
	$4,5 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$	$5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$
L (μm) lâmina sem processo	300	300	750
L (μm) lâmina oxidada	70	155	100
L (μm) após Gett. P em 850°C por 30 min.	200	220	200

Fonte: PERICHAUD, I. Solar Energy Materials & Solar Cells, 72, 2002, 319p.

Da mesma forma, o Si-Cz é geralmente melhorado por processos de *gettering* por difusão de fósforo, conforme é demonstrado na Tabela 2.4 [36].

Na Figura 2.4, que apresenta o comprimento de difusão em função do tempo de difusão, observa-se que, o Si-mc, silício multicristalino, é fortemente melhorado pelo *gettering* por fósforo. Da mesma forma que no Si-Cz, o maior limitante deste

gettering extrínseco encontra-se na alta concentração de átomos Si_i, como mostra a Tabela 2.5 [36]. Se a concentração inicial de oxigênio intersticial (O_i) é mais alta que $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, na amostra, difusão de fósforo POCl₃ decresce o comprimento de difusão e a degradação é maior e o tempo é mais longo de difusão. Simultaneamente, a concentração de oxigênio intersticial decresce, indicando a precipitação do oxigênio. Ocorre uma competição entre o *gettering* intrínseco, por meio da precipitação do oxigênio e o *gettering* extrínseco, pela difusão da camada de fósforo. Segundo McHugo [43], precipitados de oxigênio são muito eficientes no que se refere ao *gettering* intrínseco e dificultam o retorno de metais para o volume da lâmina.

Tabela 2.4 - Evolução do comprimento de difusão, em lâminas Cz, submetidas aos passos de oxidação e *gettering* por fósforo.

Amostras	Comprimento de difusão (μm)
Lâmina sem processo	180
Dif. P, 850 °C por 30 min.	190
Gett. P, 900 °C por 4 h.	220
Oxidação em 1100 °C	165
Oxidação + Dif. P, 850 °C por 30 min.	185
Oxidação + Gett. P, 900 °C por 4h.	215

Fonte: PERICHAUD, I. Solar Energy Materials & Solar Cells, 72, 2002, 320p.

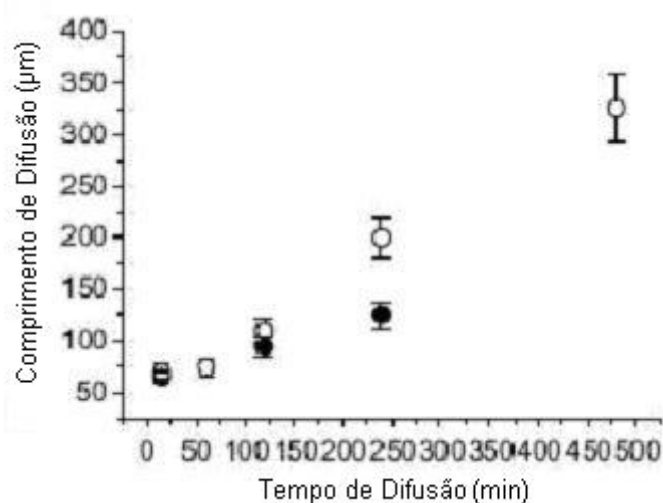


Figura 2.4 - Evolução do comprimento de difusão de portadores minoritários em função do tempo de difusão de P na temperatura de 850°C (●) e 900°C (○) em Si-Mc [36].

A eficiência do *gettering* por fósforo pode também ser limitada pela concentração de carbono. De fato, Mahfoud et al [44], trabalhando com silício multicristalino de diferentes fabricantes, mostraram que altas concentrações de carbono ($>10^{17} \text{ cm}^{-3}$) contidas no material reduzem fortemente o efeito do *gettering* por fósforo, alumínio e *cogettering* por alumínio e fósforo. Resultados similares foram constatados para Si-Cz grau solar e os autores sugerem que a interação entre carbono e ferro seja o responsável, pela reduzida eficácia dos mecanismos de *gettering*. Em resumo, altas concentrações de oxigênio, carbono e defeitos causam dificuldades na ação do *gettering*.

Tabela 2.5 - Concentração de oxigênio intersticial e comprimento de difusão antes e depois do *gettering* de fósforo em lâminas de silício multicristalino com diferentes concentrações de oxigênio intersticial.

Amostras	A	B
[O _i] Inicial (cm ⁻³)	10 ¹⁸	3x10 ¹⁶
L (μm) Inicial	62	100
Gettering por Fósforo 900 °C por 8h		
[O _i] (cm ⁻³)	6x10 ¹⁷	3x10 ¹⁶
L (μm)	30	350

Fonte: MAHFOUD, K. et al. Material Science and Engineering, 36, 1996, 63p.

2.5 Processo de Co-Gettering por Fósforo e Alumínio

O processo de *co-gettering* por fósforo e alumínio (P/Al) não pode ser considerado resumidamente com uma simples adição dos dois tratamentos. Uma sinergia dos efeitos foi demonstrada experimentalmente, por vários autores [44], [45]. Mahfoud et al. [31] reporta a co-difusão de fósforo e alumínio e o efeito do *gettering* em Si-mc de vários fabricantes. A Tabela 2.6, publicada por Schindler [46] compara evoluções de parâmetros fotovoltaicos antes e depois do *co-gettering* com os processos de *gettering* por alumínio e *gettering* por fósforo, separados. O objetivo do autor foi mostrar que o *co-gettering* é mais eficiente que os processos *gettering* por alumínio e *gettering* por fósforo, separados.

Os resultados de Hielsmair et al [47], reproduzidos na Tabela 2.7, mostram que o silício responde muito bem ao *co-gettering* por alumínio e fósforo, e quando submetidos aos processos de *gettering* por alumínio e *gettering* por fósforo separadamente o comprimento de difusão decresce.

Tabela 2.6 - Parâmetros da célula solar após *co-gettering* por P e Al e após separadamente *gettering* por P e *gettering* por Al.

Tipo de célula	Parâmetros	Cogettering Al/P	Consecutivas difusões de P+Al
Silício FZ	V_{oc} (mV)	608	606
	I_{sc} (mA/cm ²)	24,3	24,2
	FF	0,76	0,76
	η (%)	11,3	11,2
Silício Mc	V_{oc} (mV)	583	570
	I_{sc} (mA/cm ²)	22,6	21,2
	FF	0,77	0,76
	η (%)	10,2	9,5

Fonte: SCHINDLER, R.H. Solid State Phenomenon, 38, 1994, 343p.

Kvedes et al. [48] comenta que a capacidade do *gettering* por fósforo para metais substitucionais é baseada em três efeitos: (a) o efeito do nível de Fermi, (b) a formação de pares Ps^+Me^- e (c) a distribuição não equilibrada de auto-intersticiais. Para a combinação do *gettering* por fósforo e *gettering* por alumínio, o aumento do efeito de *gettering* é devido a supersaturação de auto-intersticiais (Si_i) no volume da lâmina.

2.6 Processo de *Gettering* por Boro

Na difusão de boro em silício, átomo auto-intersticial troca de lugar com um átomo do dopante substitucional, para formar um átomo de impureza intersticial. Este átomo migra por certa distância antes de se recombinar com uma vacância em um lugar substitucional.

O efeito do *gettering* por boro foi observado por Myers e colaboradores [50]. Os autores mostram que Fe, Co, Cu e Au em silício, são extraídas na forma de precipitados de borosilicatos (B-Si). Os precipitados de borosilicato são formados pela deposição superficial supersaturada de boro seguido 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. 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.

Tabela 2.7 - Comprimentos de difusão (L) em silício Cz submetidos ao *gettering* por alumínio, *gettering* por fósforo e *cogettering* por alumínio e fósforo.

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

Fonte: HIESLMAIR H. et al. Material Research Society Symposium Proceedings, 378, 1995, 327p.

A segregação de impurezas é o mecanismo de *gettering* por boro, 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. O boro praticamente não realiza *gettering* [34]. Apesar de ser muito usado na confecção de dispositivos semicondutores para formar a junção pn.

3 OTIMIZAÇÃO DAS REGIÕES N⁺ E P⁺ POR SIMULAÇÃO

3.1 Procedimentos

O objetivo desta dissertação é contribuir para o desenvolvimento de um processo para fabricação de células solares industriais eficientes em Si-Cz. Neste contexto foi otimizada a estrutura n⁺pp⁺, por meio da simulação de células solares com o programa computacional PC-1D. As regiões n⁺ e p⁺ foram otimizados para a metalização por deposição química sem eletrodos de alta qualidade e baixo custo, também denominada de *electroless*. Os metais empregados são: níquel e cobre ou níquel e prata, depositados simultaneamente, em ambas as faces. Para comparar os resultados deste processo de implementação das malhas metálicas, otimizaram-se células solares com metalização por evaporação. A metalização por evaporação em vácuo é realizada com titânio e prata ou titânio e cobre sobre a face n⁺, e alumínio e prata ou alumínio e cobre sobre a face p⁺.

Optou-se pela estrutura n⁺pp⁺, por ser típica para fabricação de células solares industriais. Para otimizar as regiões n⁺ e p⁺, foram realizados os seguintes procedimentos [51]:

- cálculo da resistência série total do emissor, a qual é composta por: resistência lateral do emissor (R₃); resistência de contato frontal (R₄); resistência do metal da malha (R₅) e resistência do metal do *busbar* (R₆), conforme ilustra a Figura 3.1,

- determinação da corrente de saturação do diodo no escuro, utilizando-se o programa de simulação de células solares, PC-1D, a fim de representar a área metalizada da célula solar e
- cálculo da velocidade de recombinação em superfície S para a região n^+ , segundo o modelo proposto por Cuevas e Russel [52].

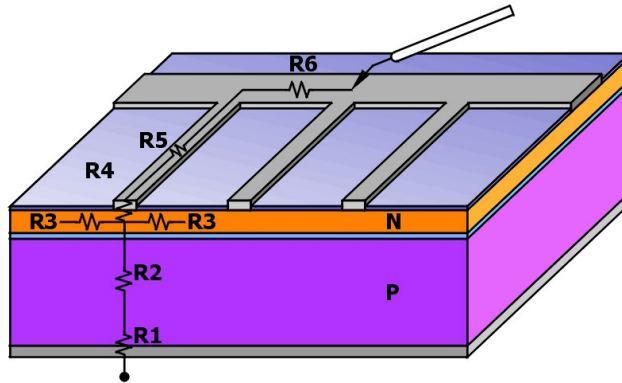


Figura 3.1 - Resistências série consideradas na otimização da região n^+ de uma célula solar: contato posterior (R_1), base (R_2), lateral do emissor (R_3), contato frontal (R_4), metal das trilhas (R_5) e metal do *busbar* (R_6).

Para determinar os valores da corrente elétrica relativa à área do dispositivo não iluminado, geralmente denominado de área metalizada, foram simuladas as respostas de um diodo com área equivalente, sem iluminação, utilizando o programa PC-1D. Este programa computacional simula células solares, resolvendo por métodos numéricos as equações em uma dimensão. Foi determinada a corrente do diodo para uma tensão de 0,6 V, próxima da tensão de circuito aberto e calculada a corrente de saturação através da equação do diodo:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (3.1)$$

onde I é a corrente de injeção que atravessa a junção, I_0 é a corrente de saturação e representa os portadores livres que podem fluir através da junção superando a barreira de potencial, q é a carga do elétron, V é a tensão, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e n é o fator de idealidade (geralmente entre 1 e 2).

Alguns parâmetros necessários para simular a célula solar dependem do substrato. Foi considerado silício monocristalino tipo p, crescido pela técnica Czochralski. Os valores utilizados foram: resistividade de base: 30 Ω .cm; espessura da lâmina: 300 μ m; tempo de vida dos portadores minoritários na base: 200 μ s; refletância frontal correspondente a uma camada de SiO₂ de 100 nm e área total de 4,00 cm², sendo, 3,87 cm² de área iluminada. Otimizou-se uma célula solar de pequena área, típica de laboratório. Os resultados serão similares para células de 100 cm².

Os parâmetros necessários para definir a malha metálica, na forma de pente, conforme a Figura 3.1, são: distância entre as trilhas coletoras (d), comprimento das trilhas (l), altura das trilhas (a), largura das trilhas (L), comprimento do *busbar* (l_B) e a largura do *busbar* (L_B). Foram usados valores típicos destes parâmetros [5], considerando uma célula solar com área total A = 4 cm², d = 0,062 cm; l = 1,98 cm; a = 0,002 cm; L = 0,0015 cm; l_B = 1,977 cm e L_B = 0,012 cm.

Simularam-se células solares com concentração de superfície (C_s) variando de 1x10¹⁹ cm⁻³ a 1x10²¹ cm⁻³ e profundidade de junção (x_j) de 0,1 μ m a 2,0 μ m. Foram utilizados perfis do tipo gaussiano, com base nos resultados da referência [5].

A resistência de folha, que corresponde à resistência à passagem da corrente no material semiconductor entre as trilhas metálicas, foi calculada com o programa PC-1D para os perfis estudados. O valor desta resistência é usado como parâmetro de entrada para o cálculo da resistência série total.

Para a região n⁺, as malhas formadas por deposição química são constituídas por Ni-Ag e Ni-Cu e as malhas metálicas para a otimização da metalização de alta qualidade e custo são formadas por Ti-Ag e Ti-Cu. Na região p⁺, a metalização por *electroless* é constituída pelos mesmos materiais que no caso da região n⁺, porém a metalização de alto custo é formada pela evaporação de Al-Ag e Al-Cu. Desta forma, foi possível comparar a influência do cobre e da prata na constituição da malha metálica.

A partir dos parâmetros definidos acima, foram simuladas células solares, determinando a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a corrente de curto-circuito (I_{sc}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η) de conversão de energia solar em elétrica.

Inicialmente, otimizou-se o emissor n^+ da estrutura n^+pp^+ , fixando as características da região p^+ e considerando uma malha metálica similar àquela da região n^+ . Para otimizar a região p^+ , utilizou-se o melhor resultado encontrado do emissor n^+ . Neste caso, simularam-se células p^+pn^+ , com o objetivo de otimizar a região p^+ , com a junção na face oposta de onde se dá a iluminação. Este procedimento foi repetido para re-otimizar a região n^+ e p^+ .

3.2 Resistência Série Total

Para determinar a resistência série total, é necessário calcular primeiramente a resistência lateral do emissor, a resistência de contato frontal e posterior, a resistência do metal da malha e a resistência do metal do *busbar*.

A resistência de contato é determinada conhecendo-se a resistividade de contato do material metálico. Na metalização por deposição química o contato é realizado com níquel, cuja resistividade é $3,25 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ [1], [3].

Para o titânio, a resistividade de contato é dada por [52]:

$$\rho_c = \exp\left\{a_0 + a_1 \ln(C_{SA}) + a_2 [\ln(C_{SA})]^2\right\} \quad (3.2)$$

onde, $C_{SA} = \frac{C_S}{10^{18}}$, $a_0 = -1,96197$, $a_1 = -3,41859$ e $a_2 = 0,187692$.

Sobre a região p^+ e metalização por evaporação, utiliza-se alumínio para estabelecer o contato. Neste caso, tem-se [53]:

$$\rho_c = \exp\left\{a_0 + a_1 \ln(C_{SA}) + a_2 [\ln(C_{SA})]^2 + a_3 [\ln(C_{SA})]^3 + a_4 [\ln(C_{SA})]^4\right\} \quad (3.3)$$

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

Para a face frontal, calculou-se a resistência de contato metal-semicondutor, através de [52], [6]:

$$R_4 = \frac{\rho_c}{l.L_T} \left[\coth\left(\frac{L}{L_T}\right) \right] \quad (3.4)$$

Onde o parâmetro L_T é o comprimento de transporte, dado por:

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}} \quad (3.5)$$

e R_{\square} é a resistência de folha. Para a face posterior é usada a mesma equação para o cálculo de R_1 . No entanto, cabe comentar que neste caso, o valor de R_1 contabilizou todas as resistências relativas a malha metálica da face posterior.

A resistência lateral do emissor foi determinada a partir da metodologia apresentada por Luque [8]:

$$R_3 = \frac{r_e}{(1-F)^2 A} \quad (3.6)$$

A resistência específica da região altamente dopada r_e e o fator de transparência F são dados por:

$$r_e = \frac{1}{12} R_{\square} L^2 \quad (3.7)$$

e

$$F = 1 - \frac{L}{d} \quad (3.8)$$

A resistência resultante da malha metálica foi determinada a partir do método desenvolvido por Luque [8]:

$$R_5 = \frac{r_m}{(1-F).A} \quad (3.9)$$

Neste caso, r_m é a resistência específica da trilha metálica, dada por:

$$r_m = \frac{1}{3} \frac{\rho_{\text{metal}}}{a} l^2 \quad (3.10)$$

onde ρ_{metal} é a resistividade do metal.

Goetzberger et al [7] apresentaram a seguinte equação para o cálculo da resistência devida ao *busbar*:

$$R_6 = \frac{1}{6} \frac{I_B}{a.L_B} \rho_{\text{metal}} \quad (3.11)$$

A resistência série total relativa a face frontal é a soma de R_3 , R_4 , R_5 e R_6 . Cabe observar que a resistência do material semiconductor (R_2) é determinada pelo programa computacional PC-1D.

3.3 Otimização do Emissor n^+

Conforme especificado anteriormente, para obter a primeira otimização do emissor n^+ , variaram-se os valores da concentração em superfície e da profundidade da junção. Consideraram-se as seguintes características típicas da região p^+ de campo retrodifusor (BSF), realizadas com dopantes líquidos depositados por *spin on* [13]: velocidade de recombinação em superfície $S = 1640$ cm/s, concentração em superfície $C_s = 1 \times 10^{20}$ cm^{-3} e profundidade da junção (x_j) de $0,3$ μm para a metalização por deposição química com cobre e $x_j = 0,4$ μm para os outros casos.

Os resultados da densidade de corrente de saturação J_0 são apresentados na Figura 3.2.

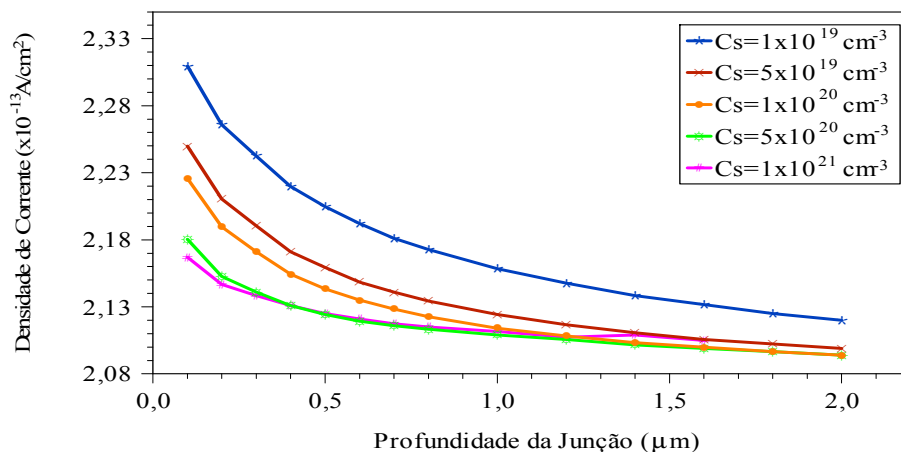


Figura 3.2 - Densidade de corrente de saturação em função da profundidade de junção (x_j) e da concentração de superfície (C_s).

Analisando a Figura 3.2, nota-se que uma maior dopagem implica em menor J_0 correspondente às regiões não iluminadas. Quanto menor o valor de J_0 , menor a influência negativa das áreas não iluminadas sobre a tensão de circuito aberto das células solares. Para os casos de menor dopagem, é necessário aprofundar a

junção pn, afastando-a da superfície altamente recombinante sob a malha de metalização.

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram os resultados finais para células com malha metálica formada por *electroless* e por evaporação, respectivamente.

