

**CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO  
CRISTALINO COM EMISSORES  
PROFUNDOS**

**Jorge Urdanivia Espinoza.**

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo aluno Jorge Urdanivia Espinoza e aprovada pelo Conselho Julgador. 14 de agosto de 1995*

  
**Orientador: Prof. Francisco das Chagas Marques.**

Tese apresentada no Instituto de Física  
“Gleb Wataghin”, Universidade Estadual  
de Campinas -UNICAMP-para obtenção  
do título de mestre em Física.

Julho de 1995

Ur2c

Urdanivia Espinoza, Jorge

Células solares de silício cristalino com emissores profundos / Jorge Urdanivia Espinoza. -- Campinas, SP : s.n. , 1995.

Orientador: Francisco das Chagas Marques.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Células solares. 2. Silício. 3. Fósforo. 4. Difusão. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA  
GLEB WATAGHIN

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO**  
**JORGE LUÍS URDANÍVIA ESPINOZA**

DATA: 28.07.95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. FRANCICO DAS CHAGAS MARQUES (Orientador)

- Profa. Dra. ANNETTE GORENSTEIN

- Prof. Dr. MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

**Dedico esta tese a minha mãe Micaela,  
a minha esposa Rosa e aos meus irmãos e irmãs:  
Susana, Rosa, Charo, Nancy, Mario e Carlos**

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Francisco das Chagas Marques pelo interesse e dedicação no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade proporcionada neste período.

Aos demais Professores do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Ivan Chambouleyron, Fernando Alvarez, Leandro Tessler e David Comedi pela colaboração.

Ao Prof. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho pelo uso do Laboratório do LPD, ao prof. Marcio Pudensi pelas medidas de SIMS, e ao Técnico Antonio De Godoy Von Zuben pelo auxílio em fotolitografia.

Ao Centro de Tecnologia de Informática (CTI), pela fabricação da máscara para fotolitografia.

Aos amigos e colegas do grupo: Ricardo Zanatta, Marcelo Mulato pela amizade e ajuda. A Fabio Fajardo, Johnny Vilcarromero, Ricardo Campomanes, Pablo Rovira, Françoise Toledo e Marcelo Bormioli pela amizade.

Aos técnicos do Laboratório de Conversão Fotovoltáica: Maria Izabel e Carlos Piacenti.

À Cláudia pelos trabalhos de secretaria.

Ao CNPq e SCT pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

E a todos que colaboraram.

## RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos células solares com junção profunda. Este tipo de estrutura é adotado com o objetivo de reduzir-se a concentração de fósforo nos emissores aumentando assim a coleção de fótons de alta energia e reduzindo a recombinação.

Utilizamos lâminas de silício cristalino *float-zone* (FZ), tipo-p, orientação (100), resistividade de  $1\Omega\text{-cm}$ . As difusões foram realizadas em tubo de quartzo aberto com fonte de  $\text{POCl}_3$ , à temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , seguidas de recozimento a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. As superfícies das células foram passivadas com óxido de silício crescido por oxidação térmica. Os contatos metálicos foram preparados por fotolitografia com cobertura total de cerca de 8% da área.

A melhor célula forneceu eficiência de 13.7%, tensão de circuito aberto  $V_{ca} = 592\text{ mV}$ , corrente de curto circuito  $I_{cc} = 134\text{ mA}$ , fator de preenchimento  $FF = 69\%$ , resistência série  $R_s = 0.5\ \Omega$ , resistência paralela  $R_p = 5.7 \times 10^3\ \Omega$ , resistência de contatos  $\rho_c = 5 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}^2$ , fator de idealidade  $m = 1.9$ , e corrente de saturação  $I_0 = 1.1 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ , sob iluminação AM1.

## ABSTRACT

In this work we develop solar cells with deep junctions. This structure was adopted in order to reduce the emitters phosphorus concentration, increasing the high energy photons collection and reducing the recombination.

We used float zone (FZ) crystalline Silicon wafers p-type, (100), with resistivity of 1  $\Omega$ -cm. The diffusions were carried out in an open quartz-tube furnace at 850  $^{\circ}$ C, using a  $\text{POCl}_3$  liquid source, followed by annealing at 1050  $^{\circ}$ C, during 3 hours. Cells surfaces were passivated with Silicon dioxide growth by thermal oxidation. Metal contacts were prepared by photolithography covering  $\sim$  8% of the total area.

The best solar cell provided an efficiency of 13.7%, open circuit voltage  $V_{oc}$  = 592 mV, short circuit current  $I_{sc}$ =134 mA, fill factor FF = 69%, series reistance  $R_s$  =0.5  $\Omega$ , shunt resistance  $R_p$  =  $5.7 \times 10^3$   $\Omega$ , contact resistance  $\rho_c$ =  $5 \times 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}^2$ , ideality factor  $m$  = 1.9 and saturationcurrent density  $I_0$  =  $1.1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, under illumination AM1.

# ÍNDICE

## Capítulo I

I.-Introdução	1
I.1-Referências	4

## Capítulo II

II- Teoria de Difusão	5
II.1- Mecanismos de Difusão	6
II.2- Equação de Difusão	8
II.3- Perfis de Difusão	9
II.4- Difusão Extrínseca	12
II.5- Coeficiente de Difusão Dependente da Concentração	12
II.6- Difusão em Silício	15
II.7- Referências	15

## Capítulo III

III- Células Solares	18
III.1- O Silício Cristalino	19
III.2- O Espectro Solar	20
III.3- Junção p-n	21
III.4- Circuito Elétrico Equivalente	24
III.5- O Efeito Fotovoltáico	25
III.6- Parâmetros Básicos	27
III.7- Mecanismos de Transporte	29
III.8- Corrente no Escuro	29
III.9- Característica I vs. V sob Iluminação	31
III.10- Referências	32

## Capítulo IV

IV- Procedimento Experimental	33
IV.1- Fabricação de Células Solares com Junção Profunda	34
IV.2- Medidas de Corrente vs. Voltagem	46
IV.3- Medidas da Resistência de Contatos	47
IV.4- Referências	50

## Capítulo V

V- Resultados e Discussões	51
V.1- Difusão de Fósforo	52
V.2- Características Básicas	57
V.3- Características I vs. V sob Iluminação	58
V.4- Mecanismos de Transporte	59
V.5- Característica I vs. V no Escuro	60
V.6- Resistência Paralela e Série	64
V.7- Referências	67

## Capítulo VI

VI- Conclusões	68
----------------	----

# Capítulo I

## I- INTRODUÇÃO

Células solares construídas sobre substrato de silício cristalino tipo-p, com difusão térmica de fósforo para obter a junção p-n, são ainda hoje, desde sua primeira fabricação em 1954 por Chapin <sup>[1]</sup>, motivo de estudo, para melhorar sua eficiência. Hoje tem-se alcançado eficiências superiores a 20%<sup>[2]</sup> em laboratórios, mas utilizando-se técnicas sofisticadas e caras.

O grande problema está em melhorar a eficiência das células industrialmente produzidas (que estão na faixa de 13%), sem elevar significativamente seus custos de fabricação. Por exemplo, na indústria a região n das células solares se obtém por difusão térmica de fósforo num ambiente supersaturado deste elemento. Esta saturação faz com que, na região próxima à superfície, penetre mais fósforo que o necessário. Este fósforo em excesso é eletricamente inativo, não se ioniza e cria numerosos centros de recombinação; esta camada assim criada é chamada de “camada morta” (ver fig.4 cap.V).

Uma alternativa para se evitar a “camada morta” é criar um emissor muito fino  $\sim 0.1\mu\text{m}$ , e com uma concentração de fósforo muito pequena (resistividade de folha  $\sim 500 \Omega/\square$ ). Este tipo de célula é chamada de “célula violeta”<sup>[3]</sup> por sua boa coleção de luz na faixa de 600 nm. A eficiência alcançada por estas células é de 15 %, mas a indústria não pôde incorporar este tipo de emissores porque são incompatíveis com a tecnologia de metalização a baixo custo. Por outro lado, quando o emissor é muito fino a concentração de dopantes na superfície é muito baixa, aumentando a resistência de contato e a recombinação nas áreas de contato entre a grade metálica/semicondutor, degradando a eficiência da célula.

Uma boa alternativa para superar os problemas mencionados acima é fazer emissores relativamente profundos<sup>[4,5]</sup>, com uma concentração superficial baixa, e com uma resistividade de folha também baixa. Assim, na ausência da “camada morta” e com uma boa passivação da superfície, a coleção de portadores gerados pela luz violeta é aumentada. O fato da junção p-n ser relativamente profunda, faz com que a probabilidade de curto-circuito (por furos do emissor) ao se fazer a grade metálica, seja muito menor, o que seria uma boa opção para a fabricação industrial.

Neste trabalho decidimos investigar células solares fabricadas com junções profundas. Este trabalho requer várias modificações em relação às células do tipo convencional. Entre estas modificações estão: a) o processo de preparação da difusão para reduzir a concentração total de fósforo no emissor e manter uma concentração superficial suficiente para não aumentar a resistência de contato; b) passivação da superfície. Com a redução na concentração de fósforo na superfície é necessário passivá-la para reduzir a recombinação. Este processo de passivação é realizado com uma oxidação térmica; c) deposição de contatos por fotolitografia. Este processo é indispensável uma vez que existe a necessidade de se abrir uma janela no óxido formado para se eliminar a resistência série. A utilização destes

processos significa uma mudança completa no processo de fabricação das células, devido ao fato das células convencionais possuírem uma profundidade de junção de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  com alta concentração de fósforo e contatos depositados pelas técnicas de *Silk-Screen* e/ou evaporação com máscara de sombreamento<sup>[6]</sup>.

Esta tese está dividida em 6 capítulos. O capítulo 2 trata da teoria básica da difusão, assim como dos mecanismos pelos quais esta ocorre. No capítulo 3 apresenta-se a base do funcionamento de uma célula solar. A descrição dos processos experimentais, junto com as montagens dos instrumentos utilizados são mostrados no capítulo 4. No capítulo 5 apresentam-se os resultados e discussões derivados deste trabalho, e por fim as conclusões no capítulo 6.

## I.1- REFERÊNCIAS

- [1] D.M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. **25**,676,(1954).
- [2] Grenn, M. A., Zhao, J., Blakers, A. W., Electron Devices Lett. EDL-7,10 (1986).
- [3] Lindmayer J., Allison J. F., Conference Record, 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Silver Spring, Md., 83,(1972).
- [4] Cuevas A., Balbuena M., IEEE, 429, (1988).
- [5] Blakers M. and Green M.A., Appl. Phys. Lett.,**48**,215 (1986).
- [6] M.A. Green, Solars Cells- Operating Principles, Technology and System Applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J. (1982).

## Capítulo II

### II) TEORIA DE DIFUSÃO

Um átomo difunde-se na matéria quando muda sua posição com relação ao tempo. Este processo (chamado difusão) está sempre ocorrendo na matéria e pode ser ativado pela temperatura.

Num cristal em equilíbrio termodinâmico, as difusões mantêm, em média, o potencial químico constante em toda a matéria. Entretanto, se em algum ponto da matéria existe uma maior concentração atômica com o conseqüente aumento do potencial químico, estes átomos tendem a se redistribuir a fim de novamente igualar o potencial químico em toda a matéria. Este processo pode em alguns casos ser muito lento (da ordem de milhares de anos), o que propicia a utilização das propriedades eletrônicas causadas por gradientes de concentração.

## II.1) MECANISMOS DE DIFUSÃO<sup>[1,2]</sup>

Num cristal existe um arranjo regular dos sítios da rede, que são posições energeticamente favoráveis para os átomos. A suposição básica, feita para explicar a difusão, é que cada átomo difusor faz uma série de saltos entre os vários sítios da rede em equilíbrio. Estes saltos têm direções aleatórias, o que permite a migração de átomos através do cristal.

Um número de possíveis mecanismos de difusão pode ser distinguido. Entre outros temos os seguintes:

### 1) Mecanismo de Intercâmbio Direto

Possivelmente o mecanismo mais simples, é o intercâmbio direto entre dois átomos vizinhos, tal como é mostrado na fig.1.(esquema 1). Este mecanismo é pouco provável em cristais com estruturas atômicas compactas, já que cada átomo está cercado estreitamente por seus vizinhos.

### 2) Mecanismo de Intercâmbio Cíclico

É uma variação do mecanismo de Intercâmbio, que é ilustrado na fig.1.(esquema 2). Aqui o número de átomos (três ou mais), que estão situados em forma de anel giram em conjunto.

### 3) Mecanismo Intersticial

Aqui um átomo movimenta-se através do cristal por saltos diretos de um interstício a outro. Este mecanismo é particularmente provável para a difusão de pequenos átomos de impureza, que facilmente se encaixam nos interstícios, fig.1. (esquema 4).

### 4) Mecanismo Intersticial Indireto

Quando o átomo intersticial é aproximadamente igual em tamanho aos átomos da rede, a difusão mais provável de acontecer é pelo mecanismo intersticial indireto. Aqui o átomo não se move diretamente a outro interstício, o átomo que inicialmente encontrava-se num sítio da rede é deslocado a um interstício, com se mostra na fig.1.(esquema 5).

### 5) Mecanismo Crowdion

Um terceiro tipo de mecanismo intersticial, é o Crowdion, que se mostra na fig.1. (esquema 6). Aqui um átomo adicional é introduzido numa fila de átomos, mais ou menos compacta, e os átomos se deslocam ao longo desta fila.

### 6) Mecanismo de Vacância

No equilíbrio térmico, um cristal, a uma temperatura acima do zero absoluto, contém certo número de sítios da rede vacantes. Estas vacâncias provêm um fácil caminho para a difusão. Assim, neste mecanismo, a difusão ocorre por meio do salto do átomo à vacância vizinha, isto é, o átomo e a vacância trocam posições, tal como vê-se na fig.1 (esquema 3).

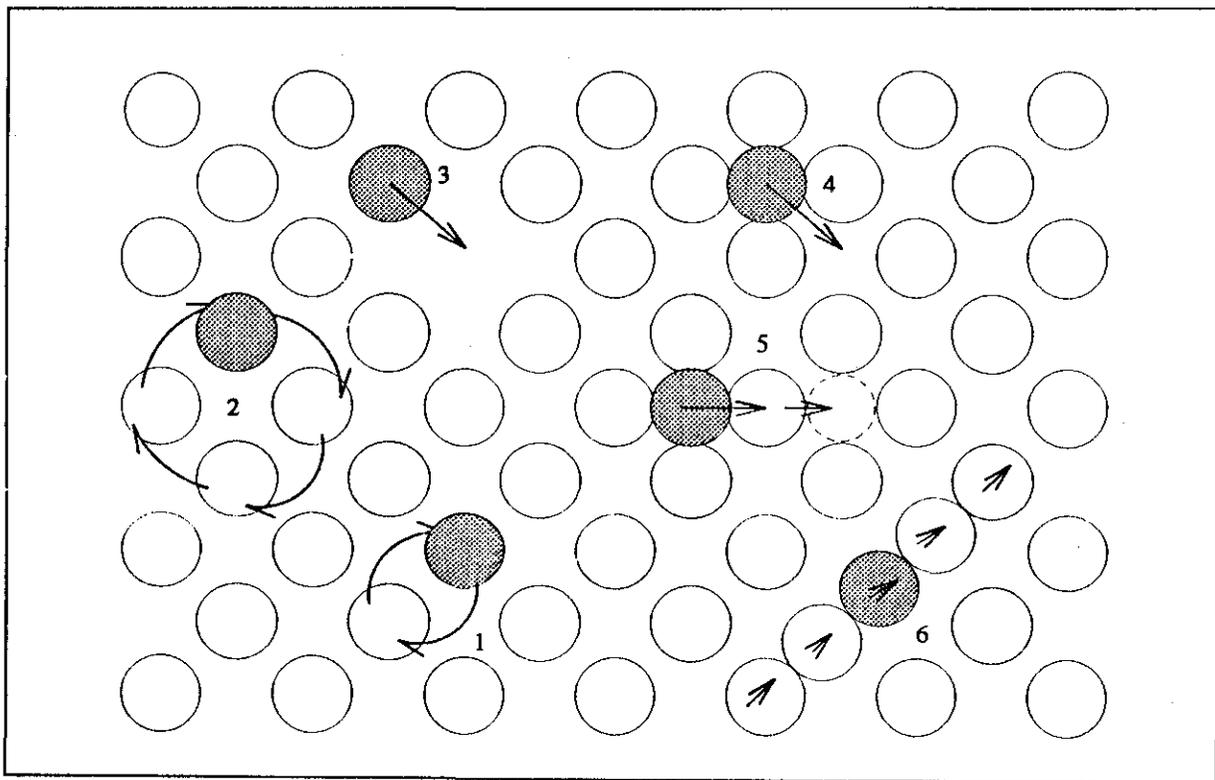


Fig. 1. Esquema dos principais mecanismos de difusão: 1) Intercâmbio direto, 2) Intercâmbio cíclico, 3) Vacância, 4) Intersticial direto, 5) Intersticial indireto e 6) Crowdion.

## II.2) EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

O estudo matemático da difusão apoia-se sobretudo nas leis de Fick<sup>[1,2]</sup>. O fluxo,  $F$  de uma espécie de átomos está relacionado com o gradiente de concentração pela primeira lei de Fick, isto é:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Onde  $F$  é o vetor cujo módulo é o fluxo de partículas e cuja direção e sentido são dados pelo gradiente de concentração  $C$ , e  $D$  é conhecido como o coeficiente de difusão ou difusividade. O sinal negativo da equação (1) indica que o fluxo de impurezas está na direção contrária ao gradiente de concentração. A dependência de  $D$  com a temperatura é geralmente descrita por:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

Onde  $D_0$  é um fator independente da temperatura e  $E_a$  é a energia de ativação do mecanismo pelo qual está ocorrendo a difusão. O conhecimento de  $D$  é importante uma vez que, se constante, ele nos permite controlar a difusão e, se variável, nos dá informação sobre o mecanismo de difusão.

Para o modelo de difusão intersticial,  $E_a$  está relacionada com a energia que requer um átomo dopante para mover-se de um interstício a outro. Os valores desta energia estão entre 0.5 a 1.5 eV<sup>[3]</sup>.

Para o modelo de difusão por vacância, a energia de ativação está relacionada tanto com a energia de movimento quanto com a de formação da vacância, assim  $E_a$  é maior que a de intersticial e os valores estão entre 3 e 5 eV<sup>[3]</sup>.

A variação do fluxo no tempo é dada pela equação da continuidade, isto é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (3)$$

Quando a concentração de dopantes é baixa, o coeficiente de difusão pode ser considerado independente da concentração, e a eq.3 fica :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

que é conhecida como a segunda lei de Fick.

A figura 2 mostra os coeficientes de difusão de vários dopantes no silício, a baixas concentrações<sup>[4]</sup>.