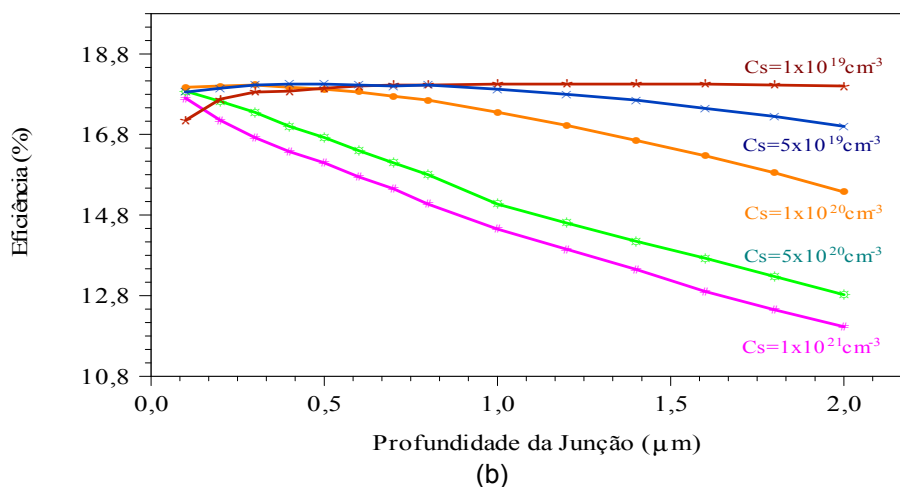
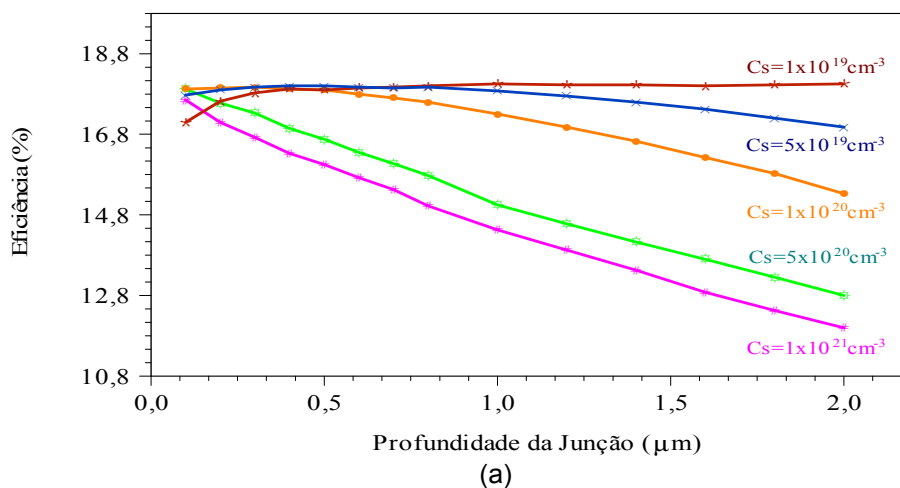


Figura 3.3 - Eficiência das células solares simuladas para otimizar o emissor n^+ com malha metálica formada por deposição química sem eletrodos de Ni-Cu e (b) Ni e Ag.

Comparando as Figuras 3.3 e 3.4, nota-se que os resultados são similares para ambos os tipos de metalização. Observa-se que para elevadas dopagens, aprofundar a junção somente degrada a performance da célula solar, principalmente pelo aumento da recombinação no volume da região altamente dopada. Por outro lado, os emissores com menor concentração em superfície apresentam melhor eficiência devida, em maior parte, à redução na recombinação na região altamente dopada.

Analisando os resultados, conclui-se que o emissor n^+ deve apresentar as seguintes características:

a) Malha por deposição química (*electroless*):

- Ni-Cu ou Ni-Ag: $C_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 1,0\text{-}1,6 \text{ }\mu\text{m}$, $R = 148\text{-}92 \text{ }\Omega/\text{cm}$ $\Rightarrow \eta = 18,4 \text{ \%}$.

b) Metalização por evaporação:

- Ti-Cu: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,3\text{-}0,4 \text{ }\mu\text{m}$, $R = 170\text{-}128 \text{ }\Omega/\text{cm}$ $\Rightarrow \eta = 18,5 \text{ \%}$

- Ti-Ag: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,3\text{-}0,6 \text{ }\mu\text{m}$, $R = 170\text{-}85 \text{ }\Omega/\text{cm}$ $\Rightarrow \eta = 18,5 \text{ \%}$

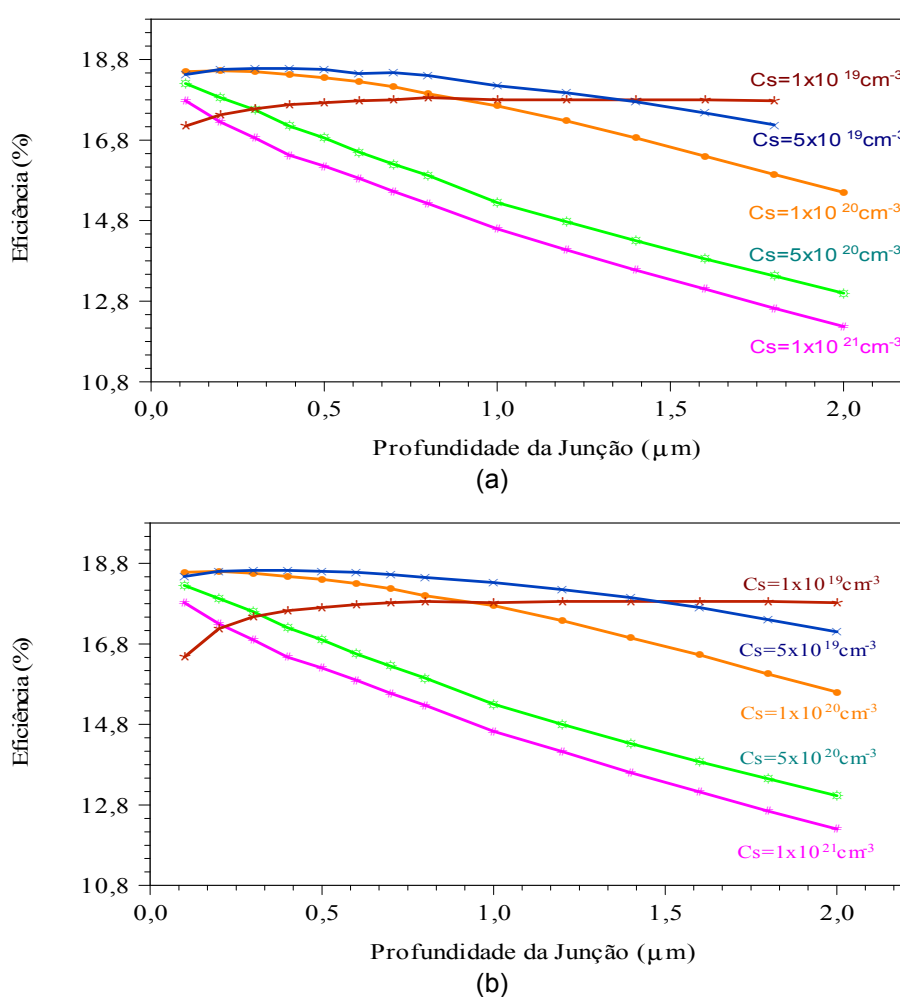


Figura 3.4 - Eficiência das células solares simuladas em função da profundidade da junção x_j e concentração de dopantes em superfície C_s , utilizados para otimizar o emissor n^+ com malha metálica obtida por evaporação de (a) Ti e Cu e (b) Ti e Ag.

Comparando os resultados, nota-se que para a metalização por deposição química a junção é mais profunda. Também se constata que uma malha metálica com metais de menor custo, com uma resistividade ligeiramente maior ($1,67 \times 10^{-6}$

$\Omega \cdot \text{cm}$ para o cobre e $1,47 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ para a prata, a 25°C), permite a obtenção de células de elevada eficiência. Deste modo, banhos eletrolíticos ou de deposição química (*electroless*) de cobre podem ser uma boa alternativa para a metalização de células solares.

Também é importante comentar que as variações em torno do máximo de eficiência não são abruptas, permitindo variações de até $0,3 \mu\text{m}$ na profundidade de junção, para o emissor dopado com fósforo, isto é, tipo n^+ .

3.4 Otimização da Região p^+

Para otimizar a região p^+ , a velocidade de recombinação em superfície foi considerada igual a 1640 cm/s [8] para as áreas passivadas com óxido de silício e $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ para aquelas sob metal.

As características da região n^+ de campo retrodifusor foram selecionadas a partir dos resultados da otimização do emissor n^+ . Para a malha metálica baseada na evaporação, considerou-se que a região posterior n^+ apresenta as seguintes características: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,3 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 170 \Omega/\square$, para a determinação da resistência de contato posterior R_1 . No entanto, se a malha metálica for formada por deposição química, as características deste emissor são: $C_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 1,2 \mu\text{m}$, $R_{\square} = 123 \Omega/\square$.

A partir da análise das Figuras 3.5 e 3.6 constatou-se que os parâmetros ótimos para as regiões p^+ de células solares são:

a) Metalização por deposição química:

- Ni-Cu: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,5-0,7 \mu\text{m}$, $R = 159-114 \Omega/$ $\Rightarrow \eta = 17,8 \%$
- Ni-Ag: $C_s = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,5-0,7 \mu\text{m}$, $R = 159-114 \Omega/$ $\Rightarrow \eta = 17,8 \%$

b) Metalização por evaporação:

- Al-Cu: $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,2-0,3 \mu\text{m}$, $R = 235-157 \Omega/$ $\Rightarrow \eta = 18,1 \%$
- Al-Ag: $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,3 \mu\text{m}$, $R = 157 \Omega/$ $\Rightarrow \eta = 18,1 \%$

Os resultados principais das células solares simuladas são apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6, para as malhas metálicas depositadas por deposição de Ni-Cu e evaporação de Al-Ag, respectivamente.

Nota-se que o comportamento das curvas é similar ao observado para as regiões n^+ , os valores de eficiência são menores que os obtidos para as células iluminadas pelas regiões n^+ . As eficiências são menores devido à simulação ter sido realizada na estrutura p^+pn^+ , com iluminação na face p^+ , isto é, no lado oposto a junção. Ainda observa-se que a eficiência das células solares otimizadas são similares para a malha metálica formada por Ag e por Cu, para ambos os tipos de metalização.

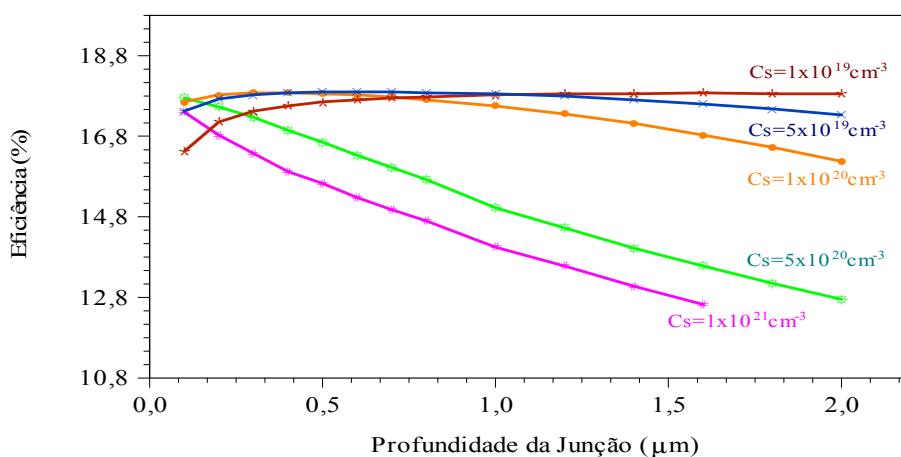


Figura 3.5 - Resultados do processo de otimização da região p^+ de células solares com malha metálica produzida por deposição química de Ni-Cu.

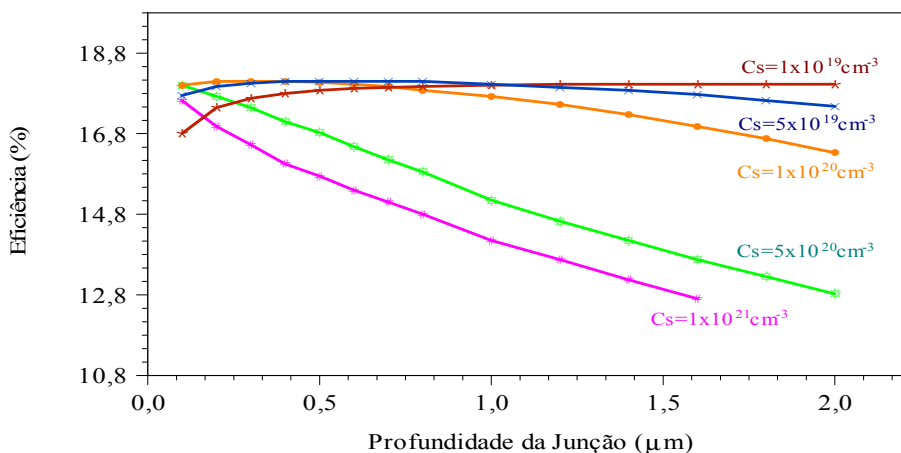


Figura 3.6 - Resultados do processo de otimização da região p^+ de células solares com malha metálica obtida por evaporação de Al-Ag.

3.5 Resultados da Otimização

Para determinar as melhores células solares, a região n^+ foi novamente otimizada. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 para a metalização por deposição química e evaporação, respectivamente.

A partir da análise dos resultados concluiu-se que a influência na performance da célula solar do material que constitui a malha metálica é muito pequena. Portanto, para a metalização por electroless se utilizará Cu e para a metalização por evaporação Ag. O processo de evaporação é caro, neste caso, o maior custo da Ag em relação ao cobre é insignificante.

Pode-se concluir, portanto, que a desempenho da célula solar é similar para ambos os tipos de metalização e, em consequência, o custo da metalização pode ser reduzido por processos de *electroless*. Porém, cabe destacar que estes resultados são teóricos e somente uma análise experimental poderá definir qual é o melhor processo de metalização, pois a deposição química apresenta inconvenientes de reprodutibilidade.

Para comparar a influência da metalização na resposta das células solares simularam-se as características elétricas com os parâmetros destacados nas Tabelas 3.1 e 3.2. Os resultados são apresentados na Tabela 3.3. Quando comparados com resultados experimentais [6] revelam células solares com elevados valores de densidade corrente elétrica e tensão de circuito aberto, porém valores de fator de forma baixos.

Tabela 3.1 - Valores da concentração em superfície (C_s), profundidade da junção (x_j), resistência de folha (R_s) e eficiência (η) para as regiões n^+ e p^+ e metalização por deposição química.

Região	Malha	$C_s(\text{cm}^{-3})$	$x_j(\mu\text{m})$	$R (\Omega/)$	$\eta(\%)$
n^+	Ni-Cu	$1,0 \times 10^{19}$	1,0 a 1,6	148 a 92	18,4
	Ni-Ag				
p^+	Ni-Cu	$5,0 \times 10^{19}$	0,5 a 0,7	159 a 114	
	Ni-Ag				

Sabe-se que o tempo de vida dos portadores minoritários é um parâmetro importante no desempenho da célula solar. Portanto, para verificar a influência deste parâmetro nos resultados das simulações, o procedimento foi repetido para substratos de silício tipo p com tempo de vida dos portadores minoritários de 50 μ s.

As simulações foram aplicadas para células com malha metálica produzida por evaporação de Ti e Ag e deposição química de Ni e Cu. Na Figura 3.7 apresenta-se a eficiência das células solares simuladas em função da profundidade da junção e da concentração em superfície.

Tabela 3.2 - Valores da concentração em superfície (C_s), profundidade da junção (x_j), resistência de folha (R_{\square}) e eficiência (η) para as regiões n^+ e p^+ e metalização por evaporação.

Região	Malha	$C_s(\text{cm}^{-3})$	$x_j(\mu\text{m})$	R (Ω/ \square)	$\eta(\%)$
n^+	Ti-Cu	$5,0 \times 10^{19}$	0,3 a 0,4	170 a 128	18,5
	Ti-Ag		0,3 a 0,6	170 a 85	
p^+	Al-Cu	$1,0 \times 10^{20}$	0,2 a 0,3	235 a 157	
	Al-Ag		0,3	157	

Tabela 3.3 - Características elétricas das células solares simuladas, fator de forma (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência para ambos processos de metalização.

Metalização	FF	J_{sc} (mA/cm^2)	$V_{oc}(V)$	$\eta(\%)$
Evaporação	0,721	40,42	0,641	18,5
Electroless	0,706	40,40	0,646	18,4

A partir desta figura, nota-se que o comportamento das curvas é similar àqueles apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4. No entanto, o valor da eficiência reduz-se a 16,5 % e 16,8 %, para a metalização por deposição química e evaporação, respectivamente.

Em resumo, a partir da análise das simulações de células solares em silício tipo p, estabeleceu-se que o intervalo da resistência de folha do emissor n^+ é 128 Ω/ \square a 148 Ω/ \square , o qual engloba os valores ótimos para dois tipos de metalização. Da mesma forma, para a região p^+ um valor da ordem de 157 Ω/ \square enquadra-se para

ambos os tipos de metalizações. A resistência de folha do emissor n^+ pode variar de $85 \Omega/$ a $170 \Omega/$ e para a região p^+ o intervalo deste parâmetro é de $114 \Omega/$ a $235 \Omega/$. Também se verificou que menores valores do tempo de vida dos portadores minoritários, ao final do processo, diminuem a eficiência dos dispositivos, porém não alteram os resultados da otimização.

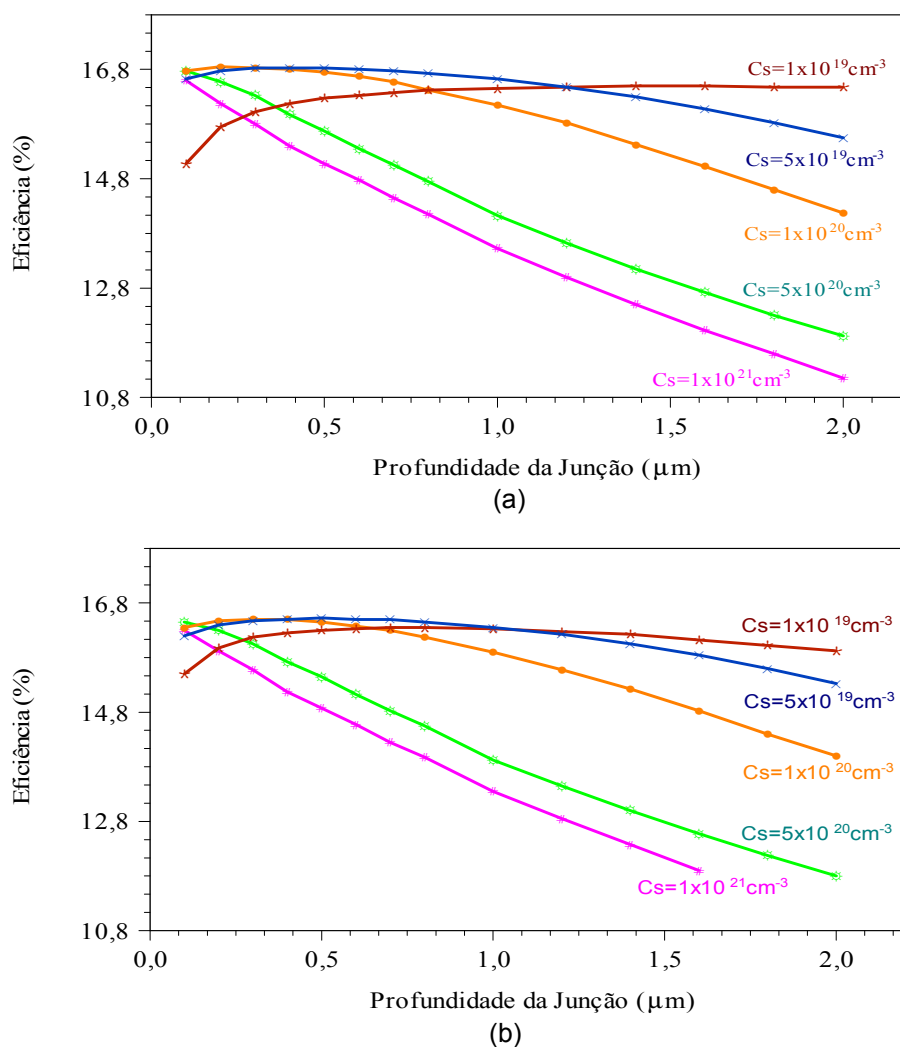


Figura 3.7 - Resultados do processo de otimização da região n^+ de células solares com tempo de vida dos portadores minoritários de $50 \mu\text{s}$ e malha metálica produzida por (a) evaporação de Ti e Ag e (b) deposição química de Ni e Cu.