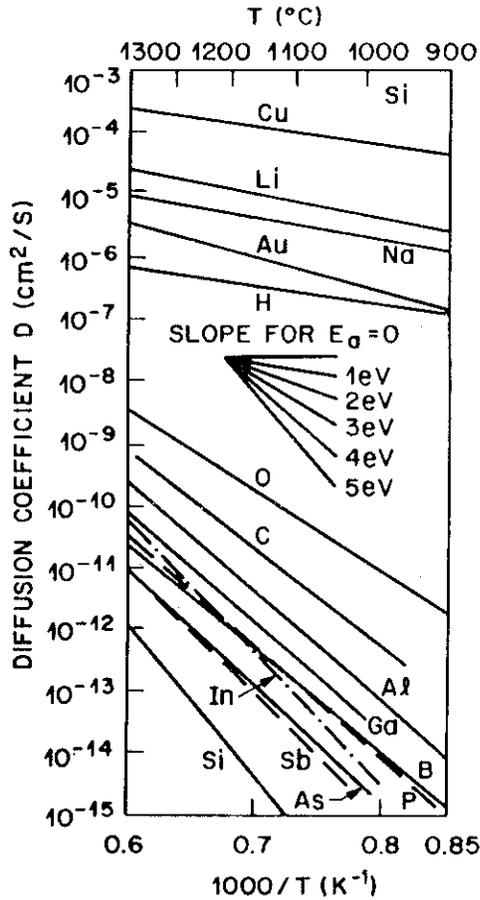


Fig.2. Coeficiente de difusão de várias impurezas dopantes no silício, como função da temperatura.

### II.3) PERFIS DE DIFUSÃO

O perfil de difusão dos átomos dopantes é dependente das condições inicial e de contorno. Aqui, consideraremos dois dos mais importantes métodos de difusão:

- a) Difusão com concentração superficial constante, neste caso os átomos dopantes são transportados de uma fonte de vapor até a superfície do semiconductor, onde começa a difundir dentro deste;
- b) Difusão com concentração total constante, neste

caso a quantidade de átomos dopantes é fixa sobre a superfície do semiconductor e é subsequentemente difundida dentro deste. Vejamos como são as soluções da segunda lei de Fick para estes dois casos.

a) Difusão com concentração superficial constante:

Condição inicial:

$$t = 0 \Rightarrow C(x,0) = 0 \quad (5)$$

Condições de contorno:

A concentração dopante dentro do semiconductor é inicialmente zero.

$$C(0,t) = C_s \quad (6a)$$

e

$$C(\infty,t) = 0 \quad (6b)$$

Onde  $C_s$  é a concentração superficial (em  $x = 0$ ) que é independente do tempo. A segunda condição diz que para grandes distâncias da superfície do semiconductor, não existem átomos dopantes.

A solução da equação de difusão (segunda lei de Fick) que satisfaz estas condições, é dada pela seguinte expressão<sup>[5]</sup>:

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (7)$$

Onde  $\operatorname{erfc}$  é a função erro complementar e  $\sqrt{Dt}$  é definido como o comprimento de difusão. O perfil de difusão é mostrado na fig.3a, onde está plotada a concentração normalizada vs a profundidade da difusão, para três diferentes tempos de difusão (ou três diferentes comprimentos de difusão).

b) Difusão com concentração total constante:

Neste caso uma quantidade fixa (ou constante) de dopante é depositada sobre a superfície do semiconductor, como uma fina camada e a partir daí, difundida dentro deste.

Condição inicial:

$$t=0 \Rightarrow C(x,0)=0 \quad (8)$$

Condições de contorno:

$$\int_0^{\infty} C(x,t) dx = S \quad (9a)$$

e

$$C(\infty,t)=0 \quad (9b)$$

Onde S é a quantidade total de dopante por unidade de área.

A solução que satisfaz estas condições é:

$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (10)$$

Esta expressão é uma distribuição do tipo Gaussiana. Com o transcorrer do tempo os átomos dopantes irão introduzir-se no semiconductor e, como a quantidade total de dopante é fixa, a concentração superficial de dopante vai decrescendo conforme o tempo passa, tal como vemos na fig.3b.

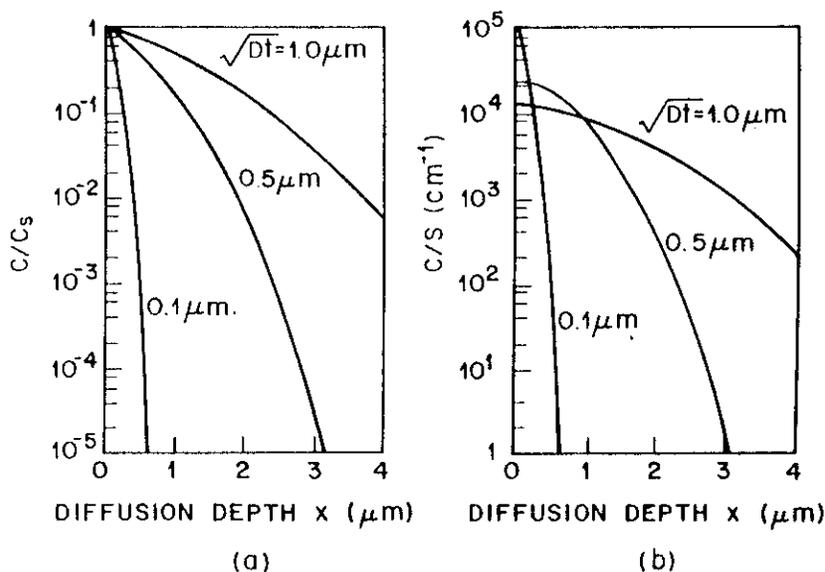


Fig.3 Perfis de difusão. a) Função erro complementar normalizada (erfc) vs. distância. b) Função gaussiana normalizada vs. distância (profundidade de difusão).

## II.4) DIFUSÃO EXTRÍNSECA

Os perfis de difusão discutidos na seção anterior são para coeficientes de difusão constante. Estes perfis acontecem quando a concentração de dopante é menor que a concentração de portadores intrínsecos ( $n_i$ ) à temperatura de difusão (exemplo: a  $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_i = 5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  para o silício). Os perfis dopantes que têm concentrações menores que  $n_i$  estão na região de difusão intrínseca como na fig.4. Nesta região os perfis de dopantes resultantes da difusão sequencial ou simultânea de impurezas tipo "n" ou "p" podem ser determinados por superposição, isto é, as difusões podem ser tratadas independentemente. Porém, para concentrações acima de  $n_i$  entramos na região de difusão extrínseca, onde o coeficiente de difusão torna-se dependente da concentração<sup>[6]</sup>. Na região de difusão extrínseca os perfis de difusão são mais complicados e existem interações e efeitos cooperativos que afetam as difusões sequenciais ou simultâneas.

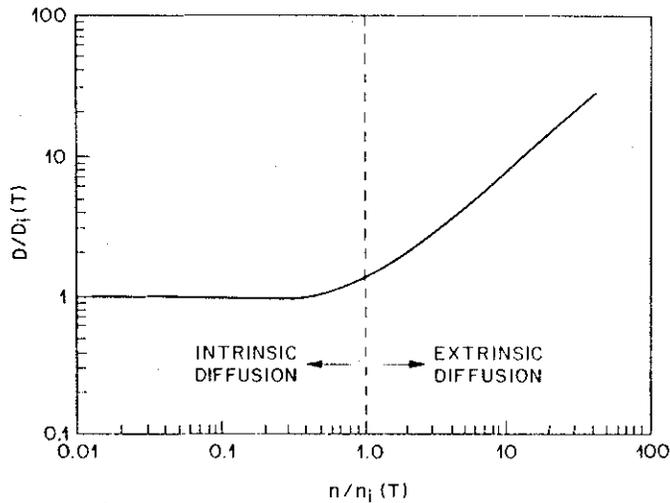


Fig. 4 Coeficiente de impurezas doadoras vs. concentração eletrônica, ilustrando-se as regiões de difusão intrínseca e extrínseca<sup>[6]</sup>.

## II.5) COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO

Como foi dito previamente, quando um átomo da rede ganha suficiente energia de vibração, deixa seu sítio de forma tal que uma vacância é criada. Dependendo da carga associada com a vacância podemos ter: uma vacância neutra ( $V^0$ ), uma vacância aceitadora ( $V$ ) ou uma vacância duplamente aceitadora ( $V^{2-}$ ), uma vacância doadora ( $V^+$ ) e assim por diante<sup>[3,2]</sup>.

Esperamos que uma densidade de vacância de um dado estado de carga (ou, número de vacâncias por unidade de volume ( $C_V$ )), tenha uma dependência com a temperatura similar à densidade de portadores, isto é:

$$C_V = C_i \exp\left[\frac{E_f - E_i}{kT}\right] \quad (11)$$

Onde  $C_i$  é a densidade de vacância intrínseca,  $E_f$  a energia de Fermi, e  $E_i$  a energia do nível de Fermi intrínseco.

Caso a difusão do átomo dopante seja dominada pelo mecanismo de vacância, espera-se que o coeficiente de difusão seja proporcional à densidade de vacâncias. Para baixas concentrações de dopantes ( $n < n_i$ ), o nível de Fermi coincide com o nível de Fermi intrínseco ( $E_f = E_i$ ). A densidade de vacância é igual a  $C_i$  e é independente da concentração dopante. O coeficiente de difusão que é proporcional a  $C_i$ , também é independente da concentração dopante. Para altas concentrações ( $n > n_i$ ) o nível de Fermi se deslocará em direção à borda da banda de condução (para vacâncias tipo doadoras) e o termo  $\exp(E_f - E_i)/kT$  fica maior que a unidade. Isto faz com que  $C_V$  aumente, o que por sua vez faz com que o coeficiente de difusão aumente, como é mostrado na fig.4.

Quando o coeficiente de difusão varia com a concentração de átomos dopantes a equação (3) seria usada ao invés da equação (4) na qual  $D$  é independente de  $C$ .

Consideraremos o caso onde o coeficiente de difusão pode ser escrito como:

$$D = D_s \left[\frac{C}{C_s}\right]^g \quad (12)$$

Onde  $C_s$  é a concentração superficial,  $D_s$  é o coeficiente de difusão na superfície e  $g$  é um número inteiro positivo. Para este caso, nós podemos escrever a eq. (3) como uma eq. diferencial ordinária e resolvê-la numericamente.

As soluções para um coeficiente de difusão num sólido com concentração superficial constante são mostradas na fig.5, onde também mostra-se a curva para o caso de um coeficiente de difusão constante  $D = \text{cte}$  (ou  $g = 0$ )<sup>[7]</sup>.

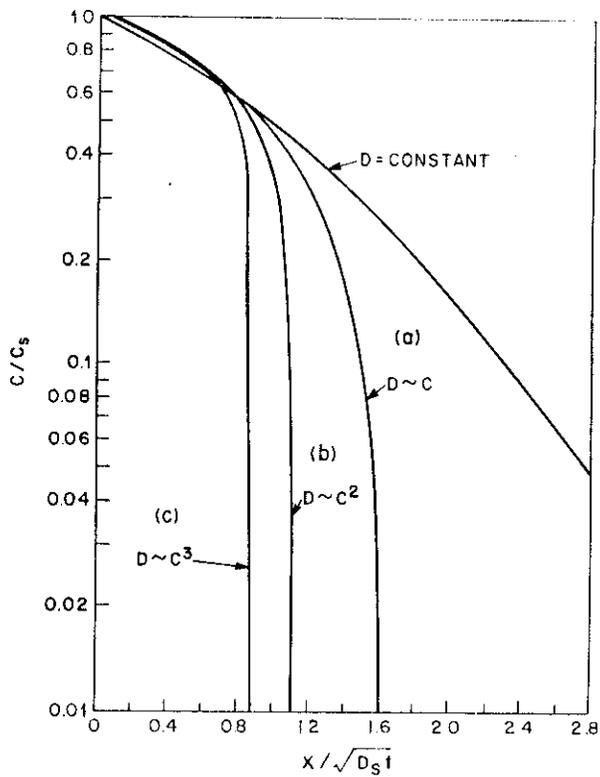


Fig.5 Perfis normalizados para a difusão extrínseca, onde o coeficiente de difusão é dependente da concentração<sup>[7]</sup>.

Da fig.5 notamos que para coeficientes de difusão dependentes da concentração, os perfis de difusão são muito abruptos a baixas concentrações ( $C \ll C_s$ ). Portanto, junções altamente abruptas são formadas quando difusões são feitas numa lâmina com uma base de impureza de tipo oposta.

O fato de existir um perfil dopante abrupto resulta numa profundidade de junção virtualmente independente da concentração da base.

A profundidade da junção é dada por:

$$x_j = 1.6\sqrt{D_s t} \quad \text{para } D \approx C \quad (g = 1) \quad (13a)$$

$$x_j = 1.1\sqrt{D_s t} \quad \text{para } D \approx C^2 \quad (g = 2) \quad (13b)$$

$$x_j = 0.87\sqrt{D_s t} \quad \text{para } D \approx C^3 \quad (g = 3) \quad (13c)$$

## II.6) DIFUSÃO EM SILÍCIO

As medidas dos coeficientes de difusão de fósforo como uma função da concentração de dopante, são mostradas na fig.6<sup>[6]</sup>. Esta figura apresenta também os coeficientes de difusão de arsênio no silício.

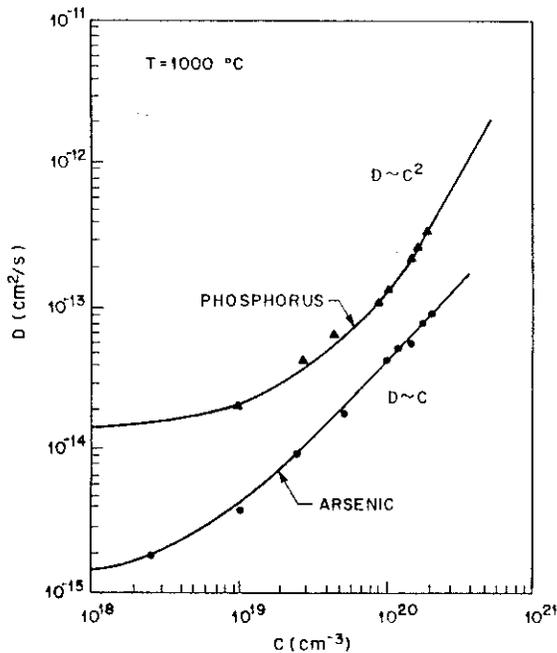


Fig.6 Coeficientes de difusão do fósforo e do arsênio no silício, em função da concentração dopante<sup>[6]</sup>.

A difusão de fósforo em silício é associada com uma vacância do tipo aceitador duplamente carregada ( $V^{2-}$ ), e o coeficiente de difusão a altas concentrações varia como  $C^2$  (fig.6). Nós esperaríamos que o perfil fosse semelhante à curva (b) da fig.5. Porém, devido a um "efeito de dissociação", o perfil mostra um comportamento anômalo.

A fig.7 mostra os perfis de difusão de fósforo para diferentes concentrações superficiais, depois de uma difusão de uma hora a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>. Quando a concentração superficial é baixa, corresponde à região de difusão intrínseca e o perfil é dado pela função erro complementar (curva a). Quando a concentração aumenta, o perfil começa a desviar-se da forma da função erro complementar (curvas b, c). Para muito altas concentrações (curva d), a parte do perfil perto da superfície é similar ao perfil mostrado na curva d da fig.7. Porém, à concentração  $n_e$ , surge um "ombro" que é seguido de uma rápida difusão na região da cauda.

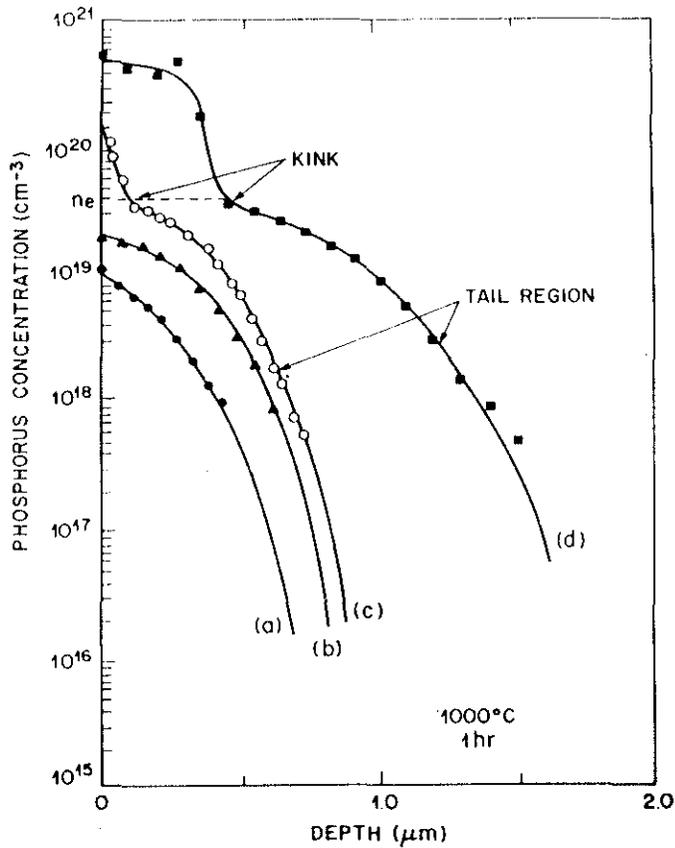


Fig.7 Perfis de difusão de fósforo para diferentes concentrações superficiais<sup>[8]</sup>.

A concentração  $n_e$  corresponde ao nível de Fermi 0.11 eV abaixo da banda de condução. Neste nível de energia, o par impureza-vacância ( $P^+V^{2-}$ ) dissocia-se em  $P^+$ ,  $V^-$  e um elétron. Assim, a dissociação gera um grande número de vacâncias aceitadoras simplesmente carregadas  $V^-$ , que aumenta a difusão na região da cauda do perfil. O coeficiente de difusão nesta região está em torno de  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, que é aproximadamente duas ordens de grandeza o coeficiente de difusão intrínseco à temperatura de 1000 °C. Por causa desta difusividade, o fósforo é usado para formar junções profundas.

## II.7- REFERÊNCIAS

- [1] Shewmon P. G., "Diffusion in Solids", Mc. Graw-Hill, (1963)
- [2] Boltaks M., "Diffusion et Défauts Ponctuels Dans Les Semiconducteurs", Ed. MIR-Moscou (1977).
- [3] Sze S.M., "Semiconductors Devices, physics and technology", John Willey & Sons (1985).
- [4] Casey H. C., and Pearson G. L., in J. H. Crawford Jr., and L. M. Slifkin, Eds., Point Defects in Solids, vol-2, plenum, N.Y. (1975).
- [5] A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductors Devices, Willey N.Y. (1967).
- [6] Fair R. B., "Concentration Profiles of Diffused Dopants", in F.F.Y. Wang Ed., Impurity Doping Processes in Silicon, North-Holland, Asterdam (1981).
- [7] Weisberg L. R., and Blanc J., Phys. Rev., **131**,1548 (1963).
- [8] Willoughby A.F.W., in F.F.Y. Wang, Ed, Impurity Doping Processes in Silicon, North-Holland, Asterdam (1981).

## Capítulo III

### III- CÉLULAS SOLARES

Células solares são dispositivos fotovoltaicos destinados a converter a energia solar em elétrica. A energia assim obtida pode ser utilizada imediatamente ou armazenada em baterias.