4 IMPLEMENTAÇÃO DOS PROCESSOS DE DIFUSÃO E GETTERING EM FORNO CONVENCIONAL

4.1 Introdução

As células solares de alta eficiência e baixo custo podem ser obtidas necessário otimizando-se o processo de difusão de fósforo. Se este processo é realizado em uma dada temperatura e tempo pode realizar o fenômeno denominado de *gettering*. Nesta etapa, o objetivo é elevar o tempo de vida dos portadores minoritários e otimizar a região n^+ para obter os valores da resistência de folha e da profundidade de junção propostos nas simulações realizadas. Verificou-se que é possível obter células solares com valores de eficiência próximos de 18 %. Para o tempo de vida dos portadores minoritários de 200 μs e a resistência de folha no intervalo de 85 Ω/\square a 170 Ω/\square .

A tecnologia empregada resume-se em depositar o dopante líquido, por centrifugação (*spin-on*) e difundir o mesmo nas lâminas de Si-Cz em forno convencional utilizando nitrogênio e oxigênio simultaneamente.

Juvonen e seus colaboradores [15] obtiveram eficiências de 16,4 % realizando difusões em fornos convencionais e emissores seletivos, utilizando como fonte, uma solução de fósforo depositada por *spin-on*, em silício Cz. Cousins et al [14] apresentaram uma técnica para obter emissores seletivos com dopante líquido de

fósforo depositado por *spin-on* em um único processo a alta temperatura. Constataram que esta técnica de difusão mantém elevado o tempo de vida dos portadores minoritários.

4.2 Procedimentos

As lâminas, antes de serem processadas, passaram por um ataque planar em CP4 (baseado em ácido fluorídrico, acético e nítrico), a fim de retirar os primeiros micrometros danificados no processo de corte e contaminados com impurezas metálicas. A contaminação degrada a superfície e o volume do material semiconductor, em processos térmicos à alta temperatura, pela introdução de centros de recombinação. Consequentemente, o tempo de vida dos portadores minoritários é reduzido. O tempo de vida dos portadores minoritários, antes do ataque em CP4, é aproximadamente 20 μs , e após esse ataque químico passam a valores que variam entre 38 μs e 73 μs .

As amostras são texturadas após o CP4. O processo de texturação reduz a reflexão da superfície do silício monocristalino para valores inferiores a 12 %. Após a texturação do silício monocristalino com orientação $\langle 100 \rangle$, os planos (111) ficam expostos, com a formação de micro-pirâmides. O processo anisotrópico é realizado na temperatura de 80 °C a 90 °C, usando uma concentração de 2 % a 5 % em massa de KOH com adição de álcool isopropílico. Neste processo, o resultado é a distribuição randômica de micro-pirâmides de tamanhos diferentes. Os parâmetros importantes são: adequada preparação da superfície, controle da temperatura, porcentagem dos reagentes misturados e a concentração adequada do álcool isopropílico [54]. A otimização destes parâmetros resulta num perfeito processo de nucleação das pirâmides, isto é, pirâmides com altura entre 3 μm a 5 μm , distribuídas por toda a superfície [55].

Antes das limpezas que antecedem o processo de difusão, realiza-se a medida de tempo de vida inicial dos portadores minoritários (τ). Este parâmetro fornece o grau de degradação do material introduzido pelo processamento bem como a recuperação ou melhora introduzida por mecanismos de *gettering*. Assim, a sua medida é condição essencial no desenvolvimento de processos de fabricação de

dispositivos semicondutores que necessitam elevada qualidade do substrato ao final do processamento.

Existem várias técnicas para a medição do tempo de vida [56], mas a que se destaca por sua praticidade e sensibilidade é a do decaimento da fotocondutividade, *photoconductivity decay*, PCD [56], [57], [58]. Esta técnica apresenta as vantagens de não necessitar contatos para realização das medidas. Isto é, podem-se medir lâminas processadas sem a necessidade de fabricar um dispositivo. Além disso, o tempo de vida dos portadores minoritários pode ser obtido diretamente da leitura da curva exponencial de queda de tensão associada ao decaimento da condutividade. Para reduzir os efeitos de recombinação em superfície, as amostras são imersas em HF (49 %) [17]. Desta forma, obtém-se o tempo de vida de portadores minoritários relativos ao volume.

O equipamento utilizado em todas as medições foi o WCT100 da *Sinton Consulting*. As medições são realizadas da seguinte forma: coloca-se a lâmina cujo tempo de vida dos portadores minoritários se deseja medir sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de rádio-freqüência (RF). Então, se ilumina a lâmina com luz pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semicondutor, que gera uma voltagem medida em um osciloscópio. Ao retirar a luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que recombinam na amostra [59].

Na literatura técnica existe um grande consenso: a limpeza é muito importante para o desempenho da célula solar. As células de alta eficiência requerem baixos níveis de contaminação metálica na superfície, antes dos processos térmicos a alta temperatura. A limpeza padrão utilizada foi a RCA, proposta por Kern [60] nos anos 70 e largamente difundida nos últimos trinta e cinco anos na indústria de dispositivos semicondutores. Esta limpeza consiste na imersão das lâminas em peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônia e água (1:1:5), chamada de RCA1, a 80 °C, removendo contaminantes orgânicos dissolvidos pela ação do hidróxido de amônia e pela ação oxidante do peróxido de hidrogênio em alto pH. O hidróxido de amônia é também um forte agente complexante para alguns metais do grupo 1 e 2, tais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd. Depois de uma lavagem com água deionizada, as lâminas são colocadas em uma solução de peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico e água

deionizada (1:1:5) a 80 °C . Esta solução, a RCA2, é usada para remover outros contaminantes metálicos, tais como Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na, K. O HCl em solução, reage com contaminantes, formando sais metálicos complexados ou dissolvidos. Por último, ataca-se o óxido formado devido a ação da H₂O₂ com uma solução de HF diluído (HF 1,2%) e depois de uma lavagem em água deionizada, as lâminas estão prontas para a deposição do filme dopante e posterior difusão no forno convencional.

A deposição do filme dopante é realizada por uma técnica denominada de *spin-on* ou centrifugação. O dopante líquido, fonte de fósforo, composto por P₂O₅ e SiO₂ dissolvido em solvente orgânico, é gotejado no centro da lâmina. Rapidamente a lâmina é colocada em rotação de 3000 rpm durante 20 s e o dopante espalha-se uniformemente na superfície da lâmina. O solvente é evaporado na estufa na temperatura de 200 °C por 20 min. O equipamento usado é chamado de *Spinner*, ilustrado na Figura 4.1. O dopante líquido é o *Phosphorus Film P509*, fornecido pela *Filmtronics*, com teor de fósforo de 15 % em massa e 5 % em massa de óxido de silício. A concentração de fósforo em solução é de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [61]. Devido à alta concentração do dopante na superfície, obtêm-se emissores com baixa resistência de folha, em curto espaço de tempo e moderadas temperaturas [62].



Figura 4.1 - *Spinner* utilizado para a deposição do dopante Phosphorus Film P509, fornecido pela Filmtronics.

4.3 Otimização do Emissor n⁺ e dos Processos de Gettering

O emissor n⁺ foi implementado no forno de difusão convencional, marca Bruce, ilustrado na Figura 4.2. Foram processadas amostras de 2 cm por 2 cm de Si-Cz,

tipo p, resistividade de base entre $9 \Omega\cdot\text{cm}$ e $14 \Omega\cdot\text{cm}$. Analisou-se a influência da temperatura de difusão entre $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentando a temperatura a cada $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada temperatura, processaram-se conjuntos de amostras com tempo de difusão de 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos. Ao todo foram implementados quinze processos diferentes, com dez amostras cada. Os processos foram realizados em ambiente com N_2 5.0 (99,999 %) e O_2 4.0 (99,99 %).

Cada amostra foi caracterizada por meio da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e da resistência de folha. A partir das medidas, foram calculados os valores médios e o desvio padrão com o objetivo de caracterizar o processo de difusão. A resistência de folha foi medida após a retirada dos silicatos e o tempo de vida dos portadores minoritários, após o ataque químico em CP4 para a eliminação da junção pn e com a amostra imersa em HF 48%.

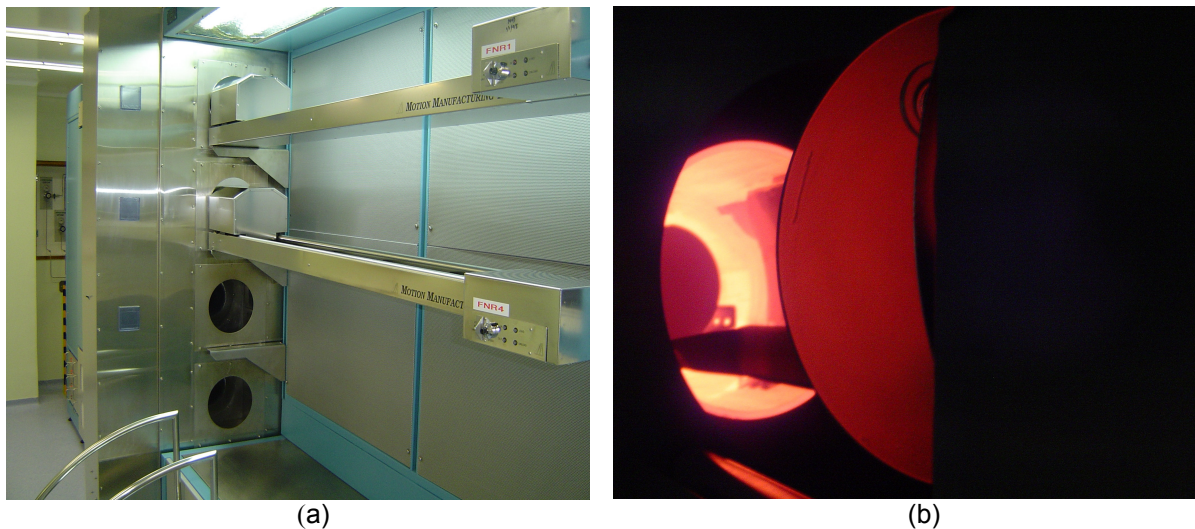


Figura 4.2 - Detalhe do forno de difusão marca Bruce: (a) vista lateral e a (b) extração das lâminas da câmara de quartzo.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados encontrados para a resistência de folha e os valores da profundidade de junção simulados, considerando um perfil de função erro, para uma concentração de fósforo em superfície (C_{sp}) de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; a C_{sp} foi sugerida por Peter e seus colaboradores [62]. Constata-se que, com exceção da difusão a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, os valores da resistência de folha variam de $50 \Omega/$ a $150 \Omega/$. Estes valores são próximos aos resultados das simulações, para a obtenção de células eficientes. Também se observa que a profundidade de junção máxima é na ordem de $0,5 \mu\text{m}$.

Na Figura 4.3, ilustra-se a dependência da resistência de folha com a temperatura de difusão e o tempo. Conforme esperado, para cada temperatura, nota-se a tendência de diminuição da resistência de folha com o aumento do tempo. Também se confirma que a influência do tempo é pequena, predominando a influência da temperatura no valor da resistência de folha.

Tabela 4.1 - Análise da resistência de folha medida e profundidade de junção simulada para as temperaturas e tempos determinados nos processos de difusão em fornos convencionais.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resistência Folha (Ω/\square)	Profundidade de Junção (μm)
700	5	150 ± 20	0,07
	10	130 ± 30	0,08
	15	130 ± 30	0,08
750	5	100 ± 20	0,10
	10	100 ± 10	0,11
	15	90 ± 10	0,11
800	5	90 ± 20	0,11
	10	80 ± 10	0,13
	15	80 ± 5	0,13
850	5	60 ± 10	0,17
	10	50 ± 10	0,19
	15	50 ± 10	0,21
900	5	26 ± 7	0,40
	10	22 ± 7	0,46
	15	20 ± 6	0,51

Outro parâmetro de grande influência na performance da célula solar é o tempo de vida dos portadores minoritários. É necessário obter a temperatura e o tempo de difusão que resulta em uma resistência de folha no intervalo otimizado no capítulo anterior, porém com o maior aumento do tempo de vida dos portadores. Cabe destacar que o tempo de vida médio inicial dos portadores minoritários das lâminas de silício é $60 \mu\text{s}$, após ataque com CP4, conforme mostra a Tabela 4.2. Neste caso, este parâmetro definirá o melhor processo.

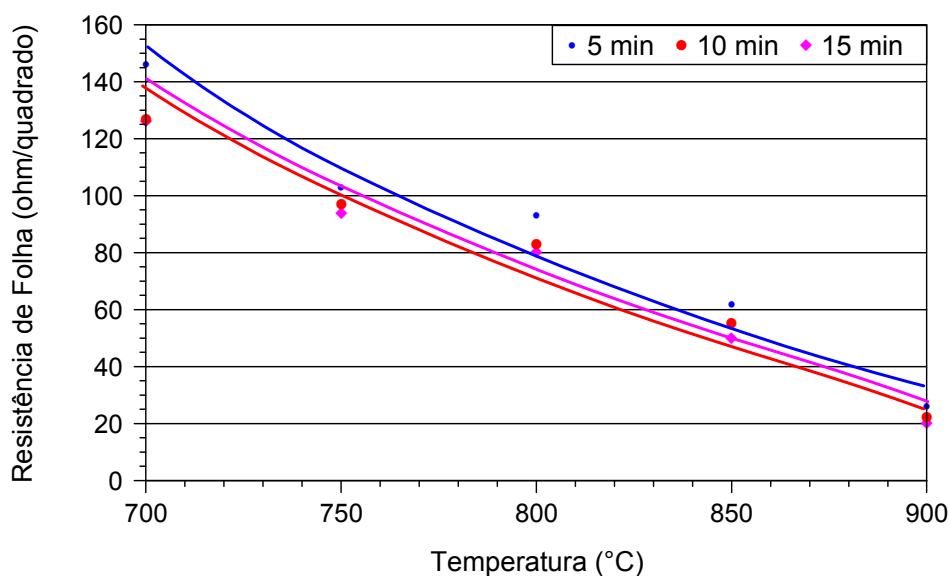


Figura 4.3 - Influência do tempo e da temperatura na difusão de fósforo em função da resistência de folha.

Tabela 4.2 - Tempo de vida dos portadores minoritários antes (τ_0) e após a difusão de fósforo (τ) no forno de difusão convencional e o maior valor para cada processo.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	τ_0 (μs)	τ (μs)	τ (μs) (Maior Valor)
700	5	66 ± 5	200 ± 30	243
	10	63 ± 4	220 ± 40	300
	15	60 ± 10	210 ± 30	247
750	5	70 ± 10	170 ± 40	275
	10	69 ± 7	200 ± 60	340
	15	70 ± 10	210 ± 50	290
800	5	64 ± 5	280 ± 60	370
	10	60 ± 10	290 ± 40	330
	15	60 ± 10	310 ± 50	381
850	5	64 ± 8	260 ± 40	350
	10	67 ± 6	220 ± 20	255
	15	67 ± 6	200 ± 30	266
900	5	40 ± 10	260 ± 40	275
	10	43 ± 9	260 ± 70	360
	15	38 ± 8	260 ± 60	323

Verifica-se que, para todos os processos, o tempo de vida aumenta significativamente, indicando que a difusão em fornos convencionais de dopantes líquidos é eficiente no que refere ao *gettering*. No entanto, como mostra a Tabela 4.2 e Figura 4.4, os melhores resultados ocorrem para a temperatura de 800 °C, com valor médio da ordem de 300 μs . Na Tabela 4.2, também se observa que o maior valor do tempo de vida dos portadores minoritários, da ordem de 381 μs , ocorreu

para esta temperatura. Cabe comentar que o comportamento dos processos de *gettering* depende do tipo de impureza no substrato e, conseqüentemente, os resultados apresentados na literatura são bastante variáveis. Por outro lado, não é possível identificar uma dependência deste parâmetro em função do tempo de difusão.

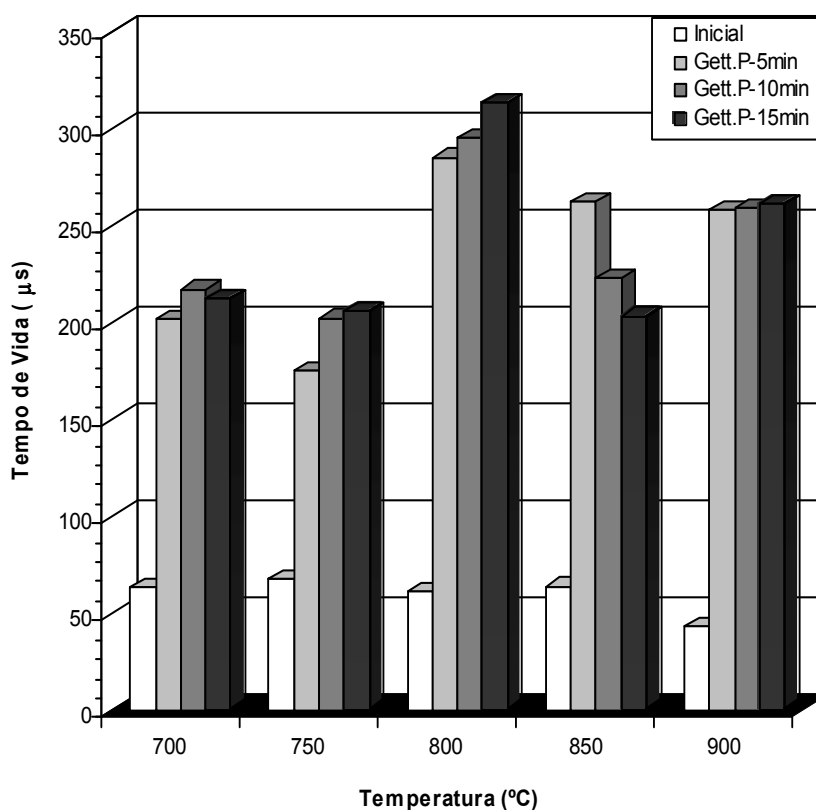


Figura 4.4 - Tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de Si-Cz, tipo P, após difusão de fósforo por diferentes tecnologias.

Na Figura 4.5 apresenta-se uma comparação entre diferentes tecnologias para obtenção de *gettering* por fósforo, em Si-Cz, tipo p. As tecnologias apresentadas são: deposição de dopante por *spin-on* e difusão em forno convencional, apresentada neste trabalho, deposição de dopante por *spin-on* e difusão em forno RTP [63] e deposição de dopantes utilizando fluxo de gases, $\text{POCl}_3 + \text{N}_2$, em forno convencional [64]. Quando se compara o valor final do tempo de vida para as três tecnologias, nota-se que a difusão em forno RTP apresenta o maior valor. Porém, as amostras possuíam um tempo de vida inicial elevado. Caballero e colaboradores [64] em seus trabalhos obtiveram *gettering* por P em lâminas Cz, tipo p, utilizando POCl_3

em forno convencional a 875 °C durante 40 minutos. Seus resultados demonstram um aumento de 217 μs na medida do tempo de vida dos portadores minoritários, valores similares aos valores de Tabela 4.2. Cecchini [63] constatou *gettering* por P em silício Cz, tipo p, formando o emissor pela centrifugação do dopante *Phosphorus Film P509* com difusão em fornos RTP na temperatura de 900°C durante 2 min. O tempo de vida dos portadores minoritários aumentou de 188 μs para 332 μs .

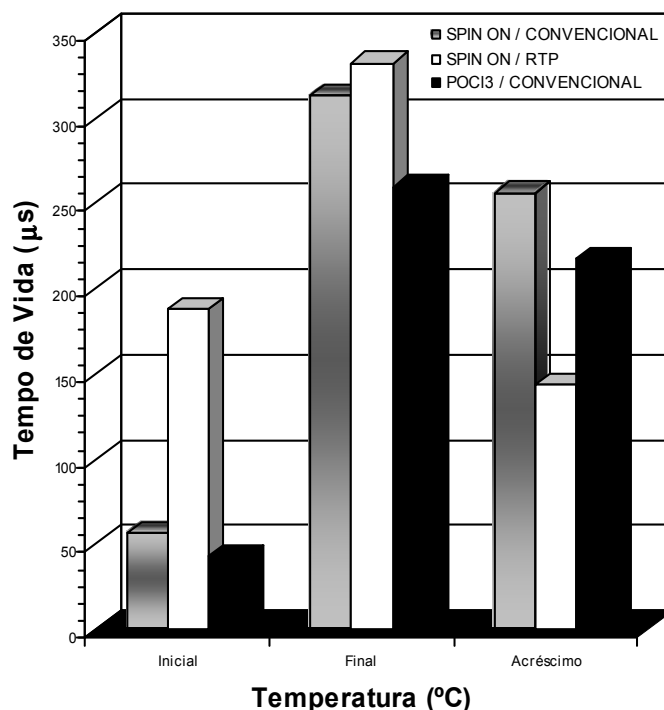


Figura 4.5 – Processo de *gettering* por fósforo para diferentes tecnologias: (1) Spin-on/forno convencional, realizado neste trabalho; (2) Spin-on/RTP [63] e (3) POCl₃/Convencional [64].

Em resumo, para o processamento de células solares, a difusão para a formação da junção pn será implementada a 800 °C, por um tempo de 15 minutos. Esperam-se valores do tempo de vida dos portadores minoritários e da resistência de folha da ordem de 300 μs e a 80 $\Omega/$, respectivamente. Ressalta-se que os procedimentos de *gettering* obtidos por esta tecnologia são similares aos alcançados pela difusão com o dopante POCl₃, com um aumento neste parâmetro de 400%.

Simulações realizadas com o programa computacional PC-1D demonstram que é possível obter células solares de 18,4%, para dispositivos com passivação, metalização e filme anti-reflexo de alta qualidade.

4.4 Simulações de Células Solares com Parâmetros Experimentais

Para determinar os limites de eficiência alcançados pela tecnologia desenvolvida, foram simuladas células solares com tempo de vida dos portadores minoritários variando de 100 μs a 400 μs , para dois valores de resistência de folha, ou seja, 80 Ω/\square e 145 Ω/\square .

Para estimar os valores da concentração em superfície que seriam empregados na simulação, foi necessário calcular a solubilidade sólida do fósforo em silício. A solubilidade sólida do fósforo em Si (C_p) é a quantidade máxima de átomos de P solúveis em Si na temperatura determinada. Nas condições clássicas de difusão, no intervalo de 750 °C a 1050 °C, a C_p pode ser descrita pela seguinte equação [112]:

$$C_p = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{22} \times \exp\left(-\frac{(0,4 \pm 0,01)\text{eV}}{kT}\right) \quad (4.1)$$

onde k é constante de Boltzmann, $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K e T é temperatura de difusão em Kelvin. A unidade do C_p é dada em cm^{-3} .

Foram calculados os valores da solubilidade sólida do fósforo no silício (C_p) para as temperaturas usadas neste trabalho e os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Solubilidade sólida do P no Si em função das temperaturas de difusão.

T [°C]	750	800	850	900
C_p [cm^{-3}]	$1,91 \times 10^{20}$	$2,37 \times 10^{20}$	$2,9 \times 10^{20}$	$3,3 \times 10^{20}$

Os limites de concentração baseados nos resultados acima ficam entre $1,9 \times 10^{20}$ cm^{-3} e $3,3 \times 10^{20}$ cm^{-3} . Para realizar as simulações ampliou-se o intervalo e assumiram-se os limites de 1×10^{20} cm^{-3} e 5×10^{20} cm^{-3} . A técnica de metalização,

considerada é o *electroless* de níquel, cobre e prata. Os resultados das simulações são apresentados na Tabela 4.4.

As simulações demonstram que os limites da eficiência de células solares variam entre 17% e 19% em Si-Cz, tipo p, para a tecnologia desenvolvida.

Tabela 4.4 - Limites da eficiência de células solares simuladas em função da concentração em superfície, resistência de folha e tempo de vida dos portadores minoritários.

Parâmetros		Tempo de Vida (μs)			
Cs (cm^{-3})	R ($\Omega/$)	100	200	300	400
1×10^{20}	80	17,4%	18,3%	18,8%	19,1%
1×10^{20}	145	17,4%	18,0%	18,3%	18,6%
5×10^{20}	80	17,3%	18,0%	18,4%	18,6%
5×10^{20}	145	17,3%	18,0%	18,5%	18,7%

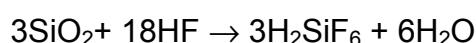
4.5 Processo de Decapagem Química da Região n^+

As difusões com elevadas quantidades de fósforo são responsáveis por mecanismo de gettering eficazes. Entretanto são obtidos baixos valores de resistência de folha.

Para obter um emissor com uma resistência de folha adequada, pode-se realizar uma decapagem química até a resistência de folha desejada, além de proporcionar a retirada dos primeiros micrometros da superfície degradados durante o processo.

A solução usada foi proposta por Sana et al. [65]. Consiste de ácido nítrico, fluorídrico e água deionizada, na proporção de 1000:1:100, que produz um ataque lento. Segundo Demesmaeker [66], com uma solução de 99% de ácido nítrico (65%) e 1% de ácido fluorídrico (49%), obtêm-se taxas de aproximadamente 0,25 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 19°C e a resistência de folha do emissor n^+ se eleva de 22 $\Omega/$ a 150 $\Omega/$ em menos de 2 minutos de ataque.

O mecanismo de ataque químico pode ser descrito pelas seguintes reações:



O ácido nítrico oxida a superfície do silício e o ácido fluorídrico ataca este óxido. Desta forma decapa-se a superfície do emissor.

A Figura 4.6 mostra o resultado da decapagem realizada por Moehlecke [67], onde a resistência de folha (R) é expressa em função da espessura decapada. Neste caso foi considerando uma difusão a 875 °C com redistribuição de 1h, usando o modelo de difusão de fósforo de Tsai [68] e a redistribuição foi simulada com o programa TSUPREM 4 (Two-dimensional semiconductor process simulation). Deve-se observar que os primeiros micrometros extraídos, não provocaram grandes aumentos na resistência de folha, mas a partir de 0,14 μm , aproximadamente 70 Ω/\square , a resistência de folha aumenta consideravelmente.

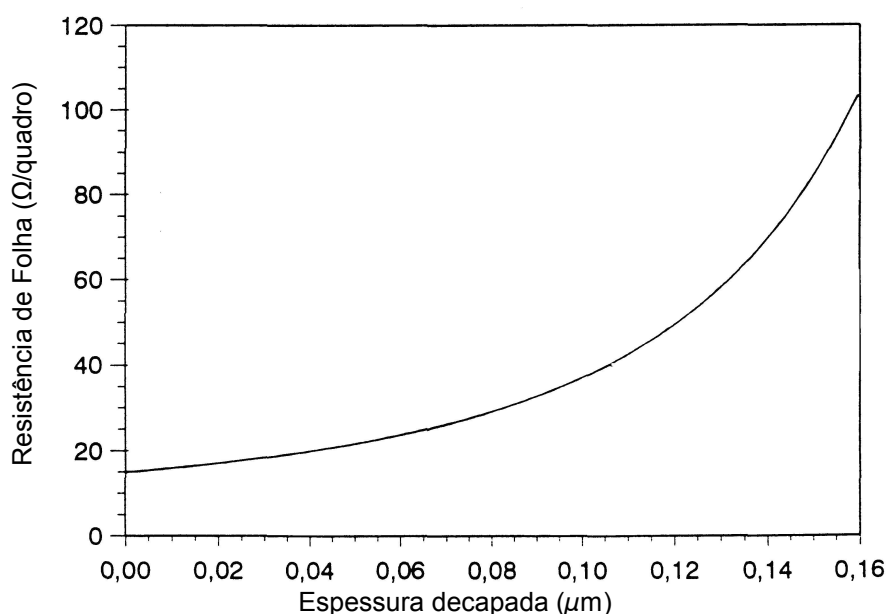


Figura 4.6 - Resistência de folha em função da espessura atacada pelo processo de decapagem [70].

O processo de decapagem foi realizado em lâminas de Si-Cz, tipo p, com resistividade de folha entre 9 Ωcm e 12 Ωcm . A região n^+ foi realizada em forno convencional a 900 °C, durante 10 minutos de difusão, com o dopante líquido *Phosphorus Film P509*, depositado por *spin-on*. A resistência de folha corresponde à média, medida em cinco pontos da lâmina. Durante todo o processo de decapagem, a temperatura foi mantida em 20 °C. Segundo a literatura o controle da temperatura é importante, pois influencia diretamente na taxa de ataque [68]. A Figura 4.7 mostra as medidas de resistência de folha em função do tempo de decapagem para dois grupos de amostras. A resistência de folha inicial da amostra 1 e amostra 2 foi de 50

$\Omega/$ e $29 \Omega/$, respectivamente. Ao analisar os resultados obtidos com a amostra 1 nota-se a tendência observada por Moehlecke [67] a partir de $70 \Omega/$, ou aproximadamente 60 s, onde a resistência de folha aumenta consideravelmente. O mesmo comportamento é observado na amostra 2. Porém, inicia-se após um tempo de ataque superior, da ordem de 180 s e correspondente a resistência de folha de $90 \Omega/$. Este fato é observado pelo comportamento das duas curvas.

Por meio de decaagem do emissor n^+ pode-se aumentar a resistência de folha. Portanto, se for obtido um mecanismo de *gettering* eficaz com baixa resistência de folha, este pode ser ajustado pelo processo de decaagem.

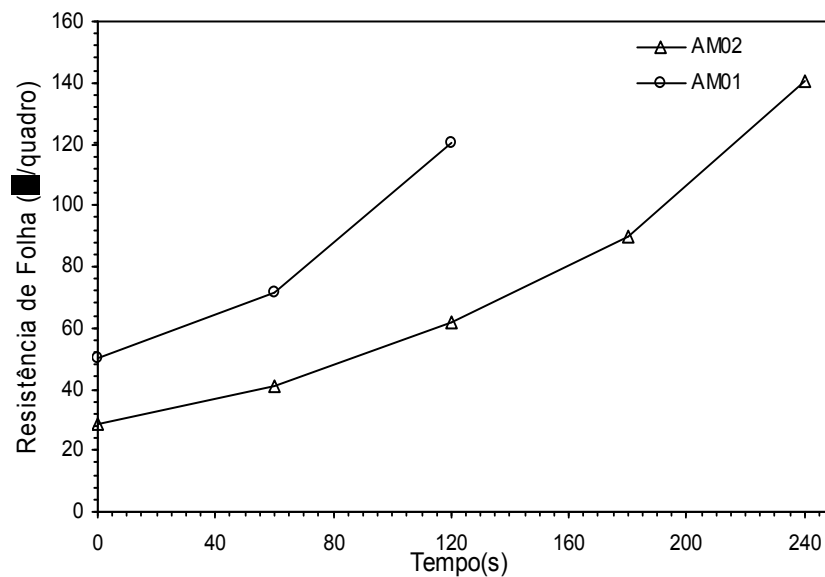


Figura 4.7 - Resistência de folha do emissor n^+ em função do tempo de decaagem para as duas amostras.

5 METALIZAÇÃO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA

5.1 Comparação entre Processos de Metalização

Um passo importante na fabricação de células solares é a metalização. Um processo alternativo à serigrafia e à evaporação de metais é usar a deposição de níquel, cobre e prata por meio de soluções químicas sem eletrodos [69], também denominada de *electroless* ou *autocatalytic plating*. É definida como a deposição de uma camada metálica pela redução química controlada, que é catalisada pelo metal ou liga que está sendo depositada [70]. O processo fornece um crescimento contínuo da camada metálica pela simples imersão do substrato em uma solução apropriada. O agente redutor nesta solução fornece os elétrons para a reação $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M^0$, mas a reação somente ocorre em uma superfície catalítica [71].

Ao submergir a lâmina no banho para crescimento de níquel, este cresce nas regiões sem óxido, determinando a formação da malha metálica. O níquel é usado para estabelecer um contato ôhmico com o silício, não necessitando concentrações de dopantes tão elevadas como as exigidas na serigrafia. Após a deposição de Ni, cresce-se Cu e prata para diminuir a resistência elétrica e permitir a soldagem das células. Assim, pode-se obter uma malha com trilhas finas, típico de células de alta eficiência.

As principais vantagens do método de metalização por *electroless* resumem-se em [72]:

- O processo é de baixo custo e pode ser automatizado;
- A realização da metalização frontal e posterior podem ser simultâneas;
- As deposições de Ni, Cu e Ag são seletivas, sendo que a metalização é realizada sem perda do material e não requer passos subseqüentes de remoção das áreas onde não é necessária a deposição;
- O Ni mostra-se muito adequado como um obstáculo para a difusão de Cu no Si, obtendo-se um bom contato do metal Ni-Si;
- O Ni tem uma baixa resistência de contato com o Si, diminuindo assim a perda de eficiência devido a esta resistência.

Lee et al. [70] reforça a idéia do uso do *electroless* em substituição à tradicional evaporação de titânio, paládio e prata, para a obtenção de células PERC (*High-Efficiency Passivated Emitter and Rear Cells*) de baixo custo e alta eficiência. A performance da célula solar com contatos de Ni e Cu está ilustrada na Figura 5.1.

Os parâmetros da célula PERC com sistema de contato Ni/Cu são: $V_{oc} = 664,4$ mV, $J_{sc} = 38,1$ mA/cm², FF = 0,798 e eficiência é igual a 20,19 %. A resistência série da célula solar com sistema de contato Ni e Cu é 0,16 Ω e a célula com evaporação de Ti, Pd e Ag é 0,15 Ω . O sistema Ni/Cu é equivalente ao sistema de contato convencional.

A resistência de contato medida para o sistema Si/Ni/Cu foi de $3,5 \times 10^{-5}$ Ω cm² e de $7,3 \times 10^{-5}$ Ω cm² para o sistema Si/Ti/Pd/Ag. Destaca-se que o menor valor foi medido para o processo de deposição sem eletrodos. A resistividade de contato é menor que 1×10^{-3} Ω cm², suficiente para gerar baixas perdas de potência, para aplicações a um Sol (1000 W/m²) [73]. Desta forma ficou demonstrado pelo autor a adequação do sistema Ni-Si para produção de células solares de alta eficiência.

Chong e colaboradores [74] utilizaram esta tecnologia para alcançarem altas eficiências em células com a estrutura BCSC (*Buried Contact Solar Cells*), células

solares com contatos enterrados. A eficiência alcançada foi de 19,8 % para células de 12 cm².

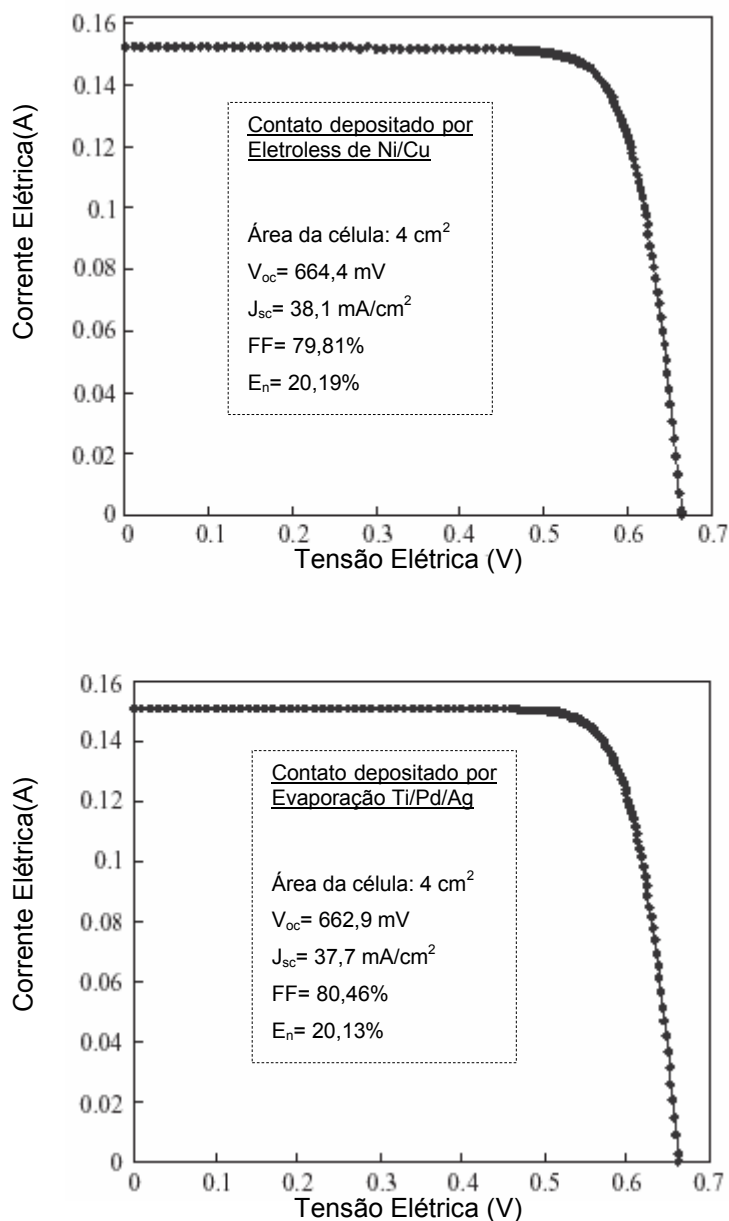


Figura 5.1 - Curva I-V da célula solar com contatos elétricos produzidos (a) por *electroless* de Ni/Cu e (b) por evaporação de Ti/Pd/Ag. A medição foi realizada sob condições padrão.

Cabe comentar que a maioria das células solares industriais de silício monocristalino são produzidas com contatos metálicos por serigrafia. O processo utiliza pastas serigráficas, depositadas sobre as lâminas através de uma máscara, com o desenho da malha metálica, seguido de outro processo para a queima da

pasta. O processo é de baixo custo, porém a menor largura da trilha obtida é superior a 100 μm , limitando a eficiência da célula solar.

5.2. Fabricação de Protótipos de Células Solares

Ao implementar a metalização foram fabricados protótipos de células solares com o emissor frontal n^+ em fornos convencionais por meio do dopante Phosphorus Film P509, depositado por centrifugação. A região p^+ , de BSF (*back surface field*), ou seja, de campo retrodifusor, foi formada com o líquido Poly Boron film PBF20 ou com alumínio depositado por evaporação.

O processo completo usado para fabricação de protótipos de células solares consiste basicamente em texturar as superfícies por meio do processo padrão do NT-Solar, limpeza química RCA1 e RCA2 [60], difusão das impurezas simultaneamente, oxidação, fotolitografia e metalização. A deposição do filme anti-reflexo não foi implementada.

Foram processadas 20 lâminas de 10 cm de diâmetro de Si-Cz, tipo p, resistividade de base entre 9 Ωcm e 14 Ωcm . A região BSF de metade das células solares foi implementada com o líquido dopante Polyboron Film PBF20. Na outra metade das amostras foram depositados 500 nm de alumínio de alta pureza, na evaporadora, marca Temescal, ilustrada na Figura 5.2.

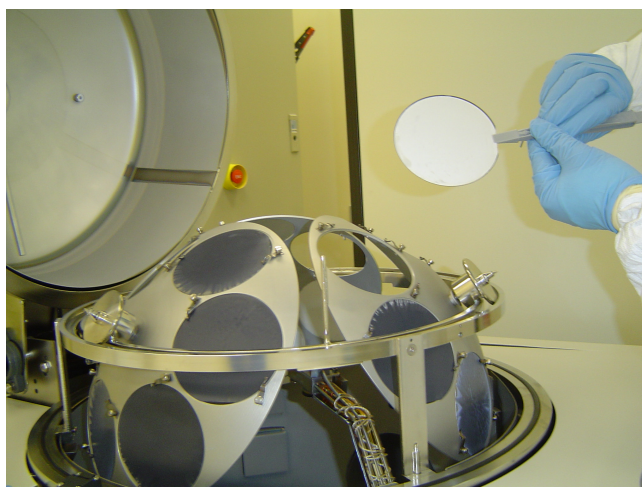


Figura 5.2 - Detalhe da evaporadora de metais, empregada para a deposição de alumínio de alta pureza para formar a região de BSF.

Na outra face das 20 amostras foi depositado o líquido dopante Phosphorus Film P509, para formar a região n^+ . A seguir, as difusões para formar a região p^+ e n^+ foram realizadas simultaneamente, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 minutos com N_2 5.0 e O_2 4.0 no ambiente.