A primeira célula solar foi desenvolvida no laboratório Bell<sup>[1]</sup> em 1954. Com o programa espacial, a célula solar feita de silício rapidamente foi escolhida como fonte de potência para satélites. Subsequentemente, foram desenvolvendo-se células solares com outros materiais semicondutores cristalinos e amorfos, tais como: sulfeto de cádmio, arseneto de gálio, silício amorfo, etc. Embora outras variedades de semicondutores sejam hoje utilizadas na tecnologia fotovoltaica, a célula solar de silício cristalino é uma das mais eficientes e a mais comercializada.

### III.1- O SILÍCIO CRISTALINO

O silício tem a estrutura cristalina do diamante. Cada átomo é covalentemente ligado a cada um de seus quatro vizinhos mais próximos, isto é, cada átomo de silício compartilha seus quatro elétrons de valência com seus quatro átomos vizinhos, formando quatro ligações covalentes. O Silício tem número atômico 14, e sua configuração eletrônica é:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Os elétrons de caroço:  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^6$ , são muito fortemente ligados ao núcleo e, à temperatura ambiente, não contribuem à condutividade elétrica. À temperatura de zero absoluto o semicondutor é um isolante perfeito. Quando a temperatura é elevada acima do zero absoluto, energia é transferida aos elétrons de valência, fazendo com que seja estatisticamente provável que um certo número deles alcancem a banda de condução. Estes elétrons são chamados de portadores intrínsecos. A quantidade de energia necessária para ir da banda de valência até a banda de condução é referida como a banda proibida ( $E_g$ ), que é 1.12 eV para o silício à temperatura ambiente. Nesta temperatura a condutividade é muito pequena. A 300 °K existem  $1.6 \times 10^{10}$  portadores intrínsecos por centímetro cúbico<sup>[2]</sup>, assim, o material é ainda um bom isolante comparado com o metal cuja densidade é aproximadamente  $10^{22}$  portadores por centímetro cúbico. Então, para modificar a condutividade para valores mais usuais, deve-se introduzir pequenas quantidades controladas de impurezas no material hospedeiro. Substituindo-se ou dopando-se o silício, que está na coluna IV da tabela periódica, com materiais da coluna III ( boro, alumínio, gálio ou índio ) ou com materiais da coluna V ( fósforo, arsênio ou antimônio ), pode-se aumentar e controlar o número de elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência.

Um elemento dopante da coluna V completa a ligação covalente da rede de silício deixando um elétron adicional que pode ser transferido à banda de condução por uma energia ao redor de 40 - 50 meV, denominada energia de ionização.

Impurezas da coluna III deixam a ligação covalente deficiente de um elétron (isto é, com um buraco).

Um elétron da banda de valência pode ser transferido para o sítio vazio e satisfazer o requerimento da ligação. Em consequência, o buraco move-se por causa da transferência (o elétron deixa atrás dele um buraco). A quantidade de energia requerida, para desta maneira pôr um buraco na banda de valência, vai desde 45 até 160 meV. A técnica da dopagem de impurezas no silício cristalino mais comum e utilizada na indústria e laboratório é a difusão térmica. Tem-se também outras técnicas tais como: implantação iônica, crescimento epitaxial<sup>[3]</sup>, etc.

### III.2- O ESPECTRO SOLAR

Além de ser vital para toda forma de vida na terra, a radiação solar pode ser também aproveitada na geração de energia elétrica via efeito fotovoltaico.

Essencialmente o Sol é uma esfera gasosa onde em seu interior ocorrem fusões nucleares, chegando a alcançar temperaturas de até  $2 \times 10^7$  K. Mas, a radiação que atinge a terra não é produto de um corpo com esta temperatura (radiação de corpo negro), senão, vem da camada mais externa do sol chamada de fotosfera que tem uma temperatura de  $\sim 6000$  K.

A intensidade da radiação solar no espaço livre à distância do Sol à Terra é definida como constante solar, e tem um valor de  $1353^{[4]}$  W/m<sup>2</sup>, o que também é conhecida como “radiação massa de ar zero” (AM0), (isto é, a radiação que atinge perpendicularmente a atmosfera terrestre). Já, para a radiação que atinge a superfície terrestre ao nível do mar, a massa aérea é definida como<sup>[5]</sup>:

$$\text{massa aérea} = \frac{1}{\cos \Theta} \quad (1)$$

Onde  $\Theta$ , é o ângulo que faz o sol com o zênite. Quando o Sol está no zênite (isto é  $\Theta = 0$ ), então a massa aérea é 1, e a radiação nesta condição é definida como

AM1, e o valor da potência incidente é  $925 \text{ W/m}^2$ , para AM2 ( $\Theta = 60^\circ$ ), temos  $691 \text{ W/m}^2$ .

A fig.1 mostra a curva da irradiância espectral solar mostrando os casos de AM0 e AM1. A curva de radiação AM1 compreende tanto a radiação solar direta, quanto a radiação difusa ( indireta ). Geralmente a luz difusa tem uma composição espectral diferente da luz direta , sendo mais concentrada em comprimentos de onda na faixa do azul.

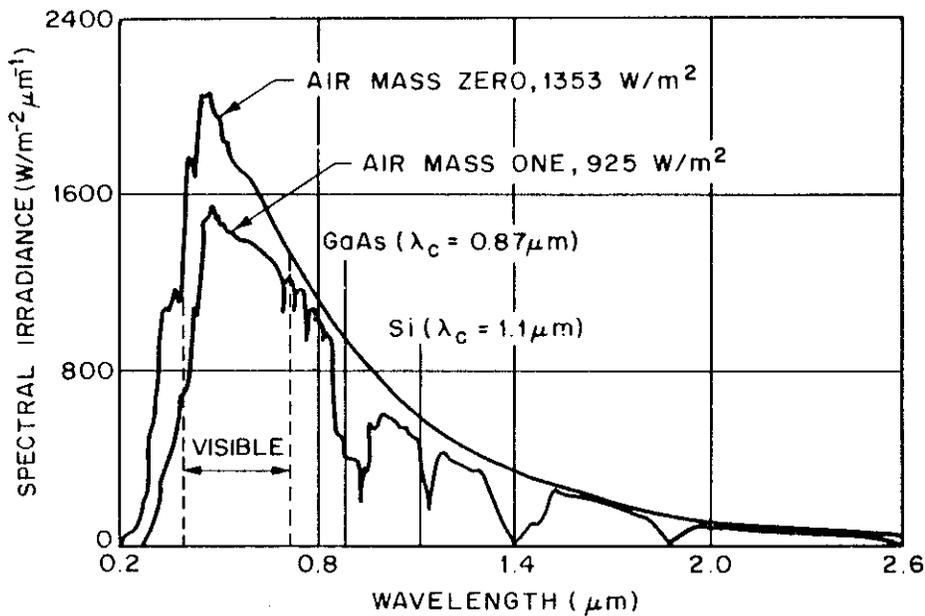


Fig.1 Distribuição espectral da radiação solar AM0 e AM1

### III.3- JUNÇÃO n-p

A formação da junção n-p é a chave para a operação do dispositivo fotovoltaico, assim como de outros importantes dispositivos semicondutores.

Quando um semiconductor uniforme tipo-p é metalurgicamente juntado com outro semiconductor uniforme tipo-n, é produzida a junção p-n. Instantaneamente as

cargas positivas e negativas se redistribuem, estabelecendo um campo elétrico interno que determina em parte, as propriedades do diodo semiconductor.

No instante da formação, existe na região n uma concentração uniforme  $n_{n0}$  de elétrons livres e  $p_{n0}$  de buracos livres. Entretanto, na região p existe uma concentração uniforme de buracos  $p_{p0}$  e  $n_{p0}$  de elétrons livres. As concentrações satisfazem a relação seguinte:

$$n_{n0} p_{n0} = n_{p0} p_{p0} = n_i^2 \quad (2)$$

Aqui  $n_i$  é a concentração de portadores intrínsecos, para uma dada temperatura do material.

No instante da formação da junção, a concentração de elétrons é maior sobre o lado n que sobre o lado p. Uma condição análoga aplica-se para a concentração de buracos, que é maior no lado p que no lado n. A grande diferença de concentração de portadores dá lugar a uma corrente de difusão inicial: elétrons fluem da região n à região p. Este fluxo de carga ocorre numa região perto da junção, que é diminuída da maioria de portadores- isto é, de elétrons do lado n e buracos do lado p. Os íons de impurezas (aceitadores e doadores) fixados na região de depleção não são (completamente) balanceados (compensados) pelas cargas livres que alí estiveram. Como resultado, é formado um campo elétrico interno que se opõe ao fluxo de elétrons da região n e dos buracos da região p.

A magnitude do campo elétrico é tal que equilibra exatamente o fluxo dos portadores majoritários por difusão. A região ao redor da junção é diminuída dos portadores majoritários, e uma região de cargas espaciais forma-se na região de alto campo elétrico como é mostrado na fig.2. Assim, na ausência de potenciais aplicados externamente, não haverá fluxo de corrente.

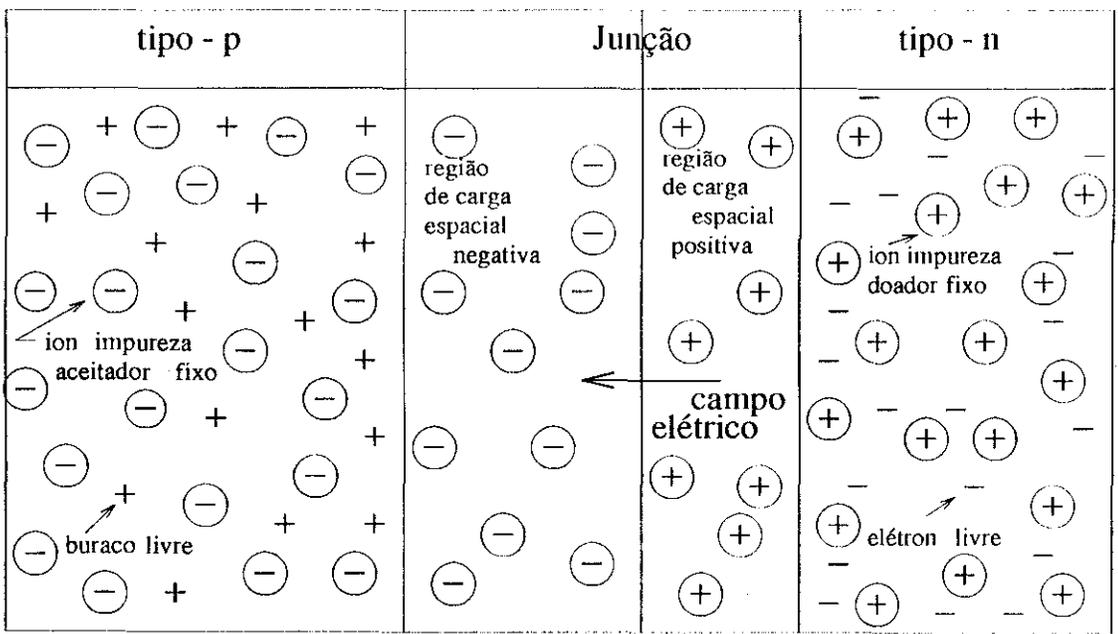


Fig.2 Região da junção, mostrando a região de cargas espaciais e o campo elétrico formado pela difusão dos portadores majoritários perto da junção n-p.

Para aplicar potenciais na junção, precisa-se fazer contatos metálicos nos extremos do dispositivo. Assim, uma tensão positiva aplicada no lado p relativo ao lado n (tensão direta) estimula o fluxo de corrente através da junção. Contrariamente, uma tensão negativa aplicada ao lado p relativo ao lado n (tensão inversa) desestimula o fluxo de corrente relativo ao caso de tensão-zero. Estas duas condições podem ser melhor descritas em termos da equação ideal do diodo, isto é:

$$I = I_0 [ \exp(qV/kT) - 1 ] \quad (3)$$

Aqui  $I$  é o fluxo de corrente externo,  $I_0$  é a corrente de saturação reversa,  $q$  é a carga eletrônica fundamental ( $1.6 \times 10^{-19}$  coulombs),  $V$  é a tensão aplicada,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Sob uma grande tensão negativa aplicada (tensão inversa), o termo exponencial torna-se desprezível comparado a 1, então  $I$  é aproximadamente  $-I_0$ .  $I_0$  é fortemente dependente da

temperatura da junção e também da concentração de portadores intrínsecos.  $I_0$  é maior para materiais com pequeno *bandgaps*.

A ação retificadora do diodo, isto é, a restrição do fluxo de corrente numa só direção, é a chave da operação do dispositivo fotovoltaico<sup>[6,7]</sup>.

Quando se faz incidir luz sobre a junção n-p, as condições de equilíbrio do dispositivo são alteradas. Portadores minoritários, isto é, elétrons na região p e buracos na região n, são criados em quantidades suficientes para abaixar a barreira de energia potencial na junção, permitindo o fluxo de corrente e estabelecendo uma tensão nos terminais externos.

Como mostra-se na fig.5, o dispositivo fotovoltaico pode ser modelado como um diodo ideal em paralelo com um gerador de corrente induzida pela luz  $I_L$ , cuja magnitude é função da geração de pares elétron-buraco, da absorção da luz incidente e da eficiência de coleção destes portadores de carga. A tensão e corrente características, são modificadas pela luz; então a equação (3) fica:

$$I = I_0 [ \exp(qV/kT) - 1 ] - I_L \quad (4)$$

### III.4- CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE

Em uma célula solar real sempre teremos resistência série e paralela associadas, de maneira que as características de conversão serão modificadas.

Podemos representar uma célula solar real por um circuito equivalente (Fig.5). O esquema é constituído por um gerador de corrente  $I_L$  ( que representa a fotocorrente ) em paralelo com um diodo, por onde passa uma corrente  $I$  ( corrente no escuro ), em paralelo com uma resistência  $R_p$  (resistência paralela). Todo esse conjunto encontra-se em série com outra resistência  $R_s$  ( resistência série ). Em uma célula ideal teremos  $R_p = \infty$  e  $R_s = 0$ .

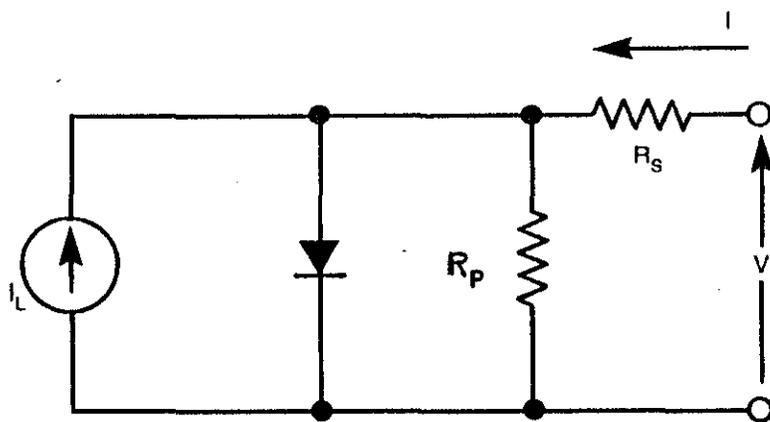


Fig.3 Circuito elétrico equivalente de uma célula solar

### III.5- O EFEITO FOTOVOLTAÍCO

A conversão fotovoltaica é definida como a transformação direta de energia luminosa em energia elétrica. Células solares são dispositivos destinados a realizar esta função. A corrente assim obtida pode ser utilizada diretamente, convertida para corrente alternada ou armazenada para uso posterior.

Embora células fotovoltaicas tenham uma ampla variedade de formas, a estrutura mais comum é formada por um material semiconductor na qual um diodo de grande área ou uma junção p-n é formada.

Os semicondutores possuem uma região com estados de energia proibidos, chamada de banda proibida, correspondente a uma energia  $E_g$  (fig. 4-a). A região abaixo da banda proibida chama-se banda de valência, e a energia máxima desta região é a energia de valência ( $E_v$ ). A região acima da banda proibida denomina-se banda de condução e à energia mínima desta região dá-se o nome de energia de condução ( $E_c$ ). O nível de Fermi ( $E_f$ ) encontra-se em geral na região proibida, e sua posição depende da dopagem do semiconductor.

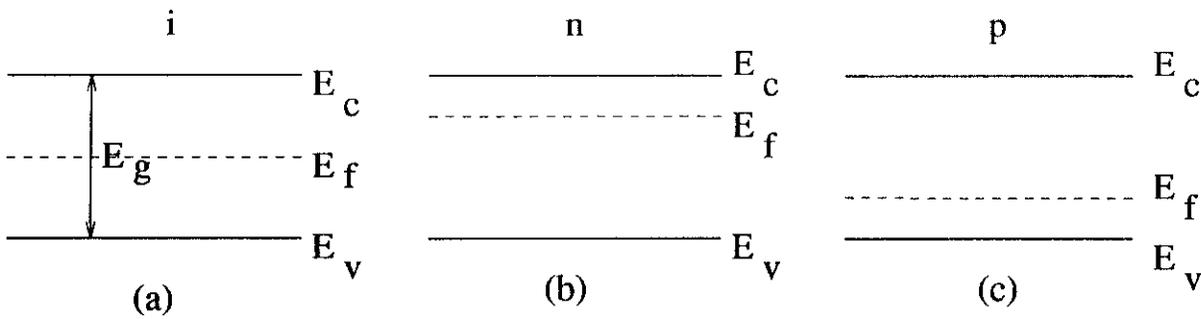


Fig.4 Diagrama de banda de semicondutores intrínsecos (a), tipo-n (b) e tipo-p (c).

Em semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi encontra-se aproximadamente no meio da banda proibida (fig.4-a). Em semicondutores tipo-n o nível de Fermi é deslocado em direção à banda de condução (fig.4-b) e no tipo-p,  $E_f$  está próximo à banda de valência (fig.4-c).

Quando um fóton com energia igual ou superior à energia da banda proibida atinge um semicondutor, pode ser absorvido por um elétron que se encontra na banda de valência, que desta forma é excitado até a banda de condução. Em seu lugar teremos um “buraco” ou “lacuna”. Através deste processo ótico é formado um par elétron-buraco (fig. 5).

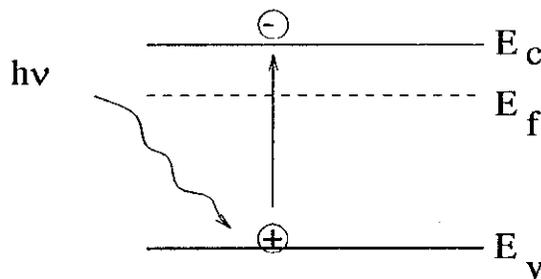


Fig.5 Processo ótico de formação de pares elétrons-buracos

O efeito fotovoltaico consiste na formação de pares elétron-buraco livres gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física

destes portadores em excesso através de um campo elétrico presente no dispositivo<sup>[3,8,9]</sup>.

Na fig.6a temos uma célula p-n em equilíbrio; na fig.6b incidimos luz sobre a célula e alguns fótons são absorvidos, gerando pares elétron-buraco em todas as regiões, os quais são fisicamente separados por um campo elétrico, quebrando assim a neutralidade elétrica do dispositivo.

Com isto obtemos uma diferença de potencial entre os terminais do mesmo. Ligando-se uma carga entre estes terminais, teremos um fluxo de corrente pelo circuito formado.