Do conjunto de lâminas com boro difundido, em cinco amostras foram retirados os fósforo-silicatos e os boro-silicatos, que se formam devido a difusão do líquido dopante. A seguir, a superfície foi passivada com um óxido de silício de aproximadamente 240 \AA de espessura. O processo foi realizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, durante 35 minutos com O_2 4.0 no ambiente. Portanto, metade das amostras foram passivadas com óxido de silício e na outra metade os materiais de passivação foram os fósforo-silicatos e os boro-silicatos, resultantes da difusão dos líquidos dopantes. Nas lâminas com a região de BSF formada por alumínio, foi adotada a mesma metodologia.

Das cinco amostras com o mesmo processo para a formação das regiões dopadas e da passivação, duas foram selecionadas para implementar a metalização por *electroless*, duas lâminas para realizar a metalização por evaporação e uma lâmina foi utilizada para medidas da resistência de folha e do tempo de vida. Portanto, como se formam sete células solares de 4 cm^2 em cada lâmina de silício, para cada processo completo, obtém-se catorze células solares.

A análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários revelou que este parâmetro diminuiu drasticamente ao se realizar a difusão simultânea em ambas faces. Este fato, também foi evidenciado por Caballero [64]. O valor médio encontrado foi de $20\text{ }\mu\text{s}$, inferior ao tempo de vida inicial.

A resistência de folha encontrada para a face com fósforo foi quatro vezes maior que a esperada, significando que durante o processo de difusão ocorreram efeitos de compensação. Este efeito é caracterizado pela difusão de átomos de boro ou alumínio na superfície com fósforo (n^+) e vice-versa. Este resultado revela que o estudo da difusão simultânea deve ser aprofundado.

Para definir a malha de metalização na superfície da célula solar foi implementada a fotolitografia. Este processo consiste de quatro etapas: 1) cobertura da lâmina com a resina fotossensível, 2) incidência de luz ultravioleta sobre as

regiões a serem atacadas, 3) revelação da resina (as regiões sensibilizadas são atacadas de forma mais rápida que as que não receberam iluminação) e 4) ataque do óxido com uma solução de HF tampão. A Figura 5.3 resume o processo de fotolitografia.

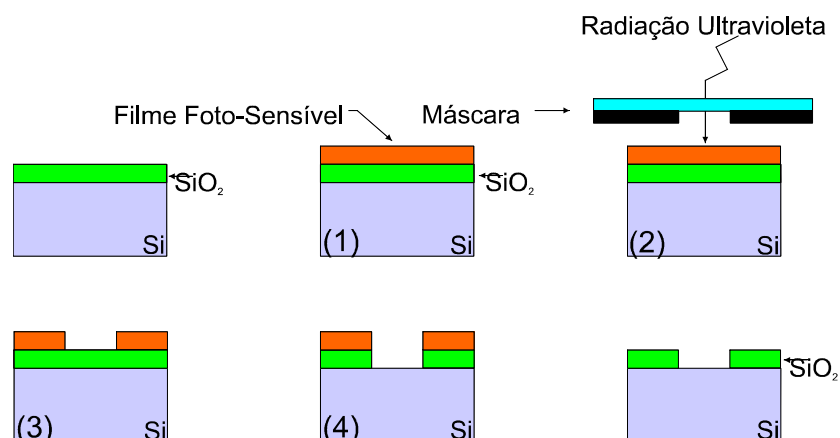


Figura 5.3 - Processo de fotolitografia.

O alinhamento da máscara e a exposição da resina à luz ultravioleta foi realizada na alinhadora da marca Quintel Corporation, modelo Q-4000-6TL 6", ilustrada na Figura 5.4.



Figura 5.4 - Alinhadora de fotomáscaras, da empresa Quintel Corporation, modelo Q4000-6TL 6".

Inicialmente deposita-se com o auxílio do *spinner* a resina fotossensível, marca Shipley – SC1827, a uma velocidade angular de 2500 rpm, durante 50 s. Depois, esta resina é secada a 95 °C, por 10 min e, então, é exposta à luz ultravioleta na fotoalinhadora, durante 50 s. A revelação da resina é realizada por meio da imersão das lâminas no revelador Shipley MS 319 por 60 s.

A máscara empregada está ilustrada na Figura 5.5. Com esta máscara são definidas sete células solares de 2 cm x 2 cm, com largura das trilhas de 44 μm .

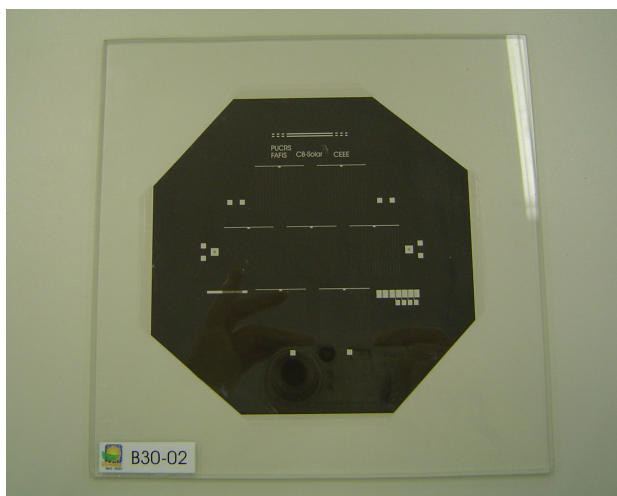


Figura 5.5 - Máscara para definição por fotolitografia de células solares de 2 cm x 2 cm, com trilhas metálicas de 44 μm de largura.

5.3. Deposição de Níquel

Uma etapa importante no processo de metalização de uma célula solar por *electroless* é a deposição de Ni, pois é responsável pela cobertura da superfície, pela aderência e pela resistência de contato. Normalmente ao depositar uma camada de Ni com as características adequadas, as deposições subseqüentes ocorrem sem problemas.

A deposição de Ni é uma técnica bem determinada e foi descoberta em 1923. Desde então, vários trabalhos contribuíram na evolução do método e foram testados em vários substratos. As primeiras deposições de níquel foram usadas para proteção e/ou cobertura decorativa. Segundo Guo e Cotter [75], os primeiros a usar silício como substrato para deposição de níquel foram Sullivam e Eigler.

O Ni é uma barreira adequada para a difusão do cobre e realiza bom contato metálico com o silício. O siliceto de níquel pode ser formado em baixas temperaturas (400-600 $^{\circ}\text{C}$), o qual promove a aderência mecânica desejada e a baixa resistência de contato. A resistividade do siliceto de níquel é de 14 $\mu\Omega\text{cm}$. Este valor é

comparável com o valor do silicato de titânio, Ti_2Si , que é de $13 \mu\Omega\text{cm}$ a $16 \mu\Omega\text{cm}$ [62].

5.3.1 Características das Soluções Químicas para Deposição de Níquel

O processo de *electroless* de níquel recobre uma superfície pela redução catalítica dos íons de níquel usando o hipofosfito de sódio como agente redutor. É usado em larga escala em aplicações comerciais para evitar a corrosão e proporciona uma cobertura uniforme em peças complexas, etc. A qualidade da cobertura depende da estrutura cristalina e da composição do filme depositado. O processo de *electroless* de Ni produz uma superfície com estrutura amorfa, estrutura micro-cristalina e totalmente cristalina para uma ampla taxa de composições [76]. A taxa de deposição e a estrutura do filme dependem principalmente da constituição e das condições do banho. Por exemplo, o tipo e a concentração do agente redutor e do estabilizador, o pH e a temperatura do banho são fatores importantes. Graham e colaboradores [77] reportaram que os depósitos contendo 5 % em massa de fósforo eram micro-cristalinos. Porém Kazuyuki e Ueno [78] mostraram que depósitos com baixo teor de fósforo (< 7 % em massa) são cristalinos. Em caso de depósitos com alto teor de fósforo (> 7 % em massa), Goldenstein [79] verificou a formação de estruturas amorfas. Em contraste, Gaham e colaboradores [77] concluíram que a estrutura, com 9,4% em massa de P, é totalmente cristalina. O pH da solução é importante fator afetando a quantidade de fósforo depositado e a taxa de evolução do hidrogênio [80]. A proporção relativa das fases depende da formulação do banho de deposição e da composição do depósito resultante [80].

Uma solução química para deposição de níquel por *electroless* pode decompor-se espontaneamente durante o processo. O banho de deposição é usualmente precedido por um aumento no volume de gás hidrogênio envolvido na reação [80]. Certamente agentes químicos estabilizadores são adicionados no banho para retardar ou prevenir o índice da reação homogênea (distinto da reação de catálise), que dispara a decomposição do banho [77]. A camada resultante do banho de hipofosfito com estabilizador produz depósitos cristalinos. Geralmente é observado que ao adicionar o estabilizador diminui a taxa de deposição de níquel por

electroless. Além disso, concentrações críticas podem inibir completamente o processo de deposição [81]. O processo de deposição de níquel por *electroless* requer uma energia de ativação para disparar o processo. Esta energia é fornecida pelo calor. Esta energia requerida pelo sistema ou adicionada por este, é o fator mais importante, pois afeta a cinética da reação e a taxa de deposição do processo. O tamanho do cristalito e a microestrutura são parâmetros importantes para determinar a qualidade do material depositado. O tamanho do cristalito decresce com o aumento do fósforo contido no banho [82].

Jappes e colaboradores [80] determinaram alguns fatores que influenciam na deposição e na eficiência de recuperação de níquel (Ni_r). Este parâmetro é definido como o total de níquel metálico recuperado do banho em um determinado tempo, expresso como um percentual da quantidade de níquel contido teoricamente no banho.

A eficiência de recuperação de níquel é inversamente proporcional à quantidade de estabilizador e é diretamente proporcional a temperatura do banho. Outro parâmetro importante é a eficiência da camada (Ni_c), definido como o níquel aderente depositado no substrato (Ni_s), num tempo fixo, expresso como uma porcentagem do total de níquel metálico recuperado (Ni_m), da solução. A expressão é:

$$Ni_c (\%) = \left(\frac{Ni_s}{Ni_m} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

A eficiência da camada decresce a partir de aproximadamente 87°C e a adição de estabilizador praticamente não influencia, conforme mostram as Figuras 5.6 e 5.7. Nas Figuras 5.8 e 5.9 apresenta-se a variação do tamanho do cristalito em função da quantidade de estabilizador e a influência da temperatura do banho. O aumento da temperatura promove a formação da fase amorfa, que implica na divisão do fósforo entre a fase amorfa e a fase cristalina. Segundo Jappes e colaboradores [82] a quantidade do estabilizador deve ser de 25 g/L e a temperatura de operação do banho de níquel aproximadamente 87 °C, para se obter a maior eficiência da camada.

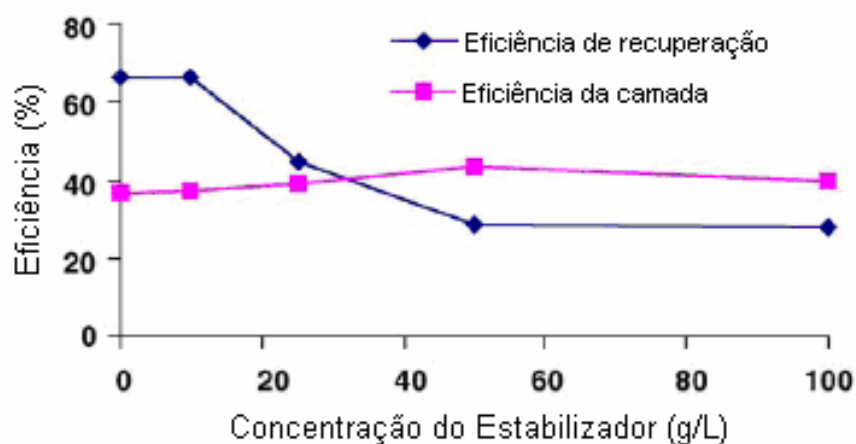


Figura 5.6 - Variação da eficiência da camada e da eficiência de recuperação com a concentração do estabilizador.

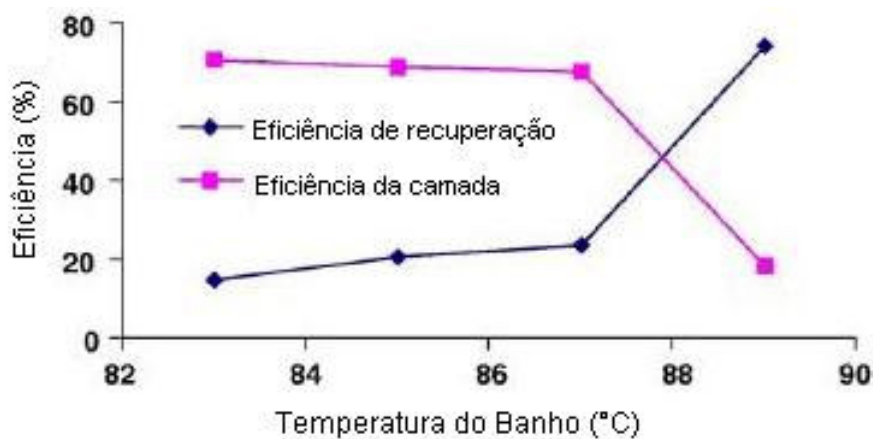


Figura 5.7 - Variação da eficiência da camada e da eficiência de recuperação com a temperatura de operação do banho.

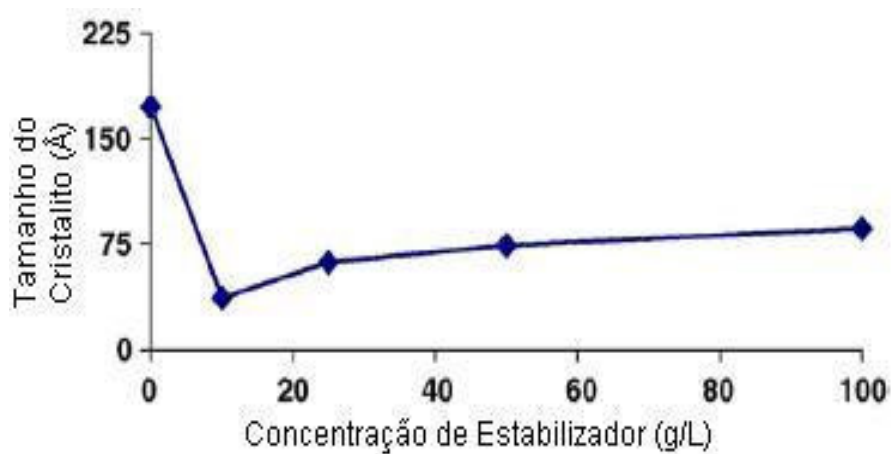


Figura 5.8 - Variação do tamanho do cristalito em função da concentração do estabilizador (temperatura do banho de deposição 85°C).

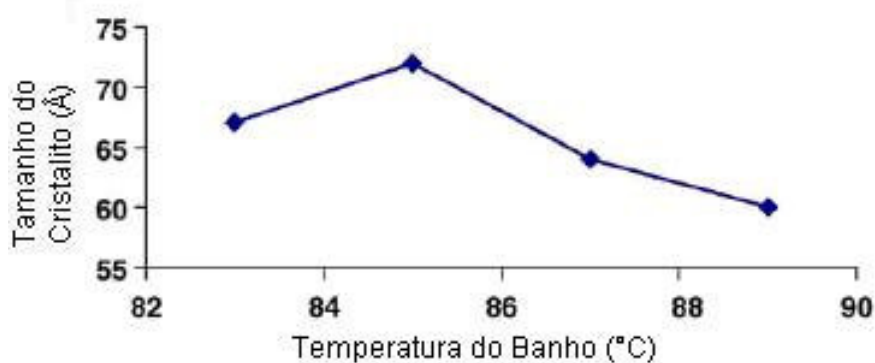


Figura 5.9 - Variação do tamanho do cristalito em função da temperatura do banho de deposição (concentração do estabilizador = 25 g/L).

5.3.2 Processo de Ativação da Superfície por PdCl₂

A metalização envolve duas direções de nucleação – horizontal expandindo metal de nucleação na superfície do silício e vertical “pile-up” do metal em lugares de nucleação existentes [83]. As taxas de ambos crescem com a temperatura. A melhor camada, adesão e desempenho elétricos são relacionados à alta razão da taxa de deposição horizontal pela taxa de deposição vertical. Uma vez que o níquel é nucleado no silício, ou na camada dopada, a taxa de deposição vertical é totalmente independente do substrato. Por isso, assegurar uma alta taxa de nucleação na superfície do silício, ou da camada dopada, é muito importante.

A incorporar de uma imersão prévia em paládio, no processo de deposição de níquel por *electroless*, facilita a nucleação sobre o substrato, aumentando a aderência [84], [83]. No processo, uma camada de átomos de silício é substituída por uma camada de átomos de paládio, camada ideal para a nucleação e subsequente deposição. Notavelmente, a substituição por paládio é controlada pela concentração de lacunas sobre a superfície de silício, em contraste com o processo de deposição de níquel que é controlado pela presença de elétrons [85].

A solução ativadora convencional de paládio é baseada em HF [86], [87]. A solução HF-PdCl₂-HCl não é adequado para células com contatos enterrados, porque ataca o SiO₂, a uma taxa maior que 1000 Å/min. Uma alternativa é uma solução de paládio modificada, baseada em HF e NH₄OH. A vantagem é baixa taxa

de ataque ao SiO_2 e maior aderência do depósito. Karmaltar e colaboradores [85] mostraram que sem o passo de ativação em silício tipo p^+ , a deposição é difícil de ser obtida.

Guo e Cotter [75] apresentam uma formulação para o ativador de paládio, que consiste em 1,5 mL de HCl (38%) adicionado a 5 mL da solução de PdCl_2 (5%), diluído em 465 mL de água deionizada e seguido da adição de 11 mL HF (48%). No qual, ao final deste estágio, a cor da solução é âmbar claro. Com a adição de NH_4OH , no final do estágio, a solução torna-se transparente, que decorrente da conversão do complexo metálico $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ para $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ou $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, aumentando a aderência. A resistência de contato específica foi medida usando deposições de níquel sobre silício tipo p e n . Comparando dois grupos, um com ativador de paládio e outro sem, os pesquisadores [75] notaram que para substratos com dopagem tipo n a influência do ativador é baixa, pois o níquel deposita-se sempre adequadamente. No entanto, em substratos tipo p , é importante o uso do ativador para a deposição de níquel, conforme mostram as Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Resistência de contato específica entre a deposição de níquel substrato de silício tipo- n .

Grupo de processo	Sem ativação		Com Ativação	
	1	2	1	2
Amostra	1	2	1	2
$\rho_c(\Omega\text{cm}^2)$	$6,54 \times 10^{-3}$	$5,14 \times 10^{-3}$	$6,56 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$

Tabela 5.2 - Resistência de contato específica entre a deposição de níquel substrato de silício tipo- p .

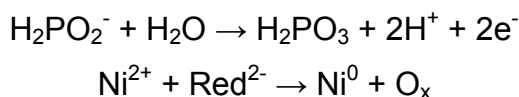
Grupo de processo	Sem ativação		Com Ativação	
	1	2	1	2
Amostra	1	2	1	2
$\rho_c(\Omega\text{cm}^2)$	Não depositou	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$	≈ 0

5.3.3 Implementação do Processo de Deposição

O *electroless* ou deposição química de níquel foi implantado a partir de soluções comerciais, avaliando sua aplicação sobre o silício por meio da análise da superfície da camada e da espessura. A avaliação da superfície da camada depositada é muito importante, pois o depósito seguinte é de cobre que se difunde na temperatura ambiente no silício. Além disso, uma superfície com falhas aumenta a resistência elétrica da trilha da malha metálica. A espessura gera a maior influência sobre a resistência de trilha. O aumento da espessura da trilha aumenta a área da secção transversal, diminuindo a resistência elétrica. A aderência é essencial, pois o siliceto de níquel promove a aderência mecânica e a baixa resistência de contato.

As soluções comerciais típicas são baseadas em sal de níquel, hipofosfito de sódio como agente redutor e um composto (geralmente um sal ácido orgânico) que atua como tampão e como um fraco agente complexante do níquel. Melhoras nesta solução básica são realizadas através de materiais que aumentam a estabilidade e as taxas de deposição do banho.