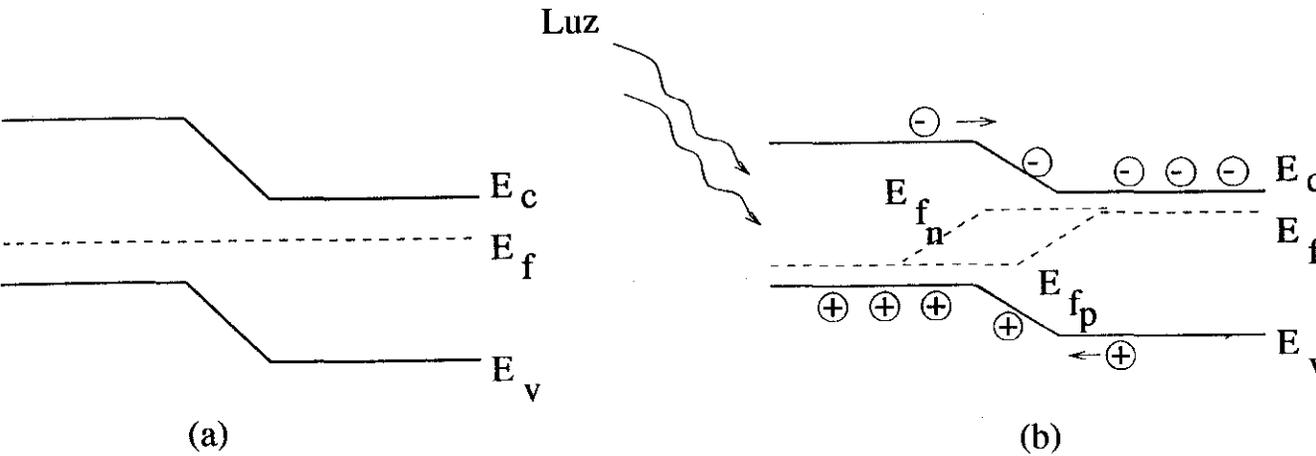


Fig 6. Efeito fotovoltaico: (a) Barreira em equilíbrio, (b) Criação de pares elétron-buraco com luz e separação física dos portadores por um campo elétrico.

### III.6- PARÂMETROS BÁSICOS

Qualquer célula solar é um dispositivo retificador. Quando encontra-se no escuro, a curva corrente ( $I$ ) vs tensão ( $V$ ) tem uma forma exponencial tal como é mostrado na fig. 7a. Sob iluminação teremos, associado à corrente no escuro, uma corrente devido ao efeito fotovoltaico, a fotocorrente ( $I_f$ ). Em um modelo ideal, a corrente total do circuito é dada pela soma de dois tipos de corrente, a de escuro e

a fotocorrente. Esta última tem sentido contrário à corrente no escuro (fig.7a), logo a curva I vs. V de uma célula sob iluminação pode ser representada pela curva da fig.7b, através da qual definiremos alguns parâmetros básicos.  $V_{ca}$  é a tensão de circuito aberto, que corresponde à tensão de saída quando uma impedância infinita ( ou muito grande ) é colocada entre seus terminais.  $I_{cc}$  é a corrente de curto-circuito, ou seja quando a impedância é zero ( ou muito pequena ).

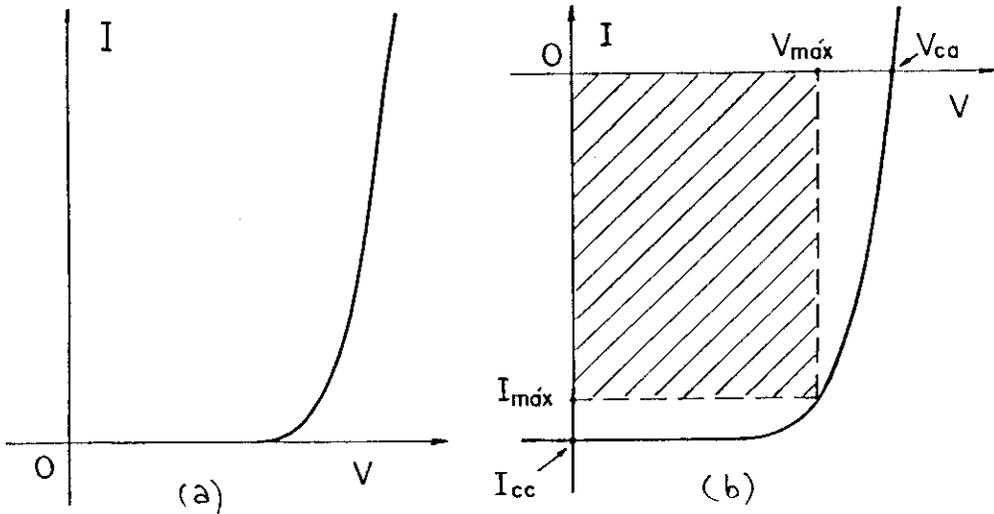


Fig.7 (a) Corrente no escuro de uma célula solar, em função da tensão aplicada. (b) Característica I vs. V de uma célula solar sob iluminação.

A potência máxima fornecida pela célula ( $P_{m\acute{a}x}$ ) é produto I por V que fornece o maior valor, ou seja, corresponde à “área” máxima do retângulo inscrito na curva da fig.7b. Neste ponto definiremos:  $I \equiv I_{m\acute{a}x}$  e  $V \equiv V_{m\acute{a}x}$ . O Fator de Forma ( FF ) é definido pela razão entre a potência máxima de saída e o produto  $V_{ca}$  vezes  $I_{cc}$ , ou seja:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} \quad (5)$$

Conhecendo-se  $V_{ca}$ ,  $I_{cc}$ , FF e a potência da luz incidente sobre a célula ( $P_{inc}$ ), podemos definir a eficiência de conversão por:

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot V_{ac} \cdot I_{cc}}{P_{inc}} \quad (6)$$

### III.7- MECANISMOS DE TRANSPORTE

Os mecanismos de transporte que ocorrem numa célula solar com uma homojunção n-p, são basicamente difusão e recombinação de portadores<sup>[7]</sup>. As medidas de I vs. V no escuro fornecem a informação sobre qual mecanismo está prevalecendo para os diferentes valores de tensão aplicada.

### III.8- CORRENTE NO ESCURO

Uma tensão externa aplicada à célula solar produz uma polarização, dando lugar às correntes habituais de um diodo p-n, ainda na ausência de luz.

Uma tensão de polarização direta (isto é, o lado p positivo em relação ao lado n), produz uma injeção de portadores minoritários em ambos lados da zona de cargas espaciais, como consequência da diminuição da barreira de potencial na junção. Os elétrons do lado n se injetam no lado p, onde são minoritários e se deslocam fundamentalmente por difusão, e desaparecem por recombinação com os buracos, tanto no volume quanto na superfície da região p. Esta circulação dos portadores está ilustrada na fig.8, e constitui uma das componentes da corrente do diodo, que denominaremos  $I_{DB}(V)$ . Analogamente, originam-se as componentes  $I_{DE}(V)$ , devida à recombinação dos buracos injetados no emissor, e  $I_{DT}(V)$ , devida à recombinação de elétrons e buracos injetados na região de cargas espaciais<sup>[10]</sup>.

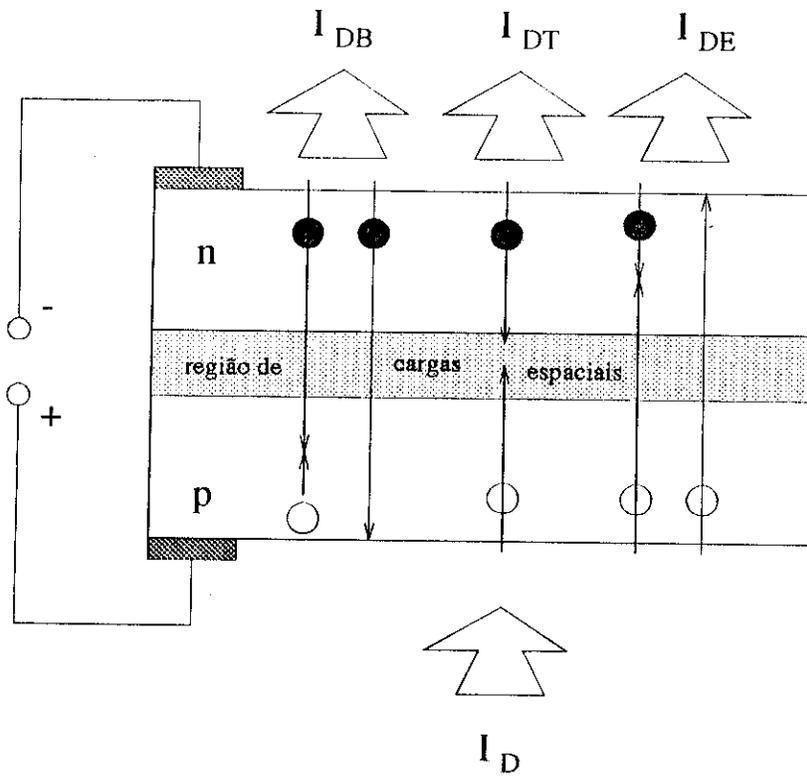


Fig.8 Componentes internas da corrente de polarização.

As componentes da corrente nas zonas neutras estão dominadas pela difusão dos portadores minoritários e têm uma dependência exponencial com a tensão de polarização, conhecida como a equação de Shockley<sup>[11]</sup> do diodo ideal.

$$I_{DE}(V) = I_{01} \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

A componente de geração/recombinação na região de cargas espaciais, apresenta também uma dependência exponencial, dada por:

$$I_{DE}(V) = I_{02} \left[ \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (8)$$

Costuma-se tomar, como uma boa aproximação da corrente do diodo, a seguinte expressão:

$$I_D(V) = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

com  $1 < m < 2$ , que representa a soma das duas equações anteriores. Assim, teremos que para a faixa das baixas tensões  $m \rightarrow 2$  então  $I_0 \rightarrow I_{02}$ , e para altas tensões,  $m \rightarrow 1$ , então  $I_0 \rightarrow I_{01}$ . O valor  $m$  é conhecido como o fator de idealidade<sup>[12]</sup>.

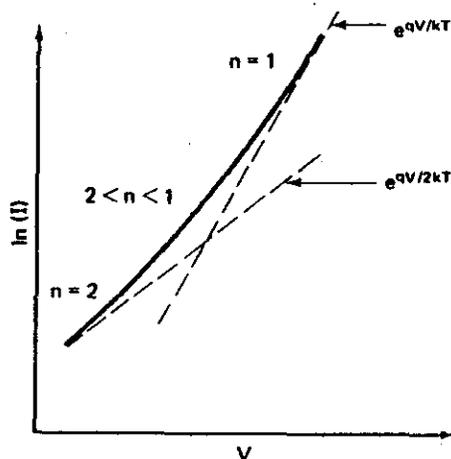


Fig.(9) Característica I vs. V no escuro.

### III.9- CARACTERÍSTICA I vs. V SOB ILUMINAÇÃO

A corrente elétrica fornecida por uma célula solar a uma carga, é dada pela diferença entre a fotocorrente  $I_L$  e a corrente de recombinação do diodo  $I_D(V)$ , devido à polarização produzida pela tensão gerada, isto é:

$$I = I_L - I_D(V) \quad (10)$$

Substituindo  $I_D(V)$  pela equação (9), temos:

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (11)$$

A característica I vs. V representada por esta equação tem a forma da fig. (7b).

### III.10-REFERÊNCIAS

- [1] Chapin D. M., Fuller C. S., and Pearson G. L., J. Appl. Phys., **25**,676, (1954).
- [2] Ascroft/Mermim , Solid State Physics, International Edition 1976.
- [3] Sze S. M., Physics of Semiconductors Devices, New York, (1969)
- [4] Thekackra M. P., NASA, Technical Report No. 12-361, (1970).
- [5] Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures, Report ERDA/NASA/ 1022-77/16, June (1977).
- [6] A.F. Fahrenbruch, and R.B. Bube, Fundamentals Solar Cells- Photovoltaic Energy Conversion, Academic, N.Y.(1983).
- [7] M. A. Green, Solar Cells- Operating Principles, Technolgy and System Aplications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J. (1982).
- [8] H. A. Mello, R. S. Biasi, Introdução à Física dos Semicondutores.
- [9] A.G Milnes and D. L. Feucht, Heterojunction and Metal-Semiconductors Junctions, Academic Press, N.Y. (1972).
- [10] C.T. Sah, et al. Proceedings of the IRE, **45**,1228,(1957).
- [11] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J., **28**,435,(1957).
- [12] R.L Moon et al., Conference Record, 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C., 859,(1978).

## **Capítulo IV**

### **IV- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Este trabalho consistiu do estudo, fabricação e caracterização de células solares de silício cristalino com junção p-n profunda, passivação superficial com óxido de silício, e contatos depositados com fotolitografia.

A seguir descrevemos as etapas desenvolvidas para a fabricação de células solares com junção profunda.

## IV.1- FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM JUNÇÃO PROFUNDA

As principais etapas utilizadas para a fabricação das células solares foram:

- 1.-) Corte do silício
- 2.-) Limpeza
- 3.-) Decapagem
- 4.-) Texturização
- 5.-) Pré-difusão de fósforo
- 6.-) Passivação com  $\text{SiO}_2$
- 7.-) Evaporação de alumínio
- 7.-) Recozimento simultâneo do fósforo e do alumínio
- 8.-) Contatos metálicos Ti/Pd/Ag
- 9.-) Camada antirefletora  $\text{SnO}_2$

Abaixo descrevemos estas etapas com detalhes.

### 1) CORTE DO SILÍCIO

O material de partida são lâminas de silício monocristalino tipo-p (dopado com boro e com uma resistividade entre 0.75 e 2 ohm-cm) de 4 polegadas de diâmetro e orientação (100), float zone (FZ). Estas lâminas foram cortadas em tamanhos de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , utilizando uma ponta de diamante.

### 2) LIMPEZA

Esta etapa é muito importante para a obtenção de bons dispositivos, assim, é feita uma limpeza das lâminas de silício para eliminar quaisquer sujeiras orgânicas presentes na superfície, as quais prejudicariam os processos seguintes.

A limpeza é constituída das seguintes etapas:

- a) lavagem das lâminas com tricloroetileno quente em ultrassom, por duas vezes, durante dois minutos;
- b) lavagem em acetona quente em ultrassom, duas vezes, dois minutos;
- c) lavagem com álcool etílico quente em ultrassom, duas vezes, dois minutos;
- d) lavagem com água deionizada (DI) em ultrassom, quatro vezes, por dois minutos;
- e) lavagem em uma solução quente com os seguintes componentes e concentrações:  $5\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ , em volume, durante 20 minutos, (limpeza orgânica propriamente dita);
- f) lavagem em água DI em ultrassom, três vezes, por dois minutos;
- g) secagem com nitrogênio seco. Todos os componentes químicos usados nesta e demais etapas foram do tipo P.A., em lugar dos de grau eletrônico.

### 3) DECAPAGEM

Após a limpeza acima, é feita uma decapagem isotrópica utilizando a seguinte solução básica: 43% (P/V) de NaOH em água DI, a uma temperatura entre 85 e 90 °C. Esta etapa visa decapar uma camada de aproximadamente 20 µm de espessura, com o objetivo de eliminar defeitos na superfície provenientes do processo industrial de corte e polimento das lâminas de silício. Dez minutos são suficientes para decapar 40 µm de silício ( 20 µm de cada lado), à temperatura ambiente.

### 4) TEXTURIZAÇÃO

Esta etapa visa formar pirâmides com distribuição randômica na superfície do silício, a fim de diminuir a reflexão da luz que incidirá no dispositivo. Usa-se para isto 10 ml da solução usada para a decapagem, mais 90 ml de água DI; esta

solução parcial é aquecida até aproximadamente 85 °C, e logo depois adiciona-se 10 ml de álcool iso-propílico (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>); em seguida a lâmina de silício é submergida nesta solução por 11 minutos.

## 5) PRÉ-DIFUSÃO DE FÓSFORO

Este processo é muito delicado, por isso antes das lâminas irem ao forno para a difusão deve-se fazer uma limpeza orgânica e inorgânica, assim, novamente repetem-se os passos de a) até f) da etapa de limpeza e continua-se com:

- banho de um minuto em 10% de solução de ácido fluorídrico;
- lavagem em água DI , três vezes por dois minutos;
- banho quente na solução com as seguintes concentrações e componentes: 8H<sub>2</sub>O:2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCl, em volume (limpeza inorgânica), por quinze minutos;
- lavagem com água DI em ultrasom três vezes, por dois minutos;
- secagem com nitrogênio seco. Agora sim, a fim de formar a junção p-n no silício, a difusão de fósforo foi levada a cabo num forno de tubo de quartzo aberto (thermco) numa faixa de temperatura de 850 a 1050 °C, utilizando como fonte dopante POCl<sub>3</sub> líquido.

Neste passo as lâminas de silício (2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup>), são introduzidas no forno sobre uma barquinha de quartzo de forma longitudinal em relação ao forno, tal como se mostra na fig.1. A temperatura do forno é de 850 °C; é introduzido também dentro do forno gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) (com o intuito de termos uma atmosfera inerte dentro do forno) com um fluxo de 2 l/min e gás oxigênio (O<sub>2</sub>) a 250 ml/min. O tempo de difusão é de 10 minutos. Deve-se dizer que neste passo a difusão de fósforo está ocorrendo tanto na face frontal quanto na face trazeira da lâmina.

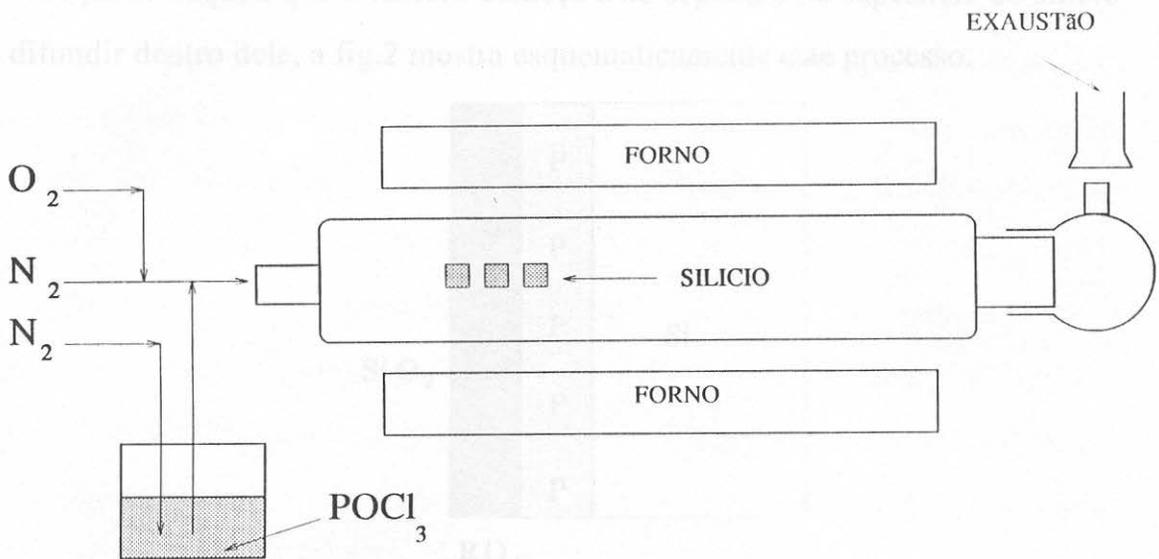


Fig.1 Desenho esquemático do forno de difusão.