Um fator importante é a estabilidade do banho. A maior dificuldade do *electroless* é a decomposição espontânea, isto é, a tendência, sob certas condições, da ação redutora ocorrer não somente na superfície do substrato, mas em toda a solução, dando lugar a precipitados metálicos em forma de pó ou depósitos nas paredes do recipiente. Para as soluções baseadas em hipofosfito de sódio, a reação que ocorre na superfície é a seguinte:



onde Red é o agente redutor e O_x é o produto oxidado do Red. Cabe comentar que os depósitos não são de níquel puro, mas ligas com 3 a 15% de fósforo [71].

A solução empregada para deposição de níquel foi a SURTEC 830-B, denominada de níquel brilhante de médio teor de fósforo, fornecida pela Quimigal Ind.Com.Ltda. A Tabela 5.3 apresenta as propriedades físicas do depósito e as condições de operação.

Os parâmetros mais importantes que afetam a taxa de deposição são: o pH e a temperatura. Na Tabela 5.3 são indicados os valores recomendados pelo fabricante. Para banhos ácidos, quanto maior o pH, maior a taxa de crescimento, mas o banho deve operar entre 4,7 e 5,2 para evitar a precipitação de níquel na solução [5]. Da mesma forma, ao aumentar a temperatura, ocorre um incremento da taxa de deposição de forma exponencial. É importante ressaltar que a homogeneidade da temperatura nos banhos é muito importante, pois o sobre-aquecimento em determinadas regiões pode dar lugar à decomposição espontânea.

Tabela 5.3 - Propriedades físicas do depósito de níquel e condições de operação especificadas pelo fornecedor.

Propriedades Físicas	
Peso específico da camada	7,85 - 8,0 g/cm ³
Dureza (com tratamento térmico)	500 VHN
Composição da liga de Ni ₃ P (em massa de P)	6-8 %
Ponto de fusão	900 - 1.000 °C
Condições Operacionais	
Temperatura	85 – 95 °C
pH	4.6 - 4.9
Ni metal	5 – 6 g/L
Hipofosfito de sódio	24 - 36 g/L
Carga ideal do tanque	0,2 - 2,0 dm ² /L
Velocidade de Deposição	18 - 20 µm/h
Agitação	Mecânica ou ar filtrado

A microestrutura e o tamanho do cristalito são parâmetros importantes para determinar a qualidade da camada depositada. A solução SURTEC 830-B deposita uma liga de Ni₃P, com uma faixa entre 6% a 8% em massa de fósforo. O estabilizador mais utilizado é o citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇). No boletim do banho não consta informação sobre a presença de estabilizador na formulação. Lembra-se que o tamanho do cristalito varia com a quantidade de fósforo, a concentração do estabilizador e a temperatura do banho [80], [82]. Também se observa que, segundo a Figura 5.9, o tamanho do cristalito que pode variar de 60 Å a 73 Å para o intervalo de temperatura apresentada pelo fornecedor, para uma concentração de 25 g/L de estabilizador.

Outros fatores importantes observados são referentes à preparação do substrato. A adesão do metal ao substrato não será alcançada a não ser que o mesmo esteja

razoavelmente limpo antes da imersão no ativador. Uma superfície limpa é difícil de obter. Neste sentido, Lowenheim [71] apresenta uma definição prática de limpeza. Uma superfície limpa não apresenta nenhum contaminante que interfira na deposição de um revestimento aderente. No procedimento desenvolvido a remoção do óxido foi realizada imediatamente antes da imersão no ativador. Ao remover o óxido à face frontal da malha, apresenta uma superfície composta por ligações Si-P e na face posterior Si-B ou Si-Al.

A incorporação de uma imersão prévia em paládio, no processo de deposição de níquel por *electroless*, facilita a nucleação sobre o substrato, aumentando a nucleação e a aderência, conforme comentado anteriormente. A solução ativadora usa consiste em 0,1 g/L de PdCl₂, 25 mL/L de HF (40%) diluídos em água deionizada. Conforme estudos realizados por Ramos [86] esse ativador apresenta melhores resultados do que a formulada com ácido clorídrico. Após a retirada do óxido, as lâminas foram imersas nesta solução ativadora durante 60 s.

Muitas vezes a imersão em paládio ativa toda a superfície, mesmo com óxido protetor, quando o óxido é muito fino [72]. O níquel não se deposita apenas nas trilhas, mas por toda a superfície da lâmina. Por este motivo, a resina sobre o óxido, resultante do processo de fotolitografia, foi mantida durante a deposição de Ni. Porém, a resina não resistiria à temperatura de operação estabelecida pelo fabricante. Portanto, se realizaram inúmeros testes a fim de determinar a temperatura ideal. Sabe-se que quanto menor a temperatura, menor a energia de ativação e, portanto, menor é a taxa de deposição do filme de níquel, conforme ilustra a Figura 5.10 [71]:

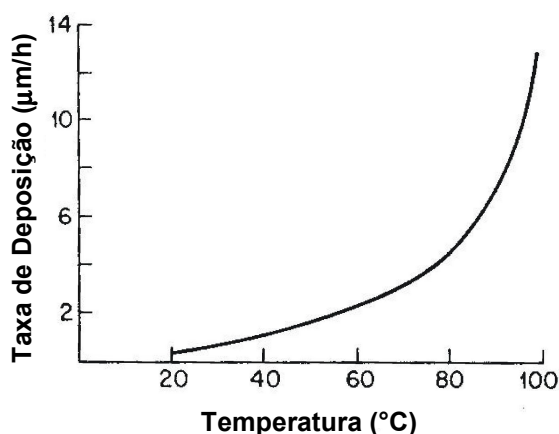


Figura 5.10 - Taxa de deposição do filme de níquel em função da temperatura [73].

Os testes visaram encontrar a maior temperatura de operação e o tempo de permanência das amostras no banho sem danificar a resina. O objetivo foi recobrir homogeneamente a superfície da malha com um filme de níquel de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. A temperatura ótima foi $62\ ^\circ\text{C}$ durante um tempo de 25 min. A Figura 5.11 mostra o equipamento usado nas deposições: um béquer de vidro borosilicato, um suporte de teflon para as lâminas e um banho termostatizado, com controle de $\pm 1\ ^\circ\text{C}$.



Figura 5.11 – Dispositivo experimental usado nas deposições de níquel, cobre e prata.

De acordo com a Figura 5.10, para a temperatura de $62\ ^\circ\text{C}$, a taxa de deposição é de $3\ \mu\text{m}/\text{h}$. Então, no tempo de 25 minutos deve-se obter um filme de $0,75\ \mu\text{m}$ de espessura. A espessura foi medida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS. Encontrou-se que a espessura do depósito de níquel varia entre $0,7\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$. Em algumas regiões nos vales das micro-pirâmides, a espessura é menor que $0,8\ \mu\text{m}$ e nas pontas das mesmas o filme de níquel é da ordem de $1\ \mu\text{m}$, conforme ilustra a Figura 5.12. Nesta figura é apresentado um esquema da evolução da espessura do depósito sobre o substrato. Observa-se que o problema de nivelamento normalmente ocorre quando a espessura da camada depositada é menor ou comparável às dimensões das micro-pirâmides e dos vales da superfície do substrato. Dependendo da solução usada e dos aditivos, o depósito pode ser mais espesso sobre as micro-pirâmides e mais fino nos vales [71].

Para verificar a uniformidade da malha do processo foram analisadas várias regiões das trilhas da malha metálica no MEV, por meio da técnica BSE (*Back Scattered Electrons*), isto é, com detector de elétrons retro-espalhados. A Figura 5.13 mostra um detalhe da trilha metálica. Observa-se que a trilha definida está totalmente coberta pelo níquel e que a largura da trilha é de $43\ \mu\text{m}$, definida pela máscara. Uma análise por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), isto é, espectroscopia por dispersão de energia confirma a presença do níquel na superfície conforme se observa na Figura 5.14.

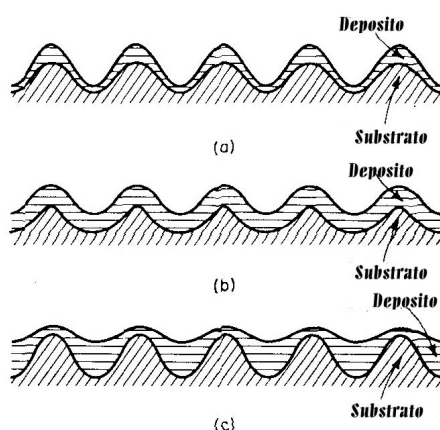


Figura 5.12 - (a) Micro-deposição negativa ou pobre nivelamento, (b) o nivelamento geométrico e (c) o verdadeiro nivelamento, onde o depósito é mais espesso nos vales do que nas micro-pirâmides.

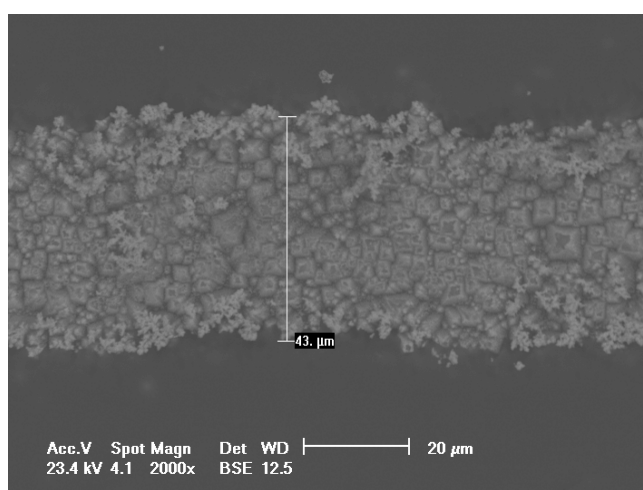


Figura 5.13 - Largura da trilha com Ni obtida com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da PUCRS, no modo BSE.

Quanto à aderência não foram identificados problemas. Alguns autores [87],[88] realizaram o recozimento a baixas temperaturas ($300\text{-}700^\circ\text{C}$) após a deposição do

filme de níquel, formando o siliceto de níquel e aumentando a aderência do filme ao substrato. Optou-se por apenas um recozimento no final das deposições de Ni/Cu/Ag, afim de tornar o processo de deposição mais econômico.

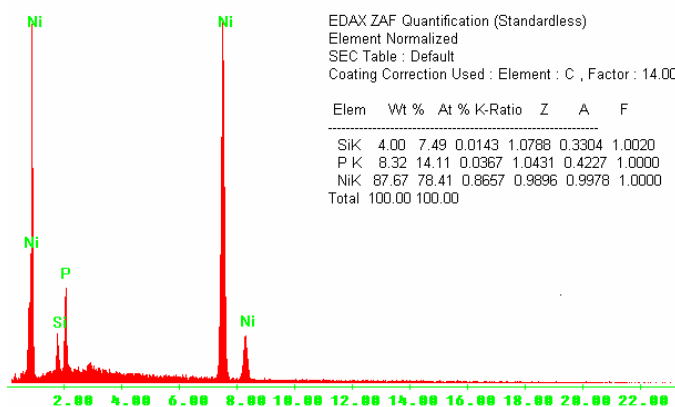
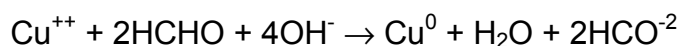


Figura 5.14 - Espectro do filme de níquel realizado no modo EDS no MEV.

5.4 Processo de Deposição de Cobre

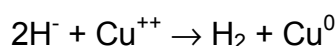
A deposição química de cobre sem eletrodos também foi implantada a partir de soluções comerciais. Várias soluções para *electroless* de cobre empregam formaldeído como agente redutor. O poder de redução do formaldeído aumenta com o pH. A maioria das soluções opera com o pH maior que 11. A alcalinidade é promovida pelo hidróxido de sódio. Outros ingredientes da solução são: o sal de cobre, o sulfato de cobre, o agente complexante para prender o cobre na solução e vários estabilizadores, aditivos.

A estequiometria da reação é como segue [71]:

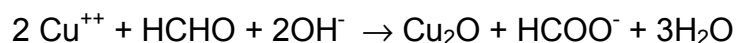


Indicando que dois móis de formaldeídos e quatro íons alcalinos são necessários para cada átomo-grama de cobre depositado.

O mecanismo de deposição do cobre é muito similar ao do níquel, envolvendo um íon hidreto originado do formaldeído:



Os banhos de Cu não são intrinsecamente estáveis como os de níquel. O principal problema são os depósitos espontâneos e em geral o seu tempo de vida pode ser bastante reduzido. O depósito provavelmente acontece devido a reação de competição e não requer uma superfície catalítica, ocorrendo no volume da solução:



O óxido cuproso (Cu_2O) pode ser dissociado:



Resultando em pó de cobre, que se deposita no fundo da solução. Uma simples forma para estabilizar a solução é através de uma insuflação de ar ou oxigênio. Outra forma é usar compostos estabilizantes.

A solução empregada para deposição de cobre foi a COBREFLASH CI-160, que é denominada de cobre químico, fornecida pela Alfacleaner Ind.Com.Ltda. Segundo o fabricante: 1) O depósito químico tem ótima ductilidade e resiste aos choques térmicos, sem fraturar ou fissurar; 2) o depósito apresenta-se róseo e isento de óxidos, após os primeiros segundos de imersão e 3) a estrutura cristalina é compacta e a camada é acetinada para proporcionar ótima aderência ao depósito sucessivo. As propriedades físicas do depósito não foram informadas pelo fornecedor. A Tabela 5.4 apresenta as condições de operação.

Tabela 5.4 – Condições operacionais da solução de cobre, especificadas pelo fornecedor.

Condições Operacionais	
Temperatura	20 °C a 25 °C
pH	11
Cu metal	2 g/L
Formaldeído	4 g/L
Hidróxido de sódio	6 g/L
Carga ideal do tanque	0,8 - 3 dm ² /L
Velocidade de deposição	1,5 µm/h
Agitação	Ar filtrado

Os parâmetros mais importantes que afetam a taxa de deposição são: o pH, a temperatura e a concentração dos compostos. Os compostos são os citados na Tabela 5.4. A durabilidade do banho relaciona-se diretamente com a estabilidade. A estabilidade pode ser mantida com controle rigoroso sobre as condições operacionais, insuflação de ar e estabilizadores adicionados ao banho.

Constatou-se que a resina não resiste à alcalinidade do banho de cobre. Para preservar a integridade do banho, a resina foi retirada imergindo a lâmina em acetona, isopropanol e água deionizada. Conseqüentemente, apenas o óxido de silício limita a região das trilhas da malha.

O processo de deposição química do cobre foi implementado na temperatura de 23 °C durante 25 minutos. Verificou-se que a deposição ocorre somente sobre o níquel, sendo óxido um protetor. O tempo de deposição foi resultado de vários testes de deposição do filme. Para tempos maiores que 25 minutos, o filme formava bolhas perdendo totalmente a aderência na face posterior da lâmina.

Segundo o boletim do banho o tempo de deposição deve variar entre 10 minutos e 20 minutos para um depósito de 0,3 μm a 0,5 μm . O departamento técnico da Alfacleaner informou que após 20 minutos de deposição, inicia-se à formação de bolhas no filme. A solução de cobre não foi preparada para depositar uma camada muito alta. Uma espessura da camada depositada maior que a especificada pelo fabricante provoca tensões, que se reflete sobre o filme de níquel, provocando facilmente a perda da aderência.

De acordo com a especificação do boletim a espessura da camada de cobre depositada é de aproximadamente de 0,6 μm para o tempo e a temperatura empregados.

Da mesma forma que para o filme de níquel, para verificar a uniformidade da malha foram analisadas várias regiões na malha metálica pela técnica BSE no MEV. A Figura 5.15 mostra a malha metálica, onde se observa que a largura da trilha foi mantida e a superfície da camada, com cobre depositado em toda a área. Uma análise de EDS no MEV da trilha confirma a presença do cobre conforme se observa na Figura 5.16.

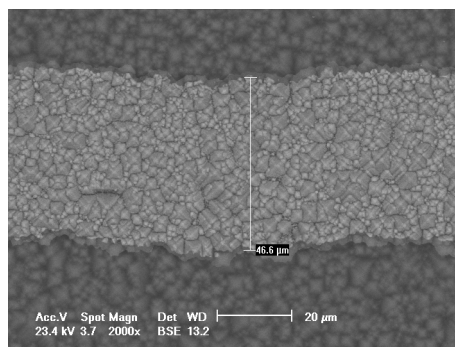


Figura 5.15 - Largura da trilha com cobre depositado, obtida com o microscópio eletrônico de varredura no modo BSE.

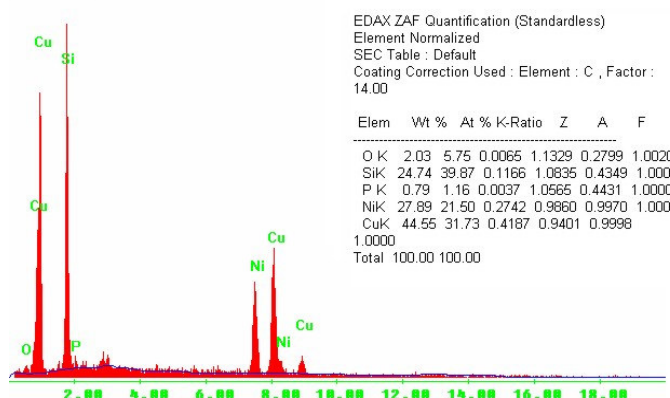
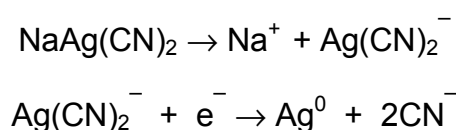


Figura 5.16 - Espectro do filme de cobre realizado no modo EDS no MEV.

5.5 Processo de Deposição de Prata

A solução de prata que foi descrita e patenteada em 1840, por Elkington, na Inglaterra, é basicamente a mesma usada nos dias de hoje. Outros banhos foram propostos, com complexos de iodo e íons de prata em meio aquoso com surfactantes e fluorantes, porém as deposições foram relativamente “pobres” no que se refere a distribuição sobre a superfície, não alcançando nenhum sucesso comercial [71]. A solução usada comercialmente, consiste num complexo de prata, cianeto e sódio, $\text{NaAg}(\text{CN})_2$, com excesso de cianeto livre, hidróxido de sódio, estabilizadores e aditivos. As reações no banho e na superfície são:



As soluções químicas para *electroless* encontradas no mercado apresentaram o problema que a espessura da camada depositada é limitada em 1 μm . A solução encontrada foi um banho comercial de pré-prata, também denominado de solução rápida (*flash*) de prata (*silver strike solution*), usado para obter as primeiras camadas antes do banho de prata. A solução de pré-prata contém pouca prata e muito cianeto livre, conforme apresenta a Tabela 5.5. O cianeto livre em abundância garante o depósito por imersão fazendo com que à superfície aceite um depósito de prata aderente. O depósito depende da natureza do substrato. O cobre é uma superfície que favorece a deposição da prata. No entanto, o grau de contaminação do banho influencia fortemente o processo de deposição.

A solução empregada foi o Pré-ElectroSilver, fornecida pela Electrogold. O banho destina-se a depositar uma fina película de prata sobre as peças antes que sejam levadas ao banho de prata. O banho é alcalino cianídrico, com 1,6 g/L de prata. As características do depósito não são informadas pelo fabricante e as condições de operação são expressas na Tabela 5.6. Observa-se que a taxa de deposição de Ag fornecido pelo fabricante é relativa aos valores da corrente e da tensão aplicados.

Tabela 5.5 – Formulação e condições operacionais das soluções típicas de pré-prata.

Formulação	Banho I		Banho II	
	g/L	Molaridade	g/L	Molaridade
Cianeto de prata, AgCN	1,5-2,5	0,01-0,02	1,5-5	0,01-0,4
Cianeto de cobre, CuCN	10-15	0,11-0,17	-	-
Cianeto de potássio, KCN	75-90	1,15-1,4	75-90	1,15-1,4
Condições Operacionais				
Temperatura	22-30		22-30	
Densidade de corrente	150-300		150-330	
Tensão aplicada	4-6		-	

Fonte: LOWENHEIM, F.A., McGraw-Hill, New York, 1978 p.594.

Os testes foram realizados empregando o banho como uma solução de prata química e as amostras foram simples imersas na solução sem a aplicação de corrente elétrica. A deposição de prata foi testada em dois tipos de metalização: lâminas com cobre sobre níquel, depositados por *electroless* e lâminas com prata sobre titânio, depositados por evaporação.

Tabela 5.6 – Condições operacionais da solução Pré-ElectroSilver, especificadas pelo fornecedor.

Condições Operacionais	
Temperatura	20 °C a 25 °C
pH	13 -14
Teor de Ag	1 g/L a 3 g/L
Concentração de KCN	65 g/L a 130 g/L
Concentração de NaCN	50 g/L a 100 g/L
Tempo de deposição	5 s a 100 s
Tensão aplicada	3 V a 8 V
Agitação	Ar Filtrado

5.5.1 Deposição de Prata sobre Cobre

A deposição de prata foi implementada sobre as amostras com malha metálica de cobre. O cobre foi depositado sobre níquel o conforme descrito anteriormente. Os parâmetros analisados foram: espessura da camada, a uniformidade da malha e resistência elétrica total da trilha.

A primeira deposição de prata foi na seqüência da deposição de cobre, intercalada por uma imersão em água deionizada. O banho operou durante 5 minutos na temperatura de 23°C. A amostra foi lavada com água deionizada e secada com N₂. Num segundo momento, nas mesmas condições, foi repetido o processo, porém o tempo de imersão foi de 20 minutos. Na Figura 5.17 mostra-se a espessura da camada depositada, medida a partir da imagem do MEV, com valores entre 6,4 µm e 6,6 µm. A espessura do depósito de prata deve ser da ordem de 5 µm, pois a espessura da camada de níquel e cobre é de aproximadamente 1,6 µm.

Nesta etapa verificaram-se problemas de aderência do depósito e foi necessário realizar um recozimento a 550 °C. O resultado está ilustrado na Figura 5.18, onde se pode verificar que o filme aderiu ao substrato.

Da mesma forma que nos filmes de cobre e prata, para verificar a uniformidade da malha metálica foram analisadas várias regiões da malha metálica no MEV por BSE. A Figura 5.19-a mostra a largura da trilha da malha metálica e na Figura 5.19-b ilustra-se que a superfície da prata depositada é bastante uniforme. A análise de

EDS no MEV na trilha confirma a presença de prata na superfície, conforme apresenta a Figura 5.20.

Para caracterizar a malha metálica formada pela deposição química completa, mediu-se a resistência elétrica em uma estrutura projetada para tal. O comprimento da trilha da estrutura de medição é de 3 mm. Esperavam-se valores da ordem de $0,15 \Omega$. No entanto, foram medidos valores bastante variáveis entre 6Ω a 20Ω . O valor médio encontrado foi de 12Ω . Este resultado pode ser explicado pela alta resistividade da prata crescida. Além disso, a variação encontrada demonstra que o processo não é repetitivo.

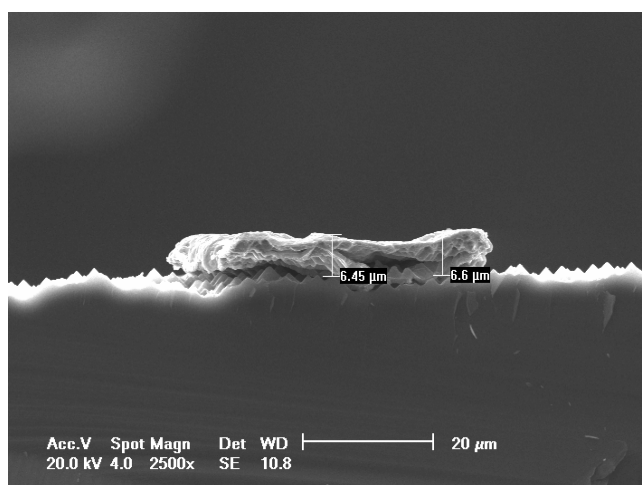


Figura 5.17 - Secção transversal de uma trilha da malha metálica, após deposição de prata sobre Ni/Cu por *electroless*, obtida com o MEV.

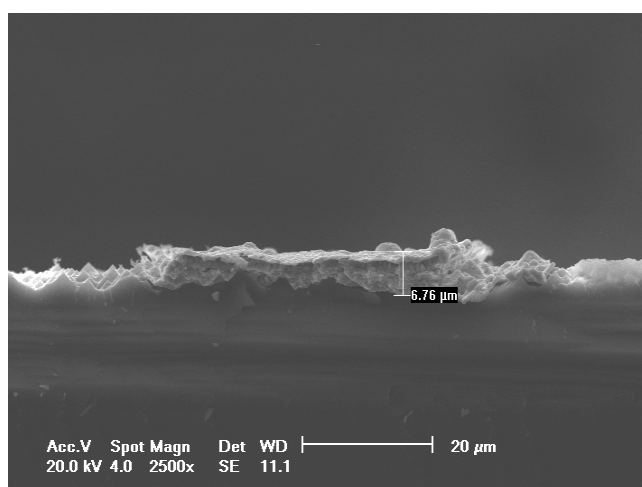
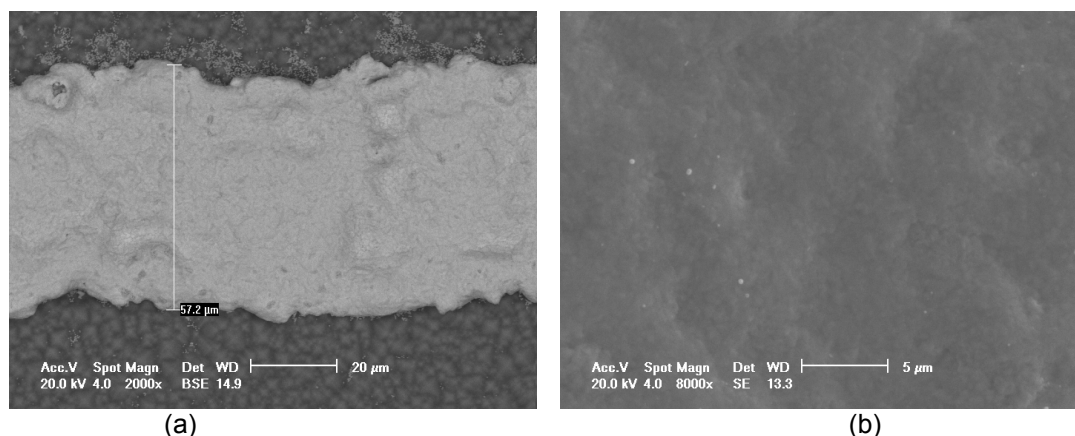


Figura 5.18 - Secção transversal de uma trilha da malha metálica obtida pela deposição de prata sobre Ni/Cu por *electroless*, após recozimento, obtida com o MEV.



Figuras 5.19 - (a) Largura da malha metálica e (b) superfície da camada de prata depositada.

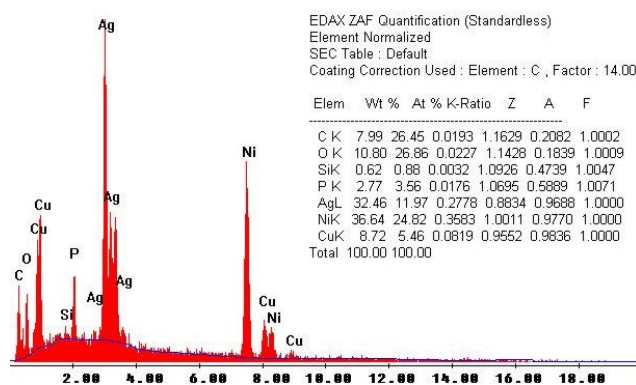


Figura 5.20 – Espectro do filme composto por níquel, cobre e prata depositados por *electroless*, obtido no MEV no modo EDS.

Na tentativa de obter maiores espessuras, após o processo de deposição de 5 minutos, seguido de um processo de 20 minutos, foi realizado um terceiro crescimento de prata, variando o tempo. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7. Nota-se que com um segundo crescimento de prata, durante 20 minutos, obtém-se a espessura da trilha desejada, de 10 µm, porém com resistência da trilha de 0,15 Ω.

Tabela 5.7 - Resistência (R) e espessura da trilha da malha metálica produzida por deposição química sem eletrodos de Ni, Cu e Ag em função do tempo de deposição.

Tempo (minutos)	Espessura (µm)	R (Ω)
2	6 a 7,5	0,46
5	6 a 7,5	0,34
20	10 a 13	0,26

Para determinar o fator de forma, todas as células solares foram caracterizadas usando o sistema de medição de curvas de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada na célula solar, mantida a 25 °C e com irradiância padrão AM1,5G. O fator de forma é um importante parâmetro para a caracterização da malha metálica. O valor médio da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é de 30 mA/cm², valor esperado considerando que as células não possuem filme anti-reflexo, com uma refletância média da ordem de 12% devido a texturação e o filme de óxido de silício. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) está limitada principalmente pelo baixo tempo de vida. Os valores encontrados variam entre 525 mV e 545 mV. O valor médio do fator de forma (FF) é de 0,49, confirmando a alta resistência da trilha.

A partir de simulações com o programa computacional PC1D, considerando a resistência de folha e o tempo de vida medidos bem como a resistência de trilha ($R = 0,15 \Omega$) e o filme anti-reflexo adequados, encontram-se os valores da J_{sc} de 38,7 mA/cm², da V_{oc} de 570 mV e do FF de 0,71, com eficiência (η) da célula solar de 15,5%. Quando se coloca o valor da resistência de trilha medido de 0,26 Ω em células sem filme anti-reflexo, os valores encontrados são: $J_{sc} = 33$ mA/cm², $FF = 0,68$ e $\eta = 12,9\%$. A V_{oc} não se altera. Portanto, os valores medidos da eficiência das células são influenciados, principalmente pela alta resistência da trilha. Além disso, podem existir problemas de aderência, aumentando a resistência de contato.

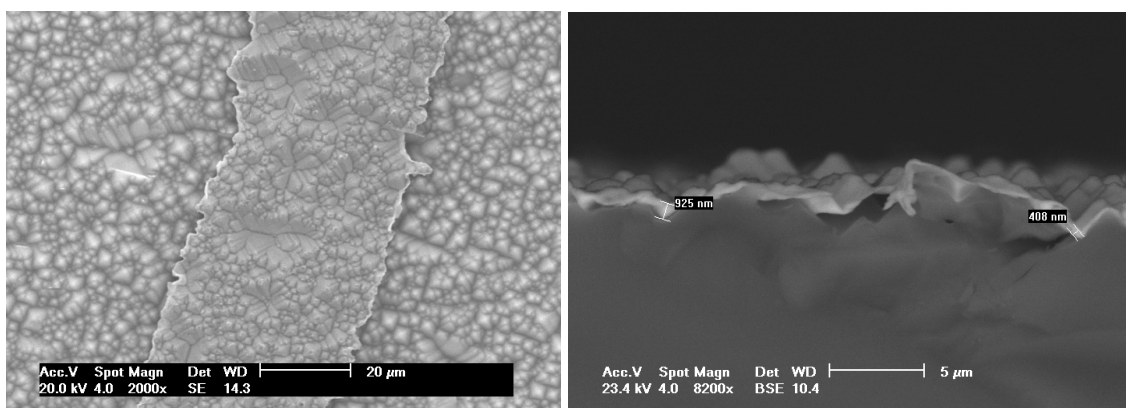
Em resumo, identificaram-se os seguintes problemas na implementação da malha metálica por deposição química sem eletrodos: a alta resistividade da trilha metálica, falta de aderência da malha metálica na face n^+ e na face p^+ e baixa reprodutibilidade do processo.

5.5.2 Deposição de Prata sobre Prata Evaporada

Foi implementado um processo de metalização de maior qualidade por evaporação de metais, para comparar os resultados do processo desenvolvido por deposição química sem eletrodos. A metalização por evaporação consiste em evaporar em vácuo Ti e Ag, na face n^+ e extrair o metal excedente pela técnica de *lift-off* [67]. A seguir, deposita-se alumínio de alta pureza e prata sobre toda a

superfície p^+ . Para finalizar, implementa-se a deposição química de prata para obter trilhas metálicas com a espessura desejada.

Após o processo de fotolitografia e ataque do óxido na região onde se formam as trilhas, as lâminas foram inseridas na evaporadora Temescal, para depositar em vácuo 100 nm de Ti e 500 nm de Ag em toda a superfície n^+ . Ocorre o contato do titânio somente nas trilhas definidas por fotolitografia, pois o restante da lâmina está recoberta com resina. Para extrair o metal entre as trilhas, que está depositado sobre a resina, as lâminas foram inseridas individualmente em um béquer com acetona. Para tornar o processo mais rápido e efetivo, o recipiente foi colocado em um equipamento que provoca agitação por ultra-som. Esta técnica é conhecida como *lift-off*. Assim, o metal depositado sobre as regiões com resina se desprenderá da lâmina, permanecendo apenas na área definida por fotolitografia. Na figura 5.21 ilustra-se a superfície e a espessura da trilha após o processo de evaporação e *lift-off*.



Figuras 5.21 - (a) Largura e (b) espessura da trilha da malha metálica formada pela evaporação de Ti/Ag.

Visando obter um processo de deposição com trilhas da malha metálica com valores de espessuras maiores, variou-se o tempo de imersão da célula na solução, conforme mostra a Tabela 5.8 e mediu-se a resistência elétrica das duas estruturas desenhadas para tal fim. Em outras palavras, inicialmente foi realizada uma deposição de prata durante 20 minutos e, após a limpeza e secagem da amostra, foi medida a resistência das duas estruturas. A seguir, a amostra foi colocada novamente no banho durante mais 20 minutos e a medição foi repetida. Este processo foi repetido para todos os intervalos de tempo apresentados na Tabela 5.8.

Verifica-se que os valores da resistência medida nas duas estruturas é similar, com valor médio de $0,5 \Omega$. O valor da resistência é o dobro do obtido com o processo por *electroless*, porém demonstrou ser mais repetitivo. Em três células solares a eficiência encontrada foi de 11%, com valores do fator de forma de 0,50. Simularam-se células solares com as características medidas, sem filme anti-reflexo e $R = 0,5 \Omega$ e comprovaram-se os valores experimentais da I_{sc} , V_{oc} . O fator de forma encontrado foi de 0,62 e a eficiência de 11,7%. Portanto, pode-se concluir que a principal limitação na eficiência da célula solar é a resistência das trilhas da malha metálica.

Na Figura 5.22 mostra-se o comportamento da resistência das estruturas que correspondem à trilha da malha metálica em função do tempo de imersão na solução. Conforme comentado anteriormente, inicialmente ocorre uma redução acentuada na resistência e ao final tende a um valor limite. Portanto, conclui-se que apesar de retirar a amostra do banho e inseri-la novamente para evitar a saturação do processo, o método tende a um limite de espessura da trilha. Os valores da espessura da trilha, medidos com o auxílio do MEV, são de entorno de $7 \mu\text{m}$.

Tabela 5.8 - Resistência das estruturas produzidas por evaporação de Ti e Ag, seguida da deposição química sem eletrodos de Ag em função do tempo.

Tempo Total (min)	Δt (min)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)
0	0	5,00	5,00
20	20	3,52	3,63
40	20	2,05	2,03
46	6	1,10	1,20
50	4	0,84	0,93
55	5	0,80	0,89
65	10	0,73	0,82
75	10	0,67	0,75
95	20	0,40	0,68

A Figura 5.23 mostra a superfície de uma trilha da malha metálica formada pelos procedimentos descritos. Nota-se que a superfície é mais uniforme que para o processo por *electroless* de Ni, Cu e Ag. A largura e a espessura da trilha são apresentadas na Figura 5.24. Verifica-se que a largura da trilha é similar trilha a obtida com o processo completo por *electroless* e que a altura é da ordem de $10 \mu\text{m}$.

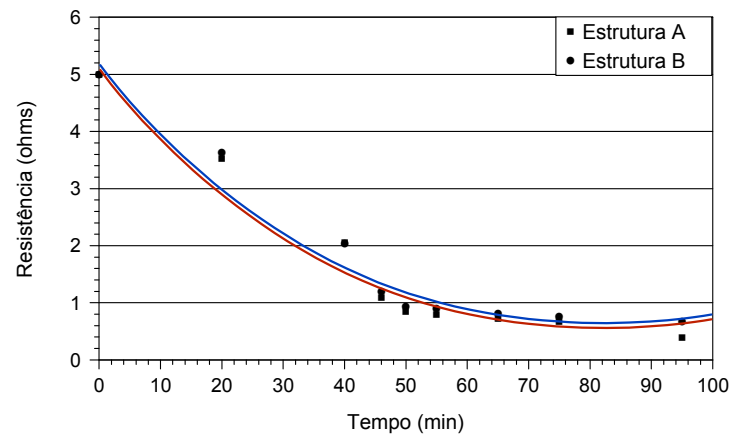
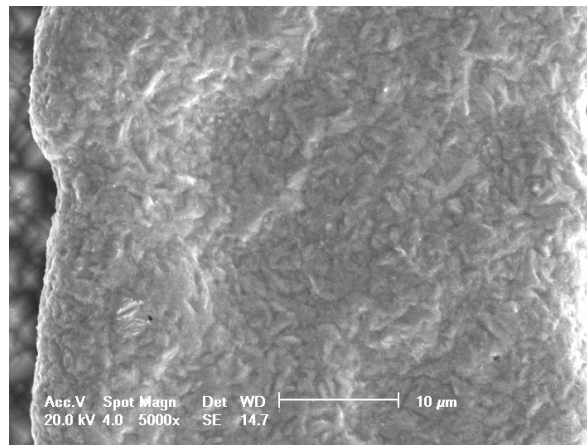
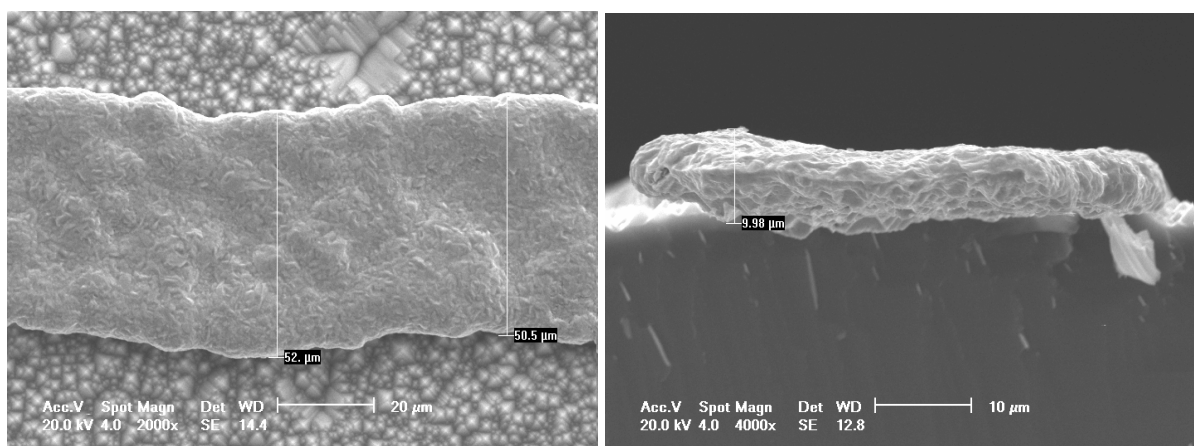


Figura 5.22 - Comportamento da resistência das estruturas correspondentes à trilha da malha metálica em função do tempo de imersão na solução para deposição de prata.



Figuras 5.23 - Superfície da trilha formada pela evaporação de Ti e Ag e *electroless* de Ag.



Figuras 5.24 - (a) Largura e (b) espessura da trilha formada pela evaporação de Ti e Ag e *electroless* de Ag.

5.5.3 Recozimento

O forno de infravermelho usado para o recozimento é visualizado na Figura 5.25. O aquecimento do forno é produzido com lâmpadas de radiação infravermelha e há três zonas centrais de aquecimento, onde se pode controlar uma temperatura independentemente da outra. O controle da velocidade da esteira e da temperatura é realizado através de um computador.

Em todos os processos de recozimento utilizou-se N_2 no ambiente. A velocidade da esteira foi de 11 polegadas por minuto (28 cm/min).

A seqüência de temperaturas na qual o conjunto de células solares foi submetido é apresentada na Tabela 5.9, juntamente com o fator de forma das células solares. Observa-se que um recozimento a $400\text{ }^\circ\text{C}$ é menos efetivo do que a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, para os recozimentos nas temperaturas de $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $550\text{ }^\circ\text{C}$, o fator de forma (FF), em média, permanece o mesmo. No entanto, na temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ este parâmetro diminui.