## 5) PASSIVAÇÃO

O fósforo encontra-se num recipiente fora do forno mantido à temperatura ambiente, formando um composto líquido (  $\text{POCl}_3$  ), e é levado ao interior do forno em forma de vapor de  $\text{POCl}_3$  ao se fazer passar um dado fluxo de  $\text{N}_2$  através do recipiente; o  $\text{N}_2$  atua como transportador do  $\text{POCl}_3$ . Este fluxo (que de agora em diante passaremos a chamar de  $\text{N}_2(\text{POCl}_3)$ ) foi variado entre 15 e 70 ml/min.

Dentro do forno à temperatura de 850 °C, o  $\text{POCl}_3$  dissocia-se em:  $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{PCl}_3$  e  $\text{Cl}_2$ ; estes compostos reagem com o oxigênio dando lugar, entre outros compostos, ao  $\text{P}_2\text{O}_5$  gasoso<sup>[2,3]</sup>. O  $\text{Cl}_2$  serve também como agente limpante, pois reage com os metais que encontram-se na superfície do silício ou mesmo nas paredes do forno.

O pentóxido de fósforo (  $\text{P}_2\text{O}_5$  ) gasoso reage na superfície da lâmina de silício formando:



A partir daqui é que o fósforo começa a se depositar na superfície do silício e se difundir dentro dele, a fig.2 mostra esquematicamente este processo.

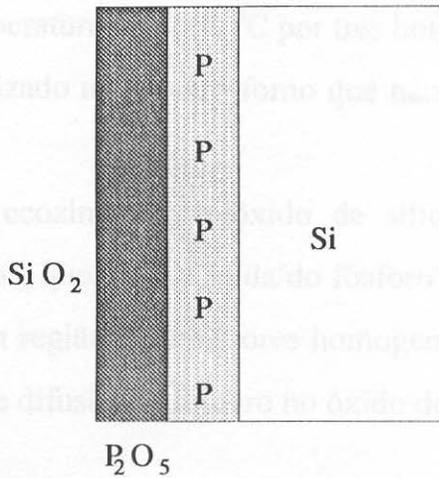


Fig.2 Esquema da reação do pentaóxido de fósforo na superfície do silício.

## 6) PASSIVAÇÃO

Em seguida ao processo de pré-difusão é crescida uma fina camada de óxido de silício,  $SiO_2$ , térmico ( $\sim 100\text{\AA}$ ), a fim de passivar os estados de superfície frontal da lâmina de silício<sup>[4,5,6]</sup>. A camada é crescida no mesmo forno de difusão ( $850\text{ }^\circ\text{C}$ ), mantendo um fluxo de 2 l/min. de oxigênio seco, por 10 minutos.

## 7) EVAPORAÇÃO DE ALUMÍNIO

A fim de criar uma região  $p^+$  na parte trazeira da lâmina, conhecida como BSF (*back surface field*)<sup>[7]</sup>, que ajuda a diminuir a recombinação dos portadores minoritários na superfície, assim como também diminuirá a resistência de contato entre os contatos metálicos e o silício. O alumínio é evaporado utilizando uma evaporadora comercial (EDWARDS) a uma pressão de  $3-4 \times 10^{-5}$  torr, a espessura do filme de alumínio assim obtido, está na faixa de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$ .

## 8) RECOZIMENTO SIMULTÂNEO DO FÓSFORO E DO ALUMÍNIO

A fim de se obter uma junção p-n profunda ( $\sim 1$  a  $2 \mu\text{m}$ ), e de se difundir o alumínio para formar o BSF, mencionado linhas acima, é feito um recozimento da lâmina de silício a uma temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  por três horas, com um fluxo de  $\text{N}_2 = 2 \text{ l/min}$ . Este passo é realizado num outro forno que não está contaminado com fósforo.

Neste processo de recozimento, o óxido de silício formado durante a difusão atua como uma tampa, que evita a saída do fósforo do silício (exodifusão), para assim conseguir-se uma região de emissores homogeneamente dopada. Isto é devido a que o coeficiente de difusão de fósforo no óxido de silício é menor que do silício.

## 9) CONTATOS METÁLICOS Ti/Pd/Ag

Um grande problema na fabricação de dispositivos eletrônicos é a resistência de contatos. Um contato metal-semicondutor normalmente produz uma barreira de potencial que poderá funcionar como uma barreira retificante. Dependendo da altura desta barreira e da espessura da região de depleção o contato também pode ser ôhmico, ou seja, a resistência de contato independe da polarização nos contatos. Na fabricação de células solares é de vital importância que os contatos metálicos utilizados para a ligação dos dispositivos sejam ôhmicos. Em células com material base do tipo p, o contato mais comum utilizado constitui da formação inicialmente de uma junção p-p<sup>+</sup>, seguida da deposição do metal. A região p<sup>+</sup> além de contribuir com um potencial extra ao dispositivo (conhecido como *back-surface-field*) facilita a formação de um contato ôhmico com os metais utilizados. Em nossas células a camada p<sup>+</sup> foi formada com difusão de alumínio recozido a  $1050^\circ\text{C}$  (ver passo (8)). Os contatos, tanto na face posterior quanto na

face frontal, foram formados com a estrutura titânio/paládio/prata. O titânio é utilizado devido à sua boa aderência com o silício, mas não é um material muito condutor. Por isto completa-se o contato com um filme mais espesso de prata. A interface titânio/prata não é muito estável. Por isto o paládio é utilizado entre eles para passivar a interface<sup>[8]</sup>.

A seguir damos alguns detalhes do processo de deposição dos contatos na face frontal da lâmina:

- Para a face frontal projetamos uma máscara que foi fabricada pelo CTI (Centro de Tecnologia de Informática), como mostra-se na fig.3, com “dedinhos” em torno de  $30\ \mu\text{m}$ , separados por  $700\ \mu\text{m}$ , e dimensões de  $2 \times 2\ \text{cm}$ . Esta máscara foi utilizada para o processo de deposição de contatos por fotolitografia com exposição por contato.

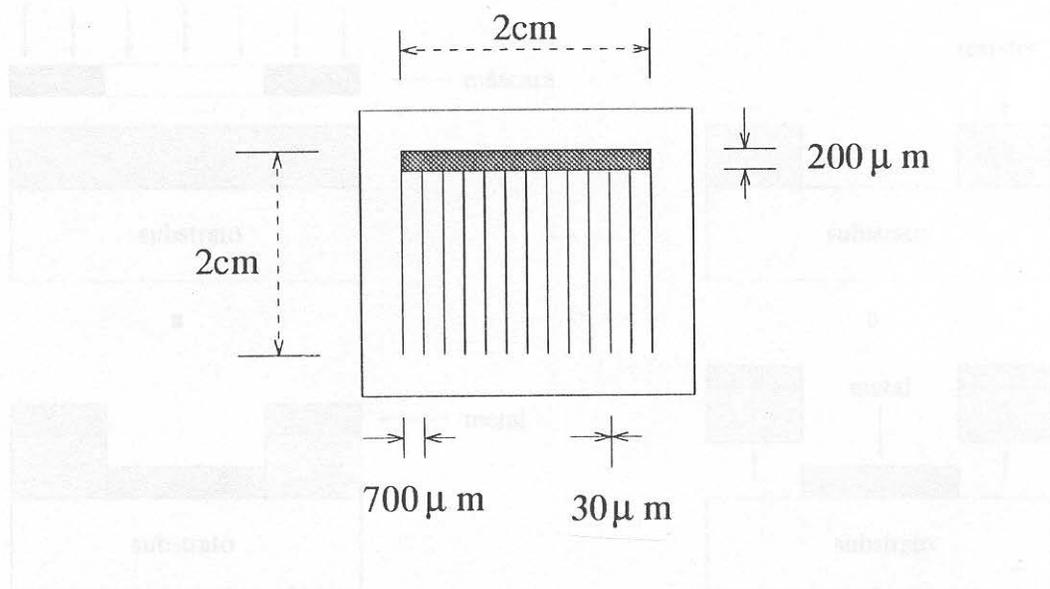


Fig.3 Esquema da grade projetada.

- Fotolitografia é o processo de transferência de padrões (fig.4-a) de formas geométricas de uma máscara sobre uma fina camada de material sensível à

radiação -chamado resistor- que cobre a superfície frontal da lâmina do silício. Adaptamos o processo de fotolitografia (processo positivo para *lift-off*) utilizado pelo LPD (Laboratório de Pesquisa em Dispositivos-UNICAMP), nas nossas lâminas texturizadas, o processo adaptado foi:

- spin, 1400 rpm por 10 segundos;
- recozimento 91°C, 8 minutos;
- flood 0.5 segundos, 9 mW/cm<sup>2</sup>;
- recozimento 118 °C, por 1 resistor e 45 segundos;
- exposição de 40 segundos, 9 mW/cm<sup>2</sup>
- revelado com AZ400 30% em solução, por 10 minutos

Os dois primeiros passos repetem-se 4 vezes, a fim de engrossar a camada.

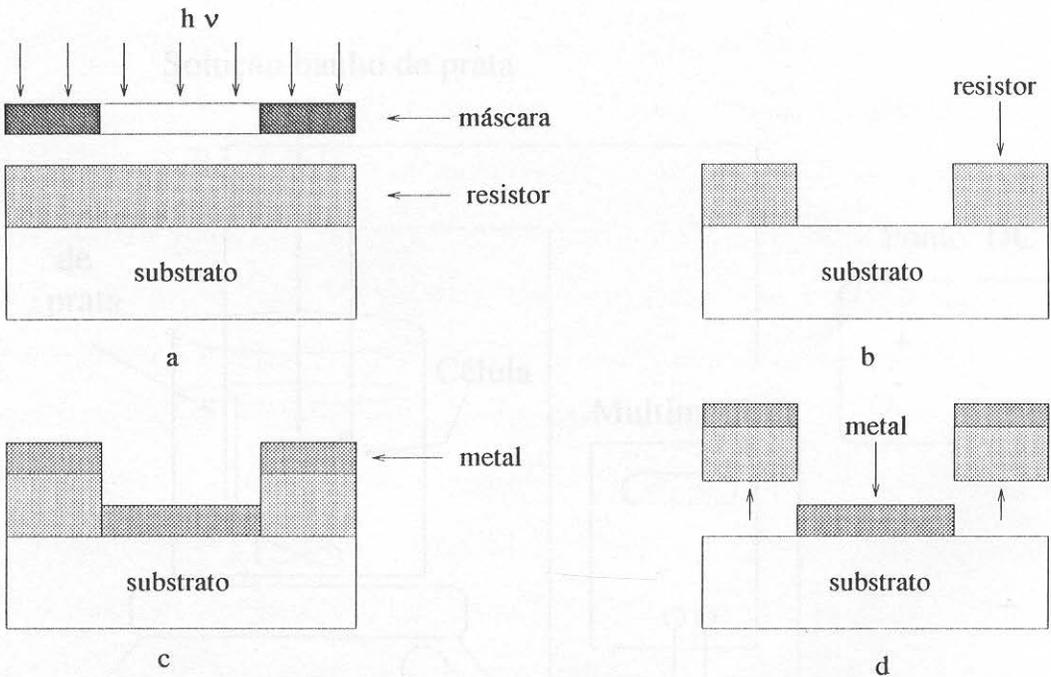


fig.4 Processo de lift-off para a transferência de padrões.

- continua-se com a remoção do óxido com HF 10%, por 20 segundos;
- deposição (fig.4c) por evaporação térmica de Ti (~ 300 Å), Pd (~150 Å) e Ag (0.5 μm), estas metalizações foram realizadas na evaporadora a uma pressão inferior a 10<sup>-5</sup> torr;
- processo de lift-off, utilizando acetona para remover o resistor (fig.4d);

Com esta técnica depositamos grades metálicas que cobrem de 7 a 8 % da superfície frontal da lâmina, tendo um pequeno ganho na área de incidência da luz com relação às tradicionais máscaras utilizadas que cobrem mais de 10% da superfície.

Depois de ter-se a grade formada e a fim de engrossar os contatos, faz-se uma eletrodeposição de Ag sobre a prata evaporada; o esquema da eletrodeposição é mostrado na fig.5. A espessura alcançada é de 5 μm, para uma corrente de 5mA, por 8 minutos.

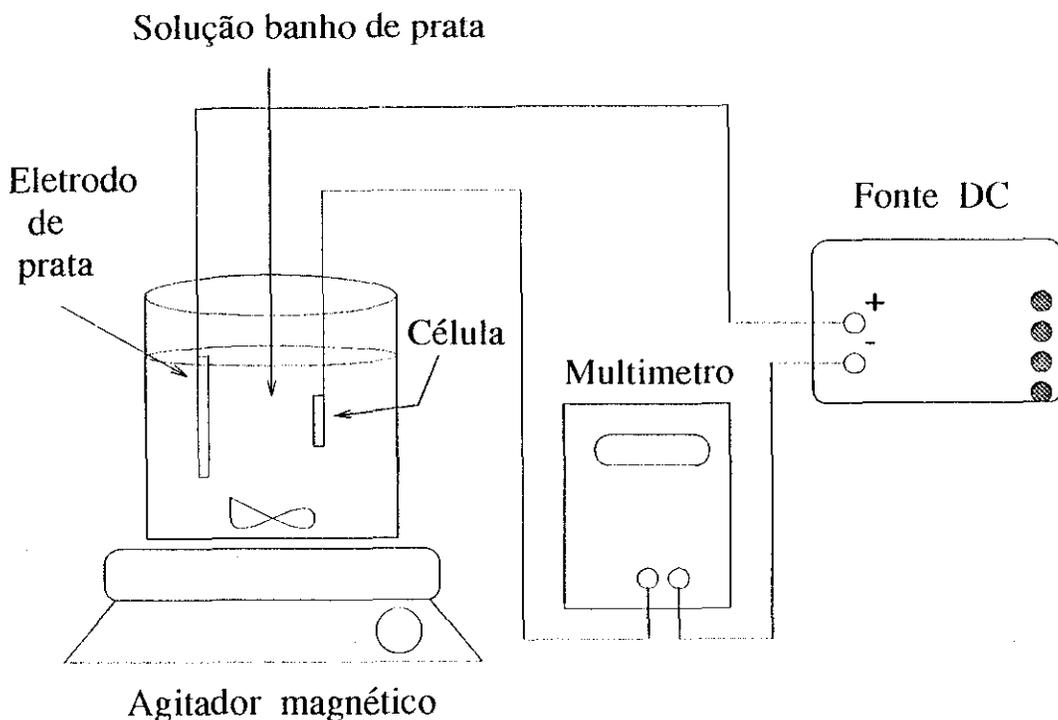
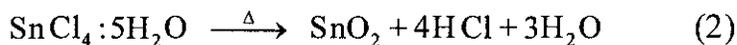


Fig.5 Esquema da eletrodeposição da prata.

## 10.-) CAMADA ANTIREFLETORA

Este passo consiste em depositar uma fina camada de óxido de estanho SnO<sub>2</sub> sobre a face frontal da célula, a fim de diminuir a reflexão da luz incidente. Esta deposição se faz pelo método de spray químico. A solução usada é constituída de tetracloreto de estanho pentahidratado (SnCl<sub>4</sub> : 5H<sub>2</sub>O) em solução com álcool etílico na concentração de 0.2 Molar. A reação acontece numa faixa de temperatura de 150 a 400 °C, que é descrita pela seguinte equação:



O sistema empregado para a deposição do filme é mostrado na fig.6; consiste de uma bureta calibrada, na qual encontra-se a solução. O fluxo é controlado por uma válvula, alcança um bocal (unicamente por gravidade), numa taxa de ~ 3 ml/min. Através de uma outra entrada do bocal, é injetado nitrogênio ( N<sub>2</sub> ) com um fluxo de 7 l/min, o qual conduz a solução em forma de spray até uma chapa de aço inox que encontra-se aquecida e onde repousa a célula na qual deseja-se depositar SnO<sub>2</sub>. A reação de hidrólise ocorre sobre a superfície da célula. A placa de aço é aquecida por um resistor e a temperatura é regulada por um controlador, usando-se um termopar. Os gases residuais da reação são eliminados por um exaustor. O controle da espessura do filme do SnO<sub>2</sub> sobre a célula é feito observando a cor apresentada pelo filme, devida à interferência construtiva do correspondente comprimento de onda. Depositamos filmes com ~ 750 Å de espessura. Nesta espessura, o filme apresenta coloração azul, correspondente à primeira ordem de interferência construtiva dos comprimentos de onda correspondente à cor azul.

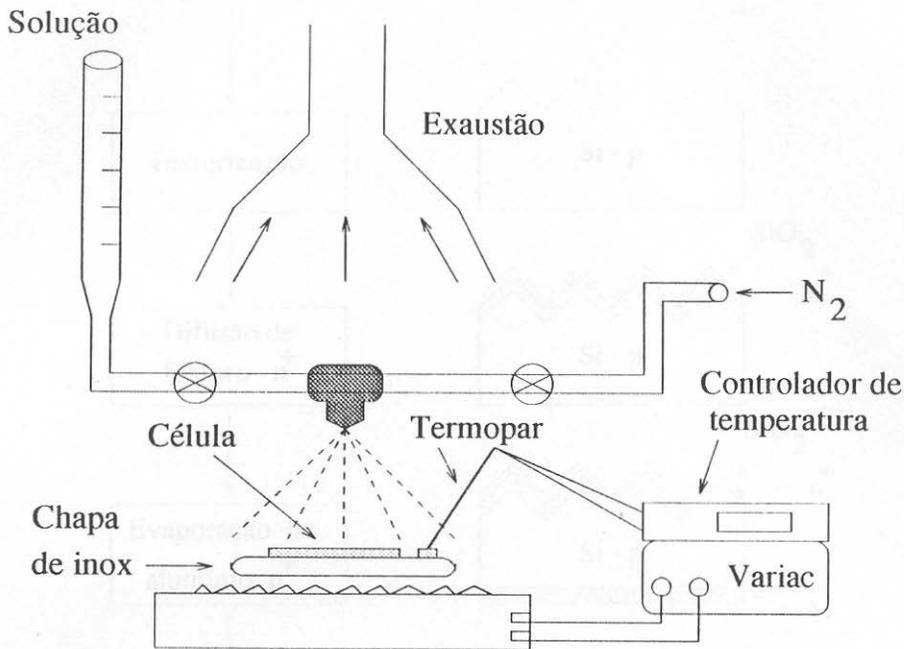


Fig.6 Sistema utilizado na deposição de  $\text{SnO}_2$  pelo método de spray químico.

Todos os processos apresentados foram cuidadosamente seguidos (a fig.7 mostra esquematicamente estes processos) na fabricação de células solares com junção profunda (a fig.8 mostra a estrutura de uma célula solar assim fabricada), e o passo a seguir seriam as caracterizações. Nós também fabricamos células com junções de  $\sim 0.5\mu\text{m}$  (chamadas de convencionais), que têm algumas variantes na sua fabricação. A diferença básica é que não se faz recozimento de 3 horas, nem se faz passivação e nem fotolitografia, porém, depois da evaporação de alumínio faz-se um recozimento deste a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos.