Figura 5.25 - Forno de infravermelho para recozimento da malha metálica.

Tabela 5.9 - Fator de forma das células solares sem recozimento e após recozimento na temperatura especificada.

Célula	Sem Recozimento	T=400°C	T=450°C	T=500°C	T=550°C	T=600°C
01	0,30	-	0,41	0,40	0,38	0,29
02	0,33	0,34	-	0,38	0,38	0,28
03	0,43	-	0,43	0,36	0,41	0,26
04	0,43	0,37	-	0,41	0,40	-
05	0,37	-	0,38	0,37	0,37	0,38
06	0,37	0,37	-	0,37	0,36	0,38

Para confirmar os resultados a mesma análise foi realizada para a tensão de circuito aberto (V_{oc}). Os resultados são apresentados na Tabela 5.10. A comparação dos resultados demonstra que os maiores valores da V_{oc} ocorrem para a temperatura de recozimento de 550 °C. Um comportamento similar foi verificado para a corrente de curto-circuito (I_{sc}). Então, conclui-se que a temperatura de recozimento no forno de infravermelho deve ser 550 °C.

Tabela 5.10 - Tensão de circuito aberto (mV) das células solares sem recozimento e após recozimento na temperatura especificada.

Célula	Sem Recozimento	T=400°C	T=450°C	T=500°C	T=550°C	T=600°C
01	190	-	513	515	543	540
02	325	393	-	470	541	537
03	517	-	530	527	549	-
04	505	507	-	516	548	-
05	531	-	533	534	532	531
06	527	527	-	527	524	525

6 CONCLUSÕES E CONTINUIDADE

Os objetivos desta dissertação foram implementar e otimizar o processo para obtenção do emissor n^+ , o processo de *gettering* bem como a metalização por deposição química sem eletrodos em substrato de silício *Czochralski*, tipo p.

Nas simulações das regiões frontal e posterior, se constatou a possibilidade de obter dispositivos com 18% de eficiência, para metalizações realizadas por *electroless* com intervalos de resistência de folha de 114 $\Omega/$ a 148 $\Omega/$.

O tempo e a temperatura de difusão para formar o emissor n^+ no forno de difusão convencional, a partir da deposição do líquido Phosphorus Film P509 foram otimizados experimentalmente para obter a resistência de folha simulada e processos de *gettering* efetivos. Constatou-se que a temperatura de 800 °C e tempo de difusão de 15 minutos, resultam em valores da resistência de folha de 80 $\Omega/$ e tempo de vida dos portadores minoritários de 300 μ s. O aumento neste último parâmetro é de 400%, comprovando-se que os processos de *gettering* são efetivos. Um processo de decapagem do emissor n^+ foi implementado para ajustar a resistência de folha. Porém, simulações de células solares com o programa PC-1D comprovaram que a resistência de folha de 80 $\Omega/$ produz dispositivos com eficiência da ordem de 18% para o valor do tempo de vida dos minoritários medido.

A metalização por deposição química sem eletrodos, também denominada de *electroless*, foi implementada pela deposição de Ni, Cu e Ag. Para depositar um filme de níquel de aproximadamente 1 μ m, foi necessário ativar a superfície em uma

solução com paládio, durante um minuto. A deposição foi implementada no banho SURTEC 830-B e na temperatura de 62 °C durante um tempo de 25 min. O processo de deposição química do cobre foi implementado na solução COBREFLASH CI-160 e temperatura de 23 °C durante 25 minutos e, segundo o boletim do banho, a espessura do filme é de 0,3 µm a 0,5 µm. A deposição de prata foi implementada no banho Pré-ElectroSilver na temperatura de 23 °C. No primeiro processo as amostras foram inseridas na solução por 5 minutos, retiradas e inseridas novamente por 20 minutos. A espessura, medida no MEV, foi da ordem de 6 µm. A seguir, uma subsequente deposição foi realizada por 20 minutos e a espessura encontrada foi de 10 µm. Mediram-se valores da resistência elétrica nas estruturas de 3 mm de comprimento, desenhadas para tal fim, de 0,26 Ω. A eficiência dos protótipos de células solares fabricados sem filme anti-reflexo foi de 10 %, com valores baixos do fator de forma da ordem de 0,5. Para células com valores da resistência da estrutura desejados, podem-se obter dispositivos com eficiência de 15,5 %. O processo demonstrou ser pouco repetitivo. Porém, um processo inserindo as lâminas em intervalos de tempo determinados pode ser eficaz.

Para comparar os resultados obtidos com a malha metálica depositada por *electroless*, foi implementado o processo de metalização por evaporação seguido da deposição de prata por *electroless*. Foram desenvolvidos três processos de deposição de prata. Constatou-se que no processo onde as lâminas são inseridas e retiradas da solução, em intervalos de tempo específicos, apresentou os melhores resultados. Concluiu-se que a deposição de prata por *electroless* sobre prata evaporada deve ser implementada em etapas nas quais as lâminas são inseridas e retiradas do banho. Para a deposição executada em oito etapas com um tempo total de 95 minutos, a espessura das trilhas da malha metálica obtida foi de 7 µm e a resistência da estrutura de medida de 3 mm de comprimento foi de 0,5 Ω, a temperatura. Constatou-se que a temperatura adequada de recozimento deve ser de 550 °C, com N₂ no ambiente. A eficiência dos protótipos de células solares, sem filme anti-reflexo, foi de 11 %, com fator de forma de 0,5. Portanto, concluiu-se que ambos os processos de metalização apresentaram resultados similares.

Como continuidade deste trabalho sugere-se:

- Otimizar experimentalmente a região de BSF formada com o dopante o líquido *Poly*

Boron film PBF20 e pela evaporação de alumínio;

- Viabilizar a difusão simultânea de ambas as faces das células solares;
- Aprofundar a análise da deposição de prata por *electroless* em várias etapas e estudar a máxima espessura depositada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SCHEER, H. The solar age. **Deutschland Magazine**, Frankfurt, dez. , 2000.
- 2 GELLING, S. Snapping together a PV system. **Photon International**, Aachen, mai., 2006.
- 3 JONES, J. California, not dreaming. **Renewable Energy World**, London, jun. 2006.
- 4 ZANESCO, I. et al. Implementação e análise de sistemas fotovoltaicos autônomos. **X Congresso Brasileiro de Energia**, Rio de Janeiro, 2004, p. 530-541.
- 5 MOEHLECKE, A. Células solares eficientes e de baixo custo. **XVIII Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, Brasília, 2002, p. 15-76.
- 6 GREEN, M. A. **Solar Cells**. Rosebery: Bridge Printery Pty, 1992, 274p.
- 7 GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J. E.; VOSS, B. **Crystalline silicon solar cells**. Chinchester: John Willey & Sons, 1998, 237p.

- 8 LUQUE, A. **Solar cells and optics for photovoltaic concentration**. Bristol and Philadelphia: Adam Hilger, 1989, 531p.
- 9 DEL CAÑIZO, C. et al. Cz bifacial solar cells. **IEEE Electron Device Letters**, v. 21, n. 4, 2000, p. 179-180.
- 10 ROHATGI, A. et al. Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 10, p. 1970-1977, 1999.
- 11 DOSH, P. et al. Rapid thermal processing of high-efficiency silicon solar cells with controlled in-situ annealing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 41, n.42, p. 31-39, 1996.
- 12 NOEK, S. et al. Optimized rapid thermal process for high efficiency silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 65, n. 1, p. 495-501, 2001.
- 13 EBONG, A. et al. A comprehensive study of the performance of silicon screen-printed solar cells fabricated with belt furnace emitters. **In: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, 2005, p. 1194-1197.
- 14 COUSINS, P.; HONSBURG, C.; COTTER, J. Single high temperature step selective emitter structures using spin-on dopant sources. **In: Conference Record, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, New Orleans, 2002, p. 281-284.
- 15 JUVONEN, T.; HÄRKÖNEN, J. H.; KUIVALAINEN, P. High efficiency single crystalline silicon solar cells. **Physica Scripta**, v. 101, p. 96-98, 2002.
- 16 LAUTENSCHLAGER, H. et al. Mc-silicon solar cells with >17% efficiency. **In: 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Anaheim, 1997, p. 7-12.
- 17 AURREKOTXEA, L. **Recombinación superficial y de volumen en células solares con tecnología fósforo-aluminio sobre silicio**. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madrid, Madrid, 2002, 176p.

- 18 DEL CAÑIZO, C. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicación a estructuras de células solares**. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madrid, Madrid, 2000, 200p.
- 19 DAVIS, J. et al. Impurities in silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 27, n.1, p. 677-687, 1980.
- 20 WEBER, E. R. Transition metals in silicon. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 30, n.1, p. 1-22, 1983.
- 21 GRAFF, K. **Metal impurities in silicon device Fabrication**. Berlin: Springer - Verlag, 1994, 216p.
- 22 PLEKHANOV et al. Modeling of gettering of precipitated impurities from Si for carrier lifetime improvement in solar cell applications. **Journal of Applied Physics**, v.86, n.5, p. 2453-2458, 1999.
- 23 THOMPSON, R.; TU, K. Low temperature gettering of Cu, Ag and Au across a wafer of Si by Al, **Applied Physics Letters**, v. 41, n.5, p. 440-442, 1982.
- 24 JOSHI, S.; GÖSELE, U.; TAN, T. Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering, **Journal Applied Physics**, v. 77, n. 5, p. 3858-3863, 1995.
- 25 HIESLMAIR, H.; WEBER, E. Aluminum backside segregation gettering. In: **25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 1996, Washington, 1996, p. 441-444.
- 26 MCHUGO, S.; HIESLMAIR, H.; WEBER, E. Aluminium gettering in single and multicrystalline silicon. In: **5th Workshop on the Role of Impurities and Defects in silicon Device Processing**, Colorado, 1995, p. 133-136.
- 27 SHUBERT, W.; GEE, J. Phosphorus and aluminium gettering - investigation of synergistic effects in single-crystal and multicrystalline silicon. In: **25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Washington, 1996, p. 437-440.

- 28 JOSHI, S. M. Improvement of minority carrier diffusion length in Si by Al gettering. **Journal Applied Physics**, v. 77, n.8, p. 3858-3863, 1995.
- 29 BRUTON, T. M. et al. Maximizing minority carrier lifetime in high efficiency screen printed silicon BSF cells. **In: 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, Barcelona, 1991, p. 667-669.
- 30 LUQUE, A. Segregation model for Si gettering by Al, **Physica Status Solidi A**, v.155, p. 42-49, 1995.
- 31 MAHFOUD, K.; PIVAC, B.; MULLER, J. C. P/Al co-gettering effectiveness in various polycrystalline silicones. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.46, p. 123-131, 1997.
- 32 HARTITI, B. et al. P. Large diffusion length enhancement in silicon by rapid thermal codiffusion of phosphorus and aluminum. **Journal Applied Physics**, v.63, p. 1249-1251, 1993.
- 33 KANG, J.; SCHRODER, D. Gettering in silicon. **Journal Applied Physics**, v.65, n. 8, p. 2974-2985, 1989.
- 34 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**, v.62, n. 4, p.369, 2000.
- 35 AURREKOETXEA, L. et al. Measurement of bulk and rear recombination components and application to solar cells with an Al back layer. **Solid-State Electronics**, v.49, p. 49-55, 2005.
- 36 PERICHAUD, I. Gettering of impurities in solar silicon. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.72, p. 315-326, 2002.
- 37 OURMAZD, A.; SCHRÖTER, W. Phosphorus gettering and intrinsic gettering of nickel in silicon. **Applied Physics Letters**, v.45, n. 7, p. 781-783, 2002.

- 38 LECROSNIER, D. et al. Gold gettering in silicon by phosphorus diffusion and argon implantation: mechanisms and limitations, **Journal of Applied Physics**, v.52, n.8, p. 5090-5097, 1981.
- 39 SCHRÖTER, W.; KÜHNAPFEL, R. Model describing phosphorus diffusion gettering of transition elements in silicon. **Applied Physics Letters**, v.56, n. 22, p. 2207-2209, 1990.
- 40 BRONNER, G. B.; PLUMMER, J. D. Gettering of gold in silicon: a tool for understanding the properties of silicon interstitials, **Journal of Applied Physics**, v.61, n. 12, p. 5286-5298, 1987.
- 41 COFFA, S. et al. Kinetics and thermodynamics constraints in Pt gettering by P diffusion in Si. **Journal of Applied Physics**, v.80, n.1, p. 161-166, 1996.
- 42 SIMON, J.; PERICHAUD, I. Influence of oxygen on the recombination strength of dislocations in silicon wafers. **Materials Science and Engineering: B**, v.36, n.1, 1996, p. 183-186.
- 43 MCHUGO, S. A et al. Competitive gettering of copper in Czochralski silicon by implantation-induced cavities and internal gettering sites. **Applied Physics Letters**, v.69, n.20, p.3060-3062, 1996.
- 44 MAHFOUD, K. et al. Influence of carbon and oxygen on phosphorus and aluminum co-gettering in silicon solar cells. **Materials Science and Engineering: B**, v.36, n.1, p.63-67, 1996.
- 45 SCHUBERT, W.; GEE, J. M. Phosphorus and aluminum gettering - investigation of synergistic effects in single crystal and multicrystalline silicon. In: **25th IEEE Conference Record of the Photovoltaic Specialists**, Washington, p. 437-440, 1996.
- 46 SCHINDLER, R. The art of living with defects in silicon: gettering and passivation. **Solid State Phenomenon**, v.37, p. 343-346, 1994.

- 47 HIESLMAIR, H.; MCHUGO, S. A.; WEBER, E. External gettering comparison and structural characterization of single and polycrystalline silicon. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v.378, p.327-332, 1995.
- 48 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.
- 49 SHAO, L. et al. Boron diffusion in silicon: the anomalies and control by point engineering. **Materials Science and Engineering: B**, v.42, n.1, p. 65-114, 2003.
- 50 MYERS, S. M. et al. Metal gettering by boron-silicide precipitates in boron-implanted silicon. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.127, p. 291-296, 1997.
- 51 MALLMANN, A. P. Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos. Dissertação de Mestrado, PUCRS, Porto Alegre, a ser defendida.
- 52 CUEVAS, A.; RUSSEL, D. Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells. **Progress in photovoltaics: Research and applications**, v. 8, n.6, p. 603-616, 1992.
- 53 SCHRODER K. **Semiconductor Material and Device Characterisation**. New York: John Wiley & Sons, 1990, 800p.
- 54 KING D.; BUCK M. Experimental optimization of anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells. **In: Conference Record, 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Las Vegas, 1991, p.303-308.
- 55 GEE, J.; WENHAM, S. Advanced processing of silicon solar cells, **In: Tutorial Conference Record, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Louisville, 1993.
- 56 Lifetime Factors in Silicon. **ASTM Special Technical Publication 712**, ASTM, Philadelphia, 1980, 250p.

- 57 YABLANOVITCH, E.; GMITTER, T. A contactless minority lifetime probe of heterostructures, surfaces, interfaces and bulk wafers. **Solid-State Electronics**, v.35, n. 3, 1992, p. 216-267.
- 58 IRE Standards on Measurement of Minority-carrier Lifetime in Germanium and Silicon by the Method of PCD, **61 IRE 28. S2**.
- 59 JIMENO, J. C. **Caracterización y fabricación de células solares bifaciales de silício policristalino**. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madrid, Madrid, 1987, 280p.
- 60 KERN, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal Electrochemical Society**, v.137, n. 6, p. 1887-1891, 1990.
- 61 FILMTRONICS Inc. Semiconductor Process Materials, **Manual for spin-on diffusants**, Pensylvania, 1999.
- 62 PETER, S. et al. RTP processing 17,5% efficient silicon solar cells featuring a record small thermal budget. **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Glasgow, 2000, p.1-6.
- 63 CECCHINI, T. **Otimização das regiões altamente dopadas de células solares fabricadas por processos térmicos rápidos**. Dissertação de Mestrado, PUCRS, Porto Alegre, 2003, 101p.
- 64 CABALLERO, L. et al. Influence of P gettering thermal step on light-induced degradation in Cz Si. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 88, p. 247-256, 2005.
- 65 SANA, P.; SALAMI, J.; ROHATGI, A. Fabrication and analysis of high-efficiency polycrystalline silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 40, n. 8, 1993, p. 1461-1468.
- 66 DEMESMAEKER, E. **Theoretical and experimental study of advanced concepts for high efficiency crystalline silicon solar cells**. Tese de Doutorado. Katholieke Universiteit Leuven, 1993, 185 p.

- 67 MOEHLECKE, A. **Conceptos Avanzados de Tecnologia para Células Solares com emissores p⁺ dopados com boro**. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madri, Madri, 1996, 202p.
- 68 TSAI, J. Shallow phosphorus diffusion profiles in silicon. **Proceedings of the IEEE**, v. 57, n. 9, p. 1499-1969, 1969.
- 69 MOEHLECKE, A. et al. Processamento de células solares de silício com material de baixo custo **Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica**, GPT-02, Uberlândia, 2003.
- 70 LEE, E.; KIM, D.; LEE, S. Ni/Cu metallization for low-cost high-efficiency PERC cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, n. 74, p. 65-70, 2002.
- 71 LOWENHEIM, F. A. **Electroplating**, McGraw-Hill, New York, 1978, 594p.
- 72 PAN, A. C. **Processo de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento rápido**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2004. [D](#)
- 73 BERGER, H. H. Models for contacts to planar devices. **Solid-State Electronics**, v.15, n.2, p. 145-158, 1972.
- 74 CHONG, C.; WENHAM, S.; GREEN, M. High-efficiency, laser grooved, buried contact silicon solar cells, **Applied Physics Letters**, v.52, n.5, p. 407-409, 1988.
- 75 GUO, J.; JEFFREY, E. Interdigitated backside buried contact solar cells. **Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Osaka, 2003, p. 11-18.
- 76 KUMAR, P. S.; NAIR, P. K. Structural transformations in electroless Ni-P-B deposits, **Plating and Surface Finishing**, v. 71, n. 5, p. 96-100, 1994..

- 77 GRAHAM, A. H. et al. The structure and mechanical properties of electroless nickel. **Journal Electrochemical Society**, v.112, n. 4, p. 401-412, 1965.
- 78 KAZUYUKI, S.; UENO, N. Composition and crystallinity of electroless nickel, **Plating and Surface Finishing**, v.131, n. 1, p. 111-116, 1984.
- 79 GOLDENSTEIN, A. et al. Additives for electroless nickel alloy coating processes. **Metal Finishing**, v. 99, n. 2, p. 77-83, 2001.
- 80 JAPPES, W; MAMOORTHY, B; IR, K. A study on the influence of process parameters on efficiency and crytallinity of electroless Ni-P deposits. **Journal of Materials Processing Technology**, Article in press.
- 81 DAS, L; CHIN, D. Effect of bath stabilizers on electroless nickel deposition on ferrous substrates, **Plating and Surface Finishing**, v.83, n.8 p. 55-61, 1996.
- 82 SAMPATH, K; NAIR K. Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits, **Journal of Materials Processing Technology**, v.56, n.1, p. 511-520, 1996.
- 83 KARMALKAR, S.; MARJORIE, R.; SUMITHRA, V. G. Adhesion of electroless nickel plating on polished silicon, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.16, n. 11, p. 1501-1507, 2002.
- 84 COLEMAN, M.; PRYOR, R.; SPARKS, T. The Pd₂Si/Pd/Ni-solder plated metallization system for silicon solar cells. **Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 597-602, 1978.
- 85 KARMALKAR, S.; BANERJEE, J. A Study of Immersion Processes of Activating Polished Crystalline Silicon for Autocatalytic Electroless Deposition of Palladium and Other Metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v.146, n. 2, p. 580-584, 1999.
- 86 RAMOS, C. R. **Processo de Metalização de Células Solares por Deposição Química Ni/Cu/Ag**. Relatório de Estágio Supervisionado – PUCRS, 2003.

87 MONDAL, A. Ni-B deposits on p-silicon using borohydride as a reducing agent, **Material Research Bulletin**, v.39, n.15, p. 2187-2192, 2004.

88 LIU, C. et al. Interfacial reactions of electroless nickel thin films on silicon. **Applied Surface**, v. 243, n.4, p. 261-266, 2005.