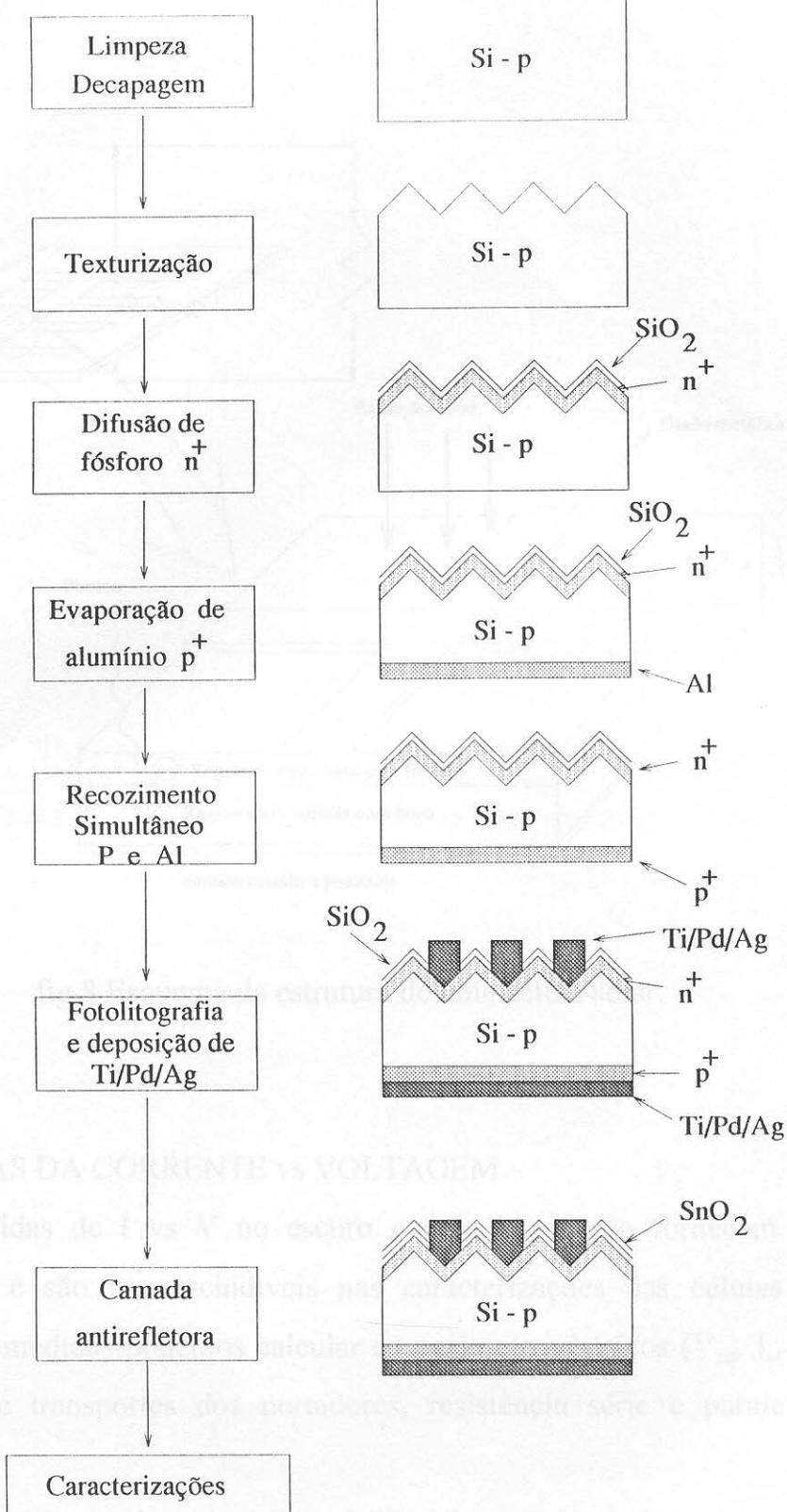


Fig.7 Esquema do processo de fabricação da célula solar com junção profunda.

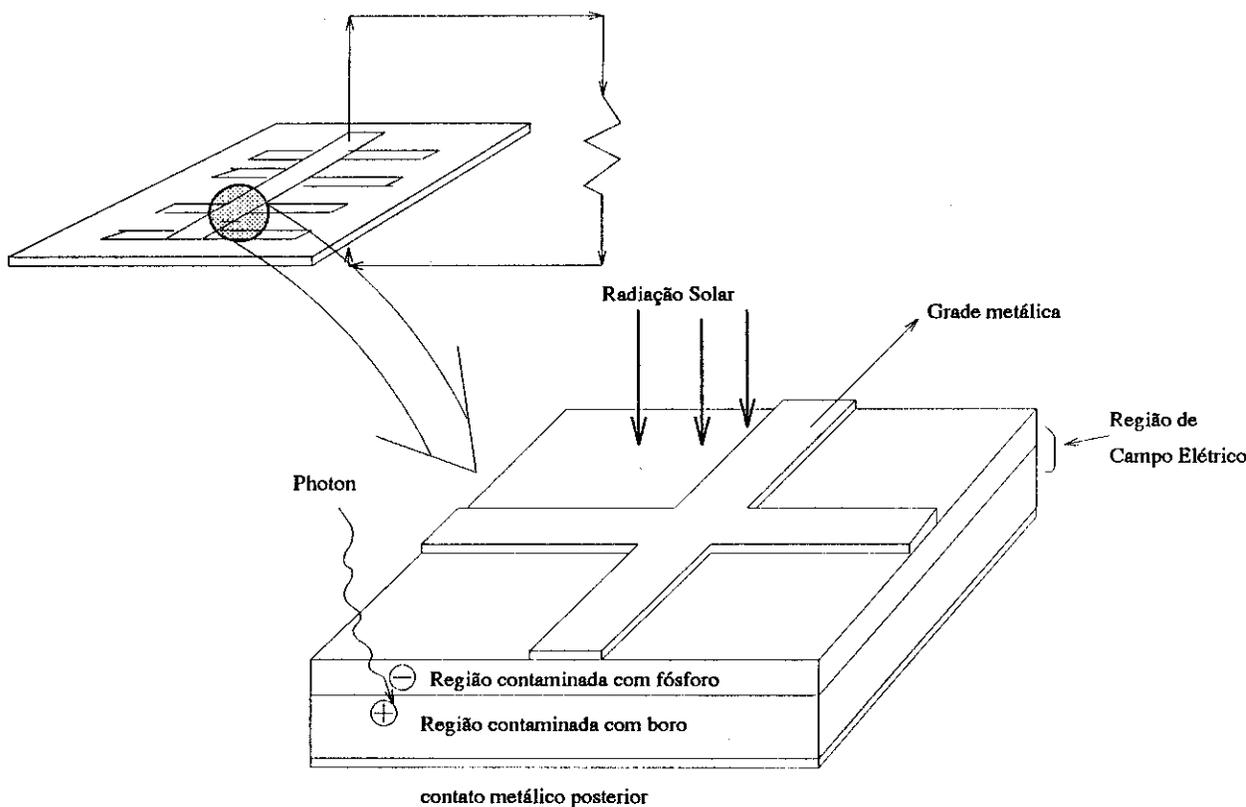


fig.8 Esquema da estrutura de uma célula solar.

#### IV.2- MEDIDAS DA CORRENTE vs VOLTAGEM

As medidas de  $I$  vs  $V$  no escuro e sob iluminação fornecem bastante informações, e são imprescindíveis nas caracterizações das células solares. Através destas medidas podemos calcular os parâmetros básicos ( $V_{ca}$ ,  $I_{cc}$ ,  $FF$ ), os mecanismos de transportes dos portadores, resistência série e paralela, entre outros.

Para a realização destas medidas utilizou-se um simulador solar AM1 (que corresponde a uma radiação de  $925 \text{ mW/cm}^2$ ), tal como mostra-se na fig.9.

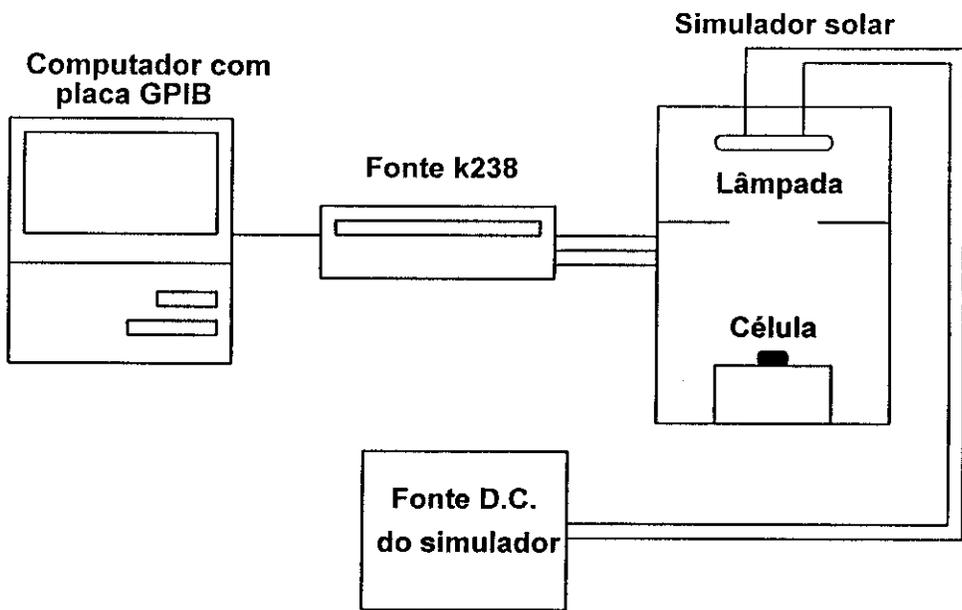


Fig.9 Sistema utilizado nas medidas de I vs V sob iluminação e no escuro.

Este simulador solar consta basicamente de uma lâmpada de tungstênio-halogênio, um sistema de resfriamento da lâmpada e a base de apoio das células. A intensidade do feixe de luz é controlada por uma fonte de tensão d.c. A tensão de polarização é fornecida por uma fonte KEITLHEY(K238), este mesmo aparelho toma a medida da corrente no escuro, e da fotocorrente. Esta fonte encontra-se conectada com um microcomputador, onde os valores de tensão e corrente são armazenados.

#### IV.3- MEDIDAS DA RESISTÊNCIA DE CONTATOS

Existem vários métodos para medir a resistência de contato. Neste trabalho utilizamos o método desenvolvido por D. L. Meier e D. K. Schroder<sup>[9,10]</sup>. Para descrever este método nos referimos à figura 7. Sobre o material é depositado uma grade com um número grande de contatos, de forma que a resistência de cada contato vai se somando. Assim a resistência medida entre os terminais *a* e *b* é a

soma da resistência de folha da área não coberta com metais adicionada à soma da resistência de contato dos  $n$  contatos. Neste contato a corrente penetra por uma borda e sai pela outra, de forma que a resistência de contato é duplicada. Entre os contatos  $b$  e  $c$  temos uma distância grande de forma que a resistência de contato seja pequena comparada com a resistência devido à região dopada. Com esta montagem, medindo a resistência entre os contatos  $a$  e  $b$  e entre os contatos  $b$  e  $c$ , podemos determinar a resistência de folha ( $R_f$ ) da região difundida e a resistência de contato. Com estes dados calcula-se a resistividade de contato,  $\rho_c$ . Estes parâmetros são determinados pela equação:

$$\rho_c = R_f L_T^2$$

Onde:

$$R_f = \frac{Z}{W-S} \left[ \frac{R_{ab}}{n+1} - R_{bc} \right]$$

$$L_T = \frac{\left[ \frac{R_{bc}(W-S)}{\left( \frac{R_{ab}}{n+1} - R_{bc} \right)} - S \right]}{2}$$

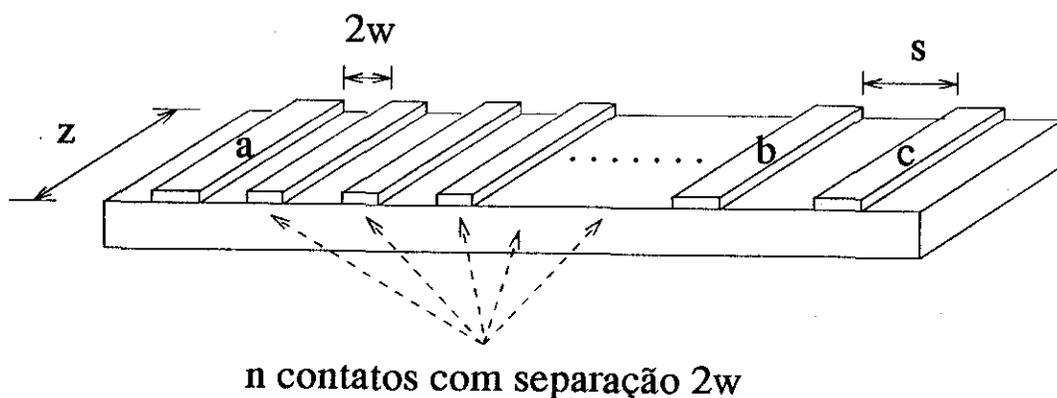


Fig. 7 Esquema da grade para o cálculo da resistência de contato.

Assim se medirmos  $R_{ab}$  e  $R_{bc}$  poderemos caracterizar os contatos. As dimensões da grade que nós utilizamos, são:

$$Z = 3.3 \text{ mm.}$$

$$S = 0.82 \text{ mm.}$$

$$W = 0.23 \text{ mm.}$$

$$n = 22 \text{ dedinhos}$$

#### IV.4- REFERÊNCIAS

- [1] Campbell P., Green M.A., J. Appl. Phys.(1984)
- [2] P.C Parekh, J. Electrochem. Soc., 2,173,(1972).
- [3] P. Negrini, D. Nobili and S. Solmi, J. Electrochem. Soc., 11,1254 (1975).
- [4] A.W. Blakers and M. Green, Appl. Phys. Lett., 47,818,(1985).
- [5] M. Spitzer and C.S. Keavney, in Proc. 18th IEEE Photovolt. Special. Conf. (Las Vegas),43,(1985)
- [6] R.R. King, R.A. Sinton and R.M. Swanson, IEEE Trans. on Electron Devices, 37,365,(1990)
- [7] J. Malderkorn , and J.H. Lamneck, J. Appl. Phys.,44,4785,(1973).
- [8] H. Fisher and R. Gereth, 7th IEEE PUSC Pasadena CA, 70,(1968).
- [9] D.L. Meier and D.K. Schroder, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-31,5,647(1984).
- [10] D.K. Schroder and D.L. Meier, IEEE Trans.on Electron Devices ED-31,5,637(1984)

## Capítulo V

### V- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo trataremos dos resultados obtidos nos diferentes processos experimentais realizados, assim como das discussões, ou comentários que implicam destes resultados. Serão vistos: medidas da resistividade de folha vs tempo de difusão, perfis de concentração de fósforo vs profundidade dentro do silício (feitas pela técnica de Secondary Ion Mass Spectroscopy-SIMS), medidas de resistência de contato metal/silício, medidas de corrente vs voltagem (para obter os parâmetros básicos que caracterizam uma célula solar, tais como  $V_{ca}$ ,  $I_{cc}$ , FF e a eficiência ( $\eta$ )), assim como também, medidas de resistência série e paralela da célula solar.

Também veremos as medidas do fator de idealidade, dos mecanismos de transporte que se dão numa célula solar do tipo n-p.

## V.1- DIFUSÃO DE FÓSFORO

Antes de fabricar as células solares mediante os processos detalhados na seção IV.1, foram feitas inúmeras difusões de fósforo variando-se o fluxo de  $N_2(POCl_3)$  e o tempo de difusão. Isto se fez a fim de achar a condição “ideal” e de reprodutibilidade das difusões na lâmina de silício. Assim, nosso ponto de partida foi as condições de pré-difusão (difusões convencionais).

Um dos maiores problemas durante este trabalho e que levou muito de nosso tempo, foi a reprodutibilidade das difusões e conseguir fazer difusões com resistividade altas (1000 a 10000  $\Omega/\square$ ) (Isto é, com pouca concentração de fósforo). Isto foi devido ao fato do forno ficar saturado com fósforo residual nas paredes do tubo. A fig.1 mostra dois gráficos da resistividade de folha em função do fluxo de  $N_2(POCl_3)$ , considerando duas situações do forno de difusão, o gráfico superior trata da situação do forno com fósforo residual (aqui a resistividade de folha máxima alcançada está por volta 700  $\Omega/\square$ ), entretanto no gráfico inferior a resistividade máxima está por volta dos 7000  $\Omega/\square$ , neste caso fez-se uma limpeza no forno tirando todo o fósforo residual. Em ambos os casos as lâminas foram difundidas com o mesmo intervalo de difusão. Nas medidas da resistividade também tivemos problemas com as medições com quatro pontas, já que para junções rasas, as pontas perfuravam a camada e isto foi difícil de detectar. Para solucionar o problema utilizou-se pontas arredondadas.

Para se obter difusões reprodutíveis, foi preciso também ter intervalos entre as difusões de até duas horas, já que quando faziam-se em menos de uma hora, o forno tinha muito resíduo de fósforo da difusão anterior. Tivemos casos em que sem introduzir  $POCl_3$  tínhamos difusões de fósforo, com resistividade de cerca de 200  $\Omega/\square$ .

Observamos também que para fluxos de  $N_2(POCl_3)$  iguais ou maiores que 40 ml/min não há diferença entre o forno com ou sem fósforo residual, isto porque

para estes fluxos o ambiente do forno é completamente saturado pelo fósforo ingressante.

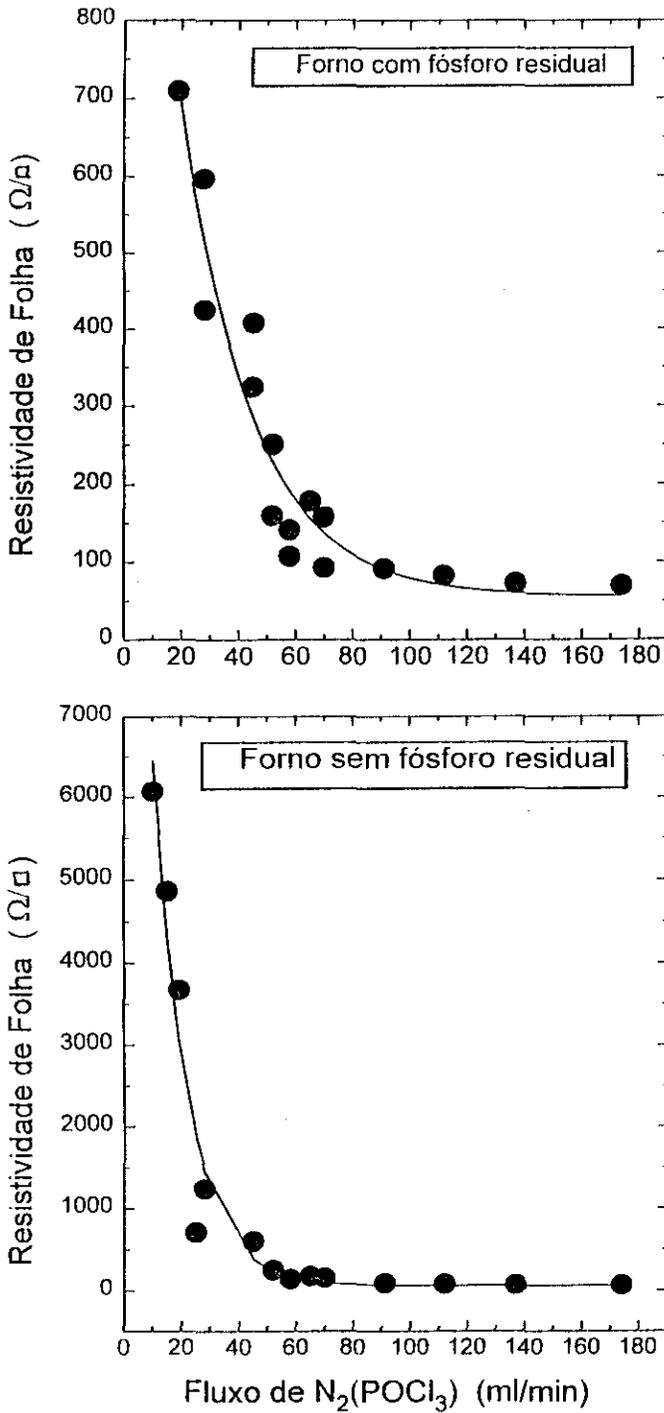


Fig.1 Gráficos mostrando duas situações do forno, com fósforo residual (superior), sem fósforo residual (inferior).

Depois de resolver os problemas mencionados acima, e de realizar muitos testes, encontramos uma boa faixa de fluxo de  $N_2(POCl_3)$  para as quais obtém-se resistividade de folha na faixa de 700 a 6000  $\Omega/\square$  antes do recozimento ou de 40 a 200  $\Omega/\square$  depois de recozidas. A fig.2 mostra quatro medidas de resistividades de folha, representativas dos diferentes valores alcançados antes e depois do recozimento a 1050 °C por três horas. A resistividade neste caso está apresentada em escala logarítmica decimal, enquanto o fluxo de  $N_2(POCl_3)$  está em escala linear.

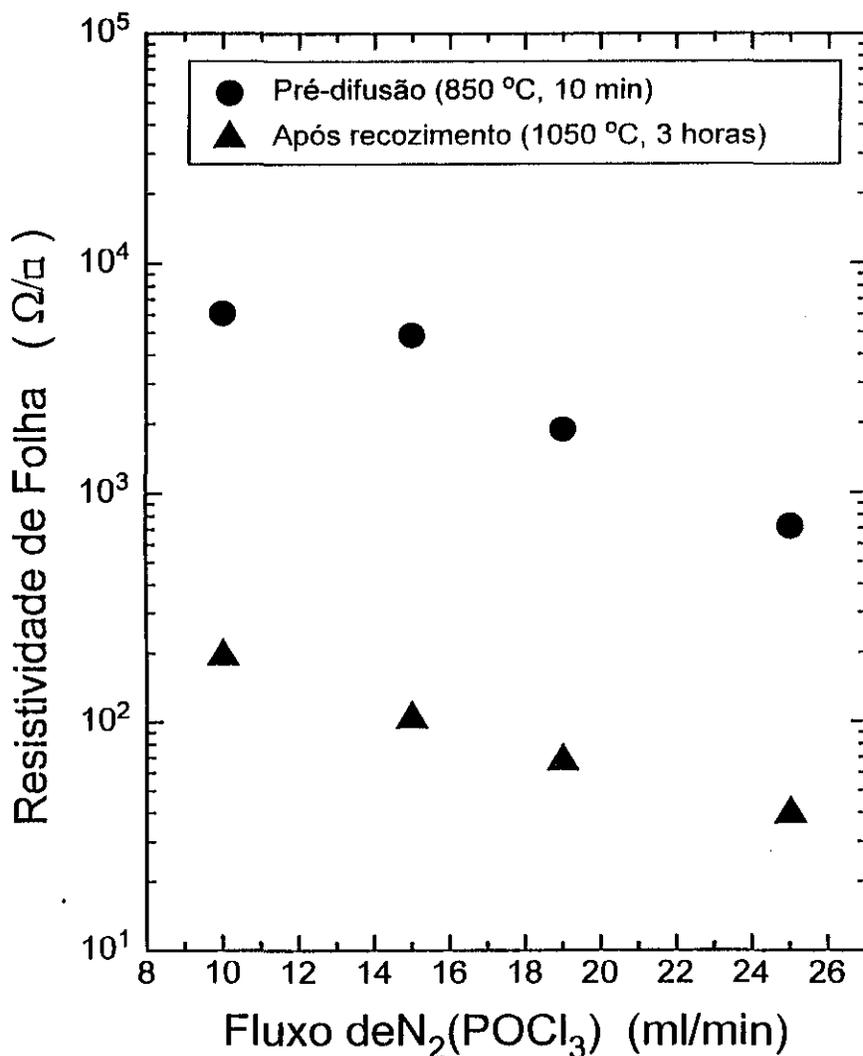


Fig.2 Medidas de resistividade de folha vs fluxo de  $N_2(POCl_3)$  antes e depois de recozimento.

A fig.3, mostra-nos a variação da resistividade de folha (medida por 4 pontas) de lâminas com diferentes tempos de pré-difusão, em função do tempo de recozimento a 1050 °C.

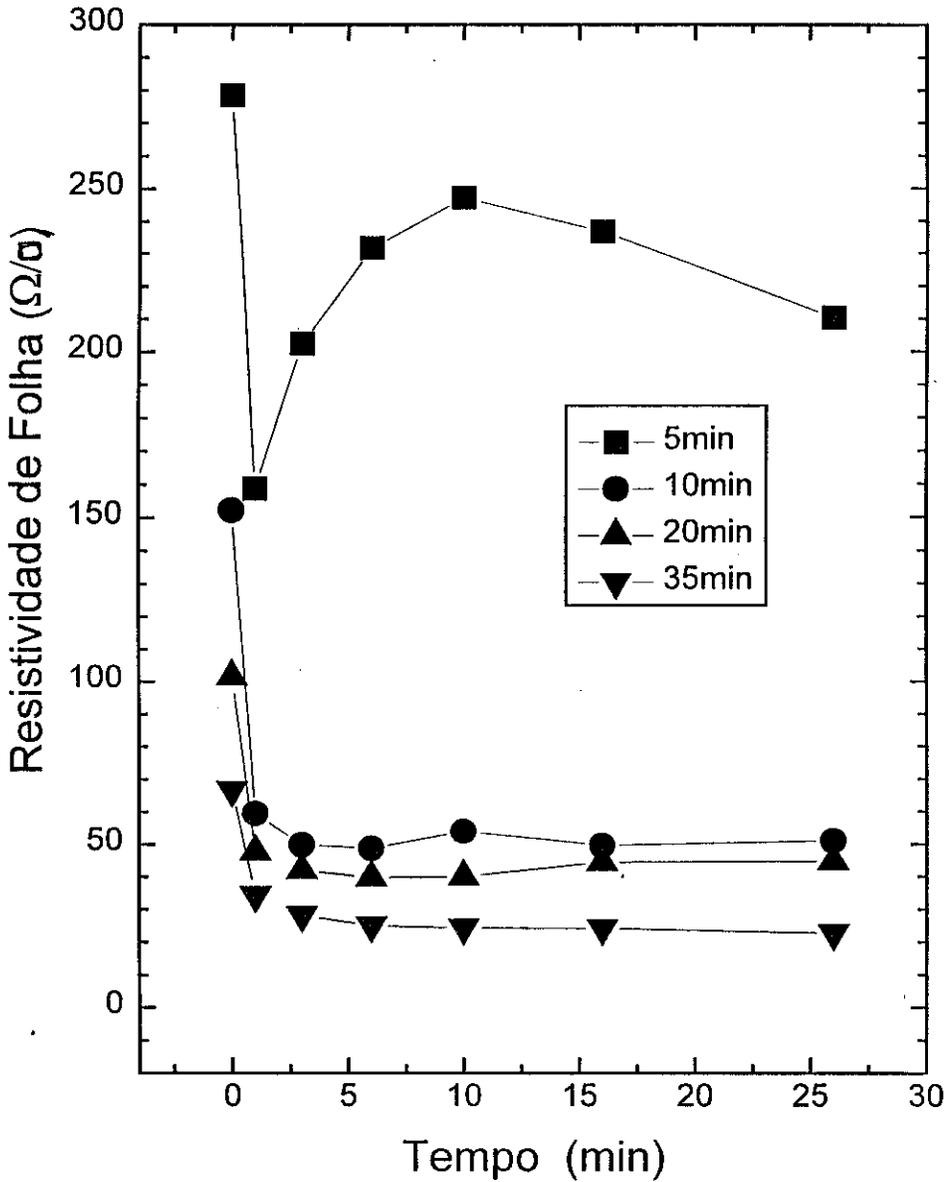


Fig.3 Medida da resistividade de folha em função do tempo de recozimento para lâminas pré-difundidas com diferentes tempos.

A medida da resistividade nos dá uma idéia da concentração de fósforo ativo (em forma substitucional) que há na superfície. Assim, para tempos menores de pré-difusão, temos menos fósforo ativo e como consequência maior resistividade de folha. O comportamento das curvas para pré-difusões maior ou iguais a 10 minutos tem a mesma característica, que é a diminuição da resistividade com relação ao tempo de difusão, do tipo queda exponencial. Isto nos indica que há fósforo penetrando no silício em forma ativa. Já a primeira curva tem um comportamento diferente; talvez pouco fósforo depositou-se na superfície e no momento do recozimento estaria ocorrendo uma distribuição de tipo gaussiana da concentração devido à exodifusão (difusão de fósforo fora da lâmina).

A resistividade de folha para as difusões convencionais feitas por nós estão na faixa de 20 a 40  $\Omega/\square$ , e apresentam uma grande concentração de fósforo na superfície do silício (maior que  $2 \times 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>). A fig.4 mostra o perfil de concentração de fósforo para este tipo de difusão. Este perfil, feito pela técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) no laboratório do LPD-UNICAMP, nos dá a concentração total do fósforo no silício seja este substitucional (ativo) ou intersticial. A solubilidade do fósforo no silício a 900 °C (que é a temperatura de difusão convencional) é aproximadamente  $5 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>[1], observamos então, que para as concentrações maiores que a solubilidade, o fósforo só estaria ocupando lugar intersticial dentro da rede do silício ou estaria formando uma liga (vidro) com o silício. A profundidade (~ 100 nm) que alcança esta concentração é chamada de camada “morta”; esta camada degrada a eficiência<sup>[2,3,4]</sup> da célula solar pois absorve na faixa de luz ultravioleta. Este é o motivo principal para a fabricação de células com junções profundas, isto é, introduzir o fósforo inativo da superfície em posições substitucionais no interior do silício. Mas, como foi dito na introdução, o objetivo não é apenas eliminar a camada “morta” fazendo recozimento, senão também ter uma concentração moderada de fósforo nesta

região a fim de ter também uma recombinação moderada dos portadores minoritários, mas sem reduzir a concentração superficial abaixo de  $10^{19}$  átomos/cm<sup>2</sup>[4,5] para se ter um bom contato metal/semicondutor.

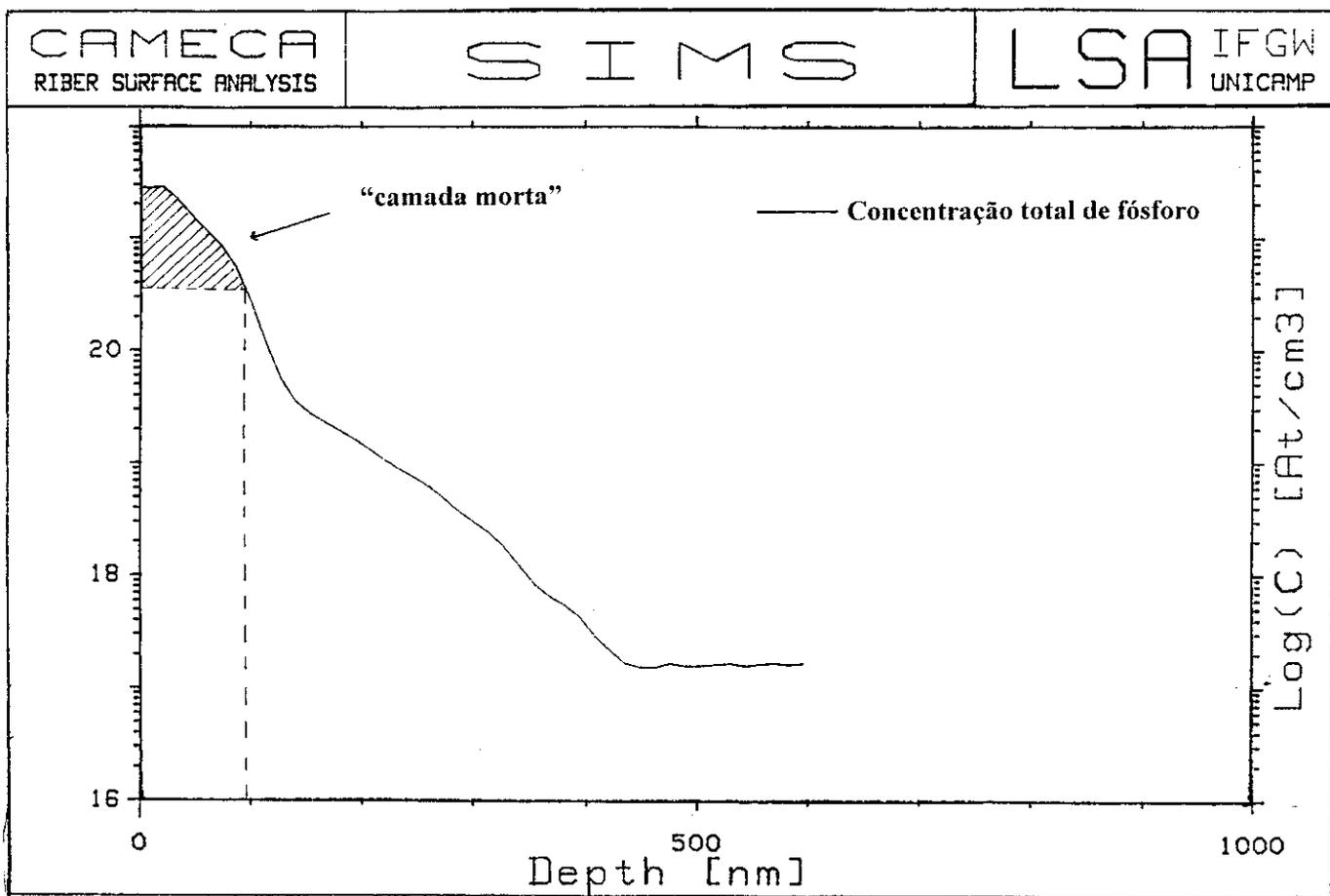


Fig.4. Perfil de concentração de fósforo para difusões convencionais obtido por SIMS.

## V.2- CARACTERÍSTICAS BÁSICAS

Seguindo os processos descritos na seção IV.1, fabricamos células solares de junções profundas, com área total de  $4 \text{ cm}^2$ , isto é a área que cobre as bordas da grade metálica na superfície frontal da célula, tal como é mostrado na fig.3 do capítulo IV, que além disso mostra as dimensões da grade metálica.

### V.3- CARACTERÍSTICAS I vs. V SOB ILUMINAÇÃO

Utilizando o simulador solar descrito na seção IV.3, medimos a corrente em função da tensão aplicada, sob iluminação AM1 da nossa melhor célula solar com junção profunda, obtida em nosso laboratório. A fig.5 mostra os valores da área efetiva  $A = 4 \text{ cm}^2$ , a corrente de curto circuito  $I_{cc} = 0.124\text{A}$ , tensão de circuito aberto  $V_{ca} = 0.592\text{V}$ , corrente máxima  $I_m = 0.114\text{A}$ , tensão máxima  $V_m = 0.472\text{V}$ , o fator de preenchimento  $FF = 69 \%$  e por fim a eficiência da célula  $\eta = 13.7 \%$ .

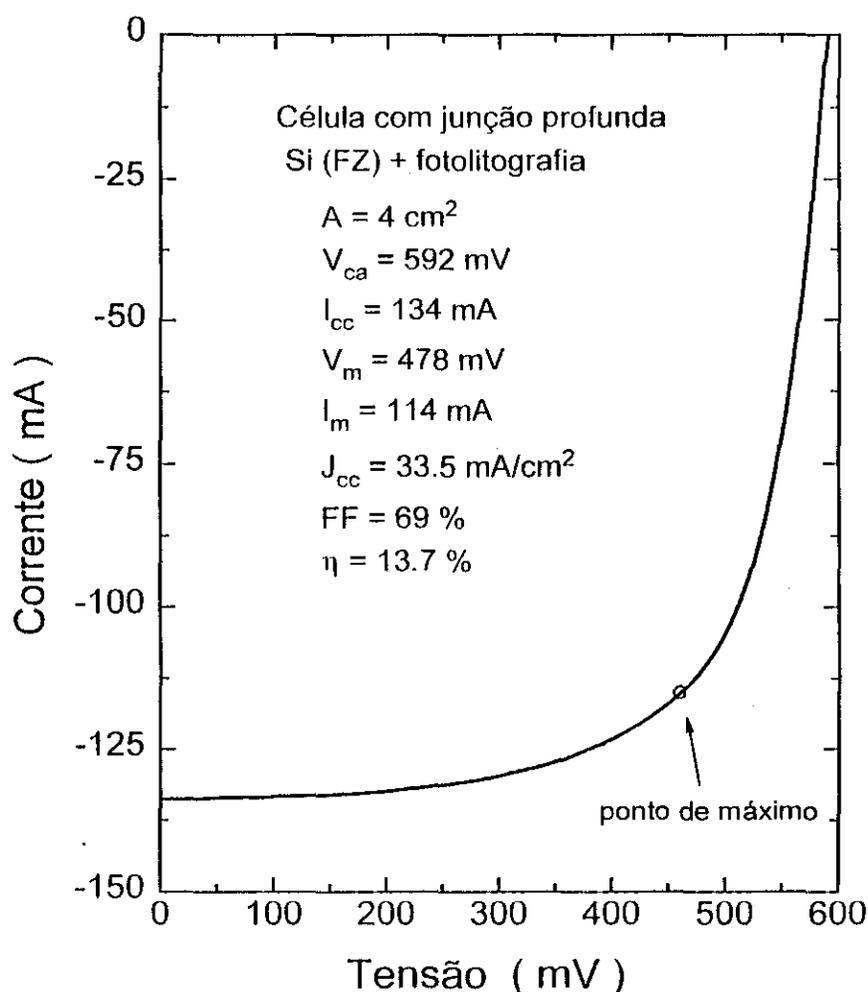


Fig.5 Medida de I vs. V sob iluminação da nossa melhor célula com junção profunda.

Embora não seja a eficiência desejada (esperávamos obter eficiências entre 16-17%), as células convencionais fabricadas em paralelo com esta série fornecem eficiências inferiores a 11.7%. Temos então uma diferença de 2.0% entre a célula com junção profunda e a convencional. Há alguns meses atrás (antes de iniciarmos com as junções profundas) fabricávamos células convencionais com até 15% de eficiência. Por alguma razão que não conseguimos descobrir, durante os últimos meses não conseguimos mais fabricar células convencionais boas. Este problema deve-se talvez à degradação da fonte líquida ( $\text{POCl}_3$ ), e/ou problemas na deposição dos contatos metálicos, e/ou da qualidade dos insumos utilizados. Acreditamos que se conseguirmos reproduzir os bons resultados obtidos anteriormente, as células com junção profunda desenvolvidas neste trabalho alcançarão eficiências entre 16 e 17%, sem novas otimizações.

A principal vantagem das células fabricadas neste trabalho, em relação às convencionais, foi a utilização de contatos mais próximos e com área total menores (7 a 8%), graças ao uso de fotolitografia.

A utilização de fotolitografia sobre as células com junções convencionais elevou sua eficiência para até 13% em células fabricadas em paralelo com as de junções profundas. Isto significa que o uso da junção profunda em nossas células representou um aumento de eficiência relativamente pequeno. A comparação não pode ser direta devido aos diferentes processos utilizados nas células com junções profundas. Nem todos os processos foram otimizados suficientemente, o que requer um trabalho sistemático, e certamente longo, que está além do tempo disponível para este trabalho.

#### V.4- MECANISMOS DE TRANSPORTE

Como foi visto na seção III-7, os mecanismos de transporte que se dão numa célula solar<sup>[2]</sup> com junção p-n, são: por difusão e por recombinação de

portadores. As medidas de I vs. V no escuro nos dão o tipo de mecanismo que impera, tanto para baixas ( $< 0.4V$ ), quanto para altas ( $> 0.4V$ ) tensões de polarização. Para o caso do diodo, o mecanismo que predomina para baixas tensões é a recombinação e sob altas tensões a difusão.

## V.5- CARACTERÍSTICAS I vs. V NO ESCURO

O fato de que a célula solar trabalha na faixa de alta tensões, faz com que só nos limitemos a analisar o que acontece nesta região. Então, temos que para estas tensões a corrente do diodo dada pela eq.9 da seção II-8, pode expressar-se como:

$$I = I_0 e^{\frac{eV}{mkT}} \quad (1)$$

Tomando logaritmo neperiano, temos:

$$\text{Ln } I = \text{Ln } I_0 + \frac{eV}{mkT} \quad (2)$$

Igualando com a equação da reta da fig.8

$$Y = -13.7 + 20.7 X \quad (3)$$

$$\text{Ln } I = \text{Ln } I_0 + \frac{eV}{mkT} = -13.7 + 20.7 V \quad (4)$$

De onde obtemos a corrente de saturação  $I_0$ ,

$$\text{Ln } I_0 = -13.7 \Rightarrow I_0 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad (5)$$

Para  $T = 300 \text{ K}$  temos que  $kT/e = 0.0254V$ , portanto o fator de idealidade  $m$  é:

$$\frac{e}{mkT} = 20.7 \Rightarrow m = 1.9 \quad (6)$$

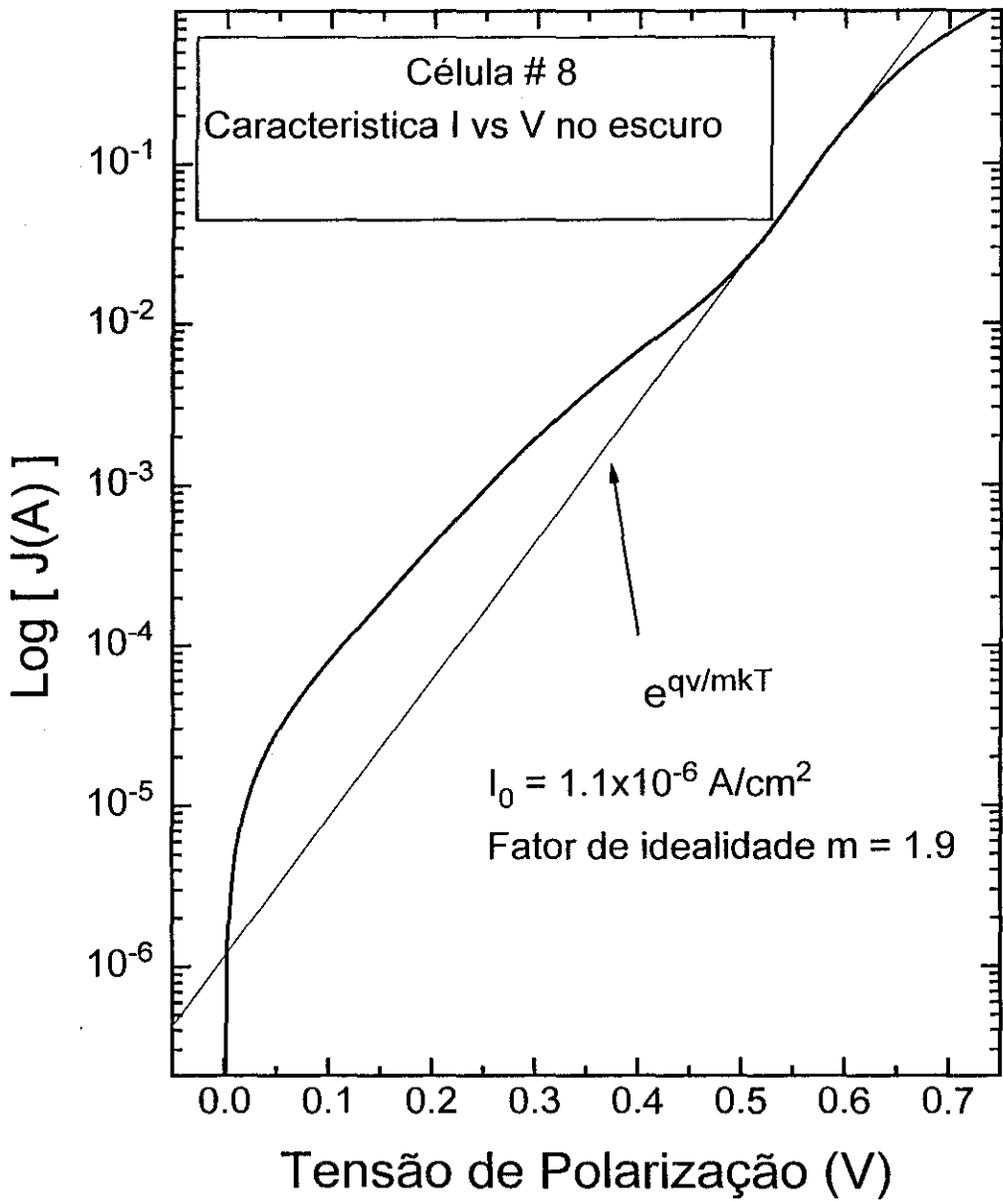


Fig.8 Característica I vs. V no escuro para a melhor célula com junção profunda.

Para o caso do diodo ideal sob altas tensões, o fator de idealidade é  $m = 1$ , e o valor encontrado por nós foi muito alto, o que nos indica que está ocorrendo muita recombinação de portadores minoritários (buracos) na região dos emissores. Isto talvez deva-se a que a passivação superficial não é muito eficiente. Isto também explicaria o fato de ter baixa tensão de circuito aberto ( $< 0.6\text{V}$ ).

Outro problema que altera a curva I vs.V fornecendo  $m > 1$  é a resistência série. Uma maneira de obter a curva I vs.V sem a interferência da resistência série é usando-se os valores da corrente de curto circuito (sob iluminação) versus a tensão de circuito aberto (curva pontilhada, fig.9). A curva de linha contínua é a mesma da fig.8. Fazendo o mesmo cálculo anterior, mas considerando a correspondente equação da reta, que neste caso é:

$$Y = -15.5 + 23.5 X \quad (7)$$

Obtemos os seguintes valores de corrente de saturação e fator de idealidade

$$I_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2 \quad m = 1.6 \quad (8)$$

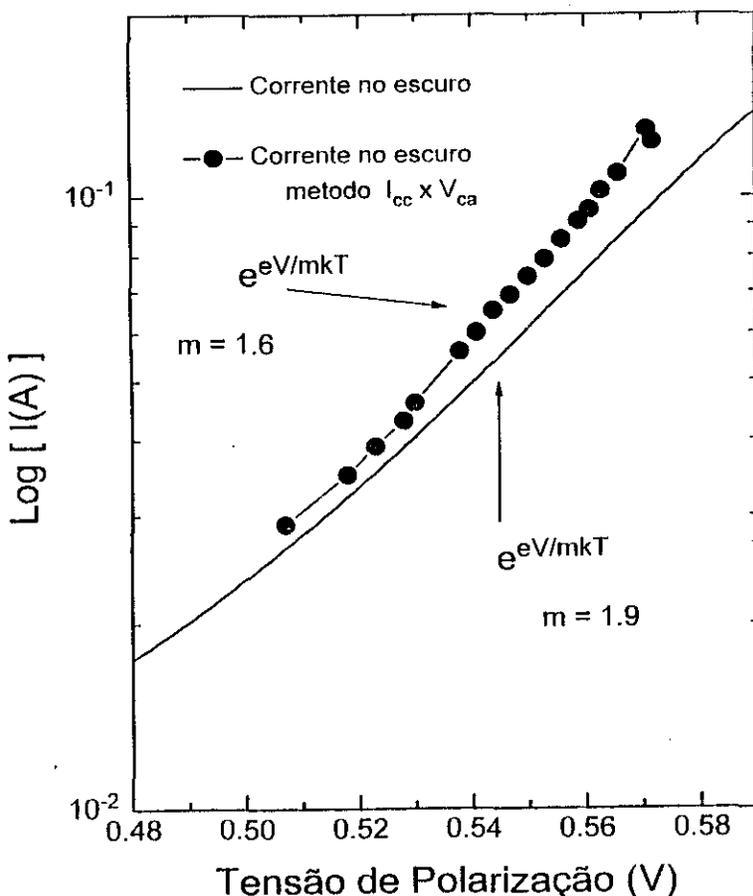


Fig.9. Medidas da corrente no escuro, feitas por diferentes métodos para uma mesma célula.

Observamos que há uma diferença no fator de idealidade devido à resistência série, assim se não tivéssemos essa resistência em nossa célula, teríamos um ganho no fator de preenchimento e na eficiência, tal como aprecia-se na fig.10, que mostra a característica I vs. V sob iluminação da célula medida experimentalmente, junto com uma curva teórica com fator de idealidade  $m = 1.6$ , deslocada de um valor igual à corrente de curto circuito(-0.124A), vemos que FF pula de 69 para 75.9 e  $\eta$  aumenta de 13.7 % para 15.1%.

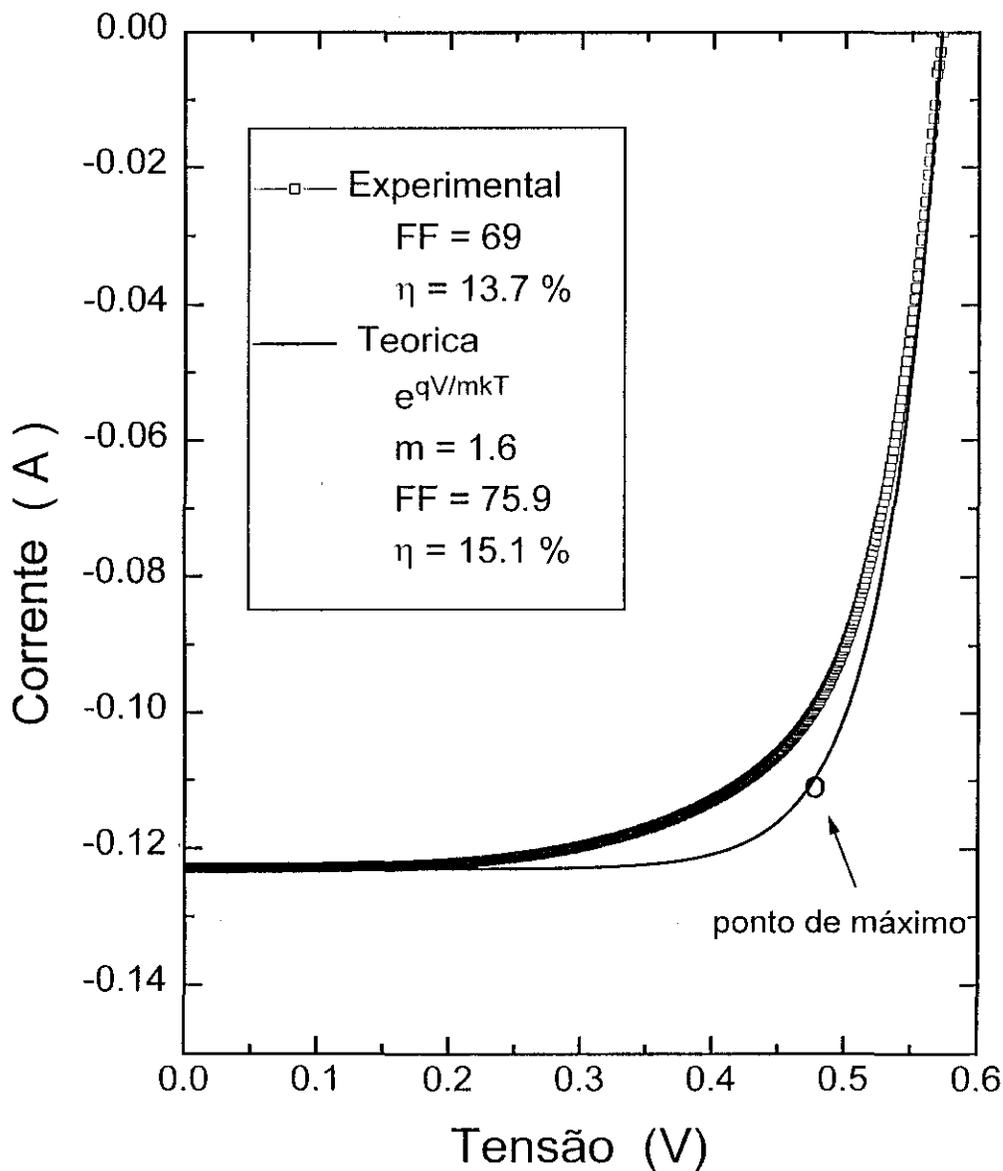


Fig.10 Medida de I vs V sob iluminação experimental e teórica.

## V.6- RESISTÊNCIA PARALELA E SÉRIE

As medidas de resistência paralela foram realizadas utilizando-se as mesmas montagens utilizadas nas medidas de I vs. V. A resistência paralela ( $R_p$ ) é calculada através da inclinação da curva I vs V no escuro da região reversa, tal como mostra-se na fig.11. Encontramos valores maiores que  $5.7 \times 10^3 \Omega$ , que é um valor considerado razoavelmente elevado, o qual não estaria prejudicando os parâmetros da célula.

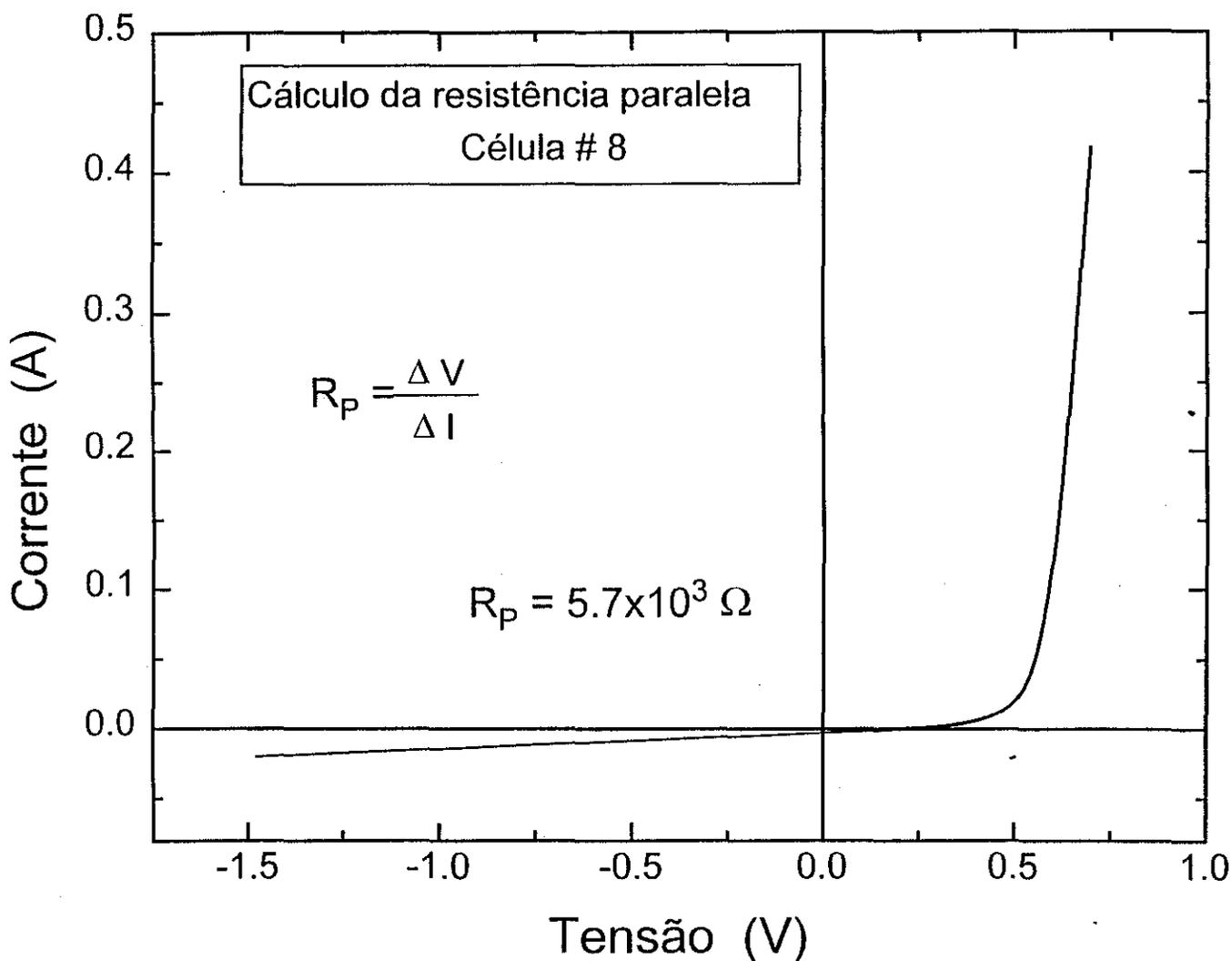


Fig.11 Método utilizado nas medições da resistência paralela das células solares.

Como foi observado na seção anterior, a eficiência de nossa célula aumentaria sensivelmente se reduzíssemos a resistência série.

Para as medidas de resistência série ( $R_s$ ) usamos o método de Handy<sup>[6]</sup>. Este método consiste em se obter medidas I vs. V com diferentes intensidades de luz e sobre cada curva marcar um ponto, de forma que todos eles estejam igualmente separados da corrente de curto-circuito ( em nosso caso, esta separação é de 3 mA). A resistência série é tirada da inclinação da reta que passa por estes pontos, tal como mostra a fig.12, onde o valor medido é de  $0.5 \Omega$ . Esta resistência é muito alta, segundo a literatura uma boa resistência está na faixa de  $0.1 \Omega$ .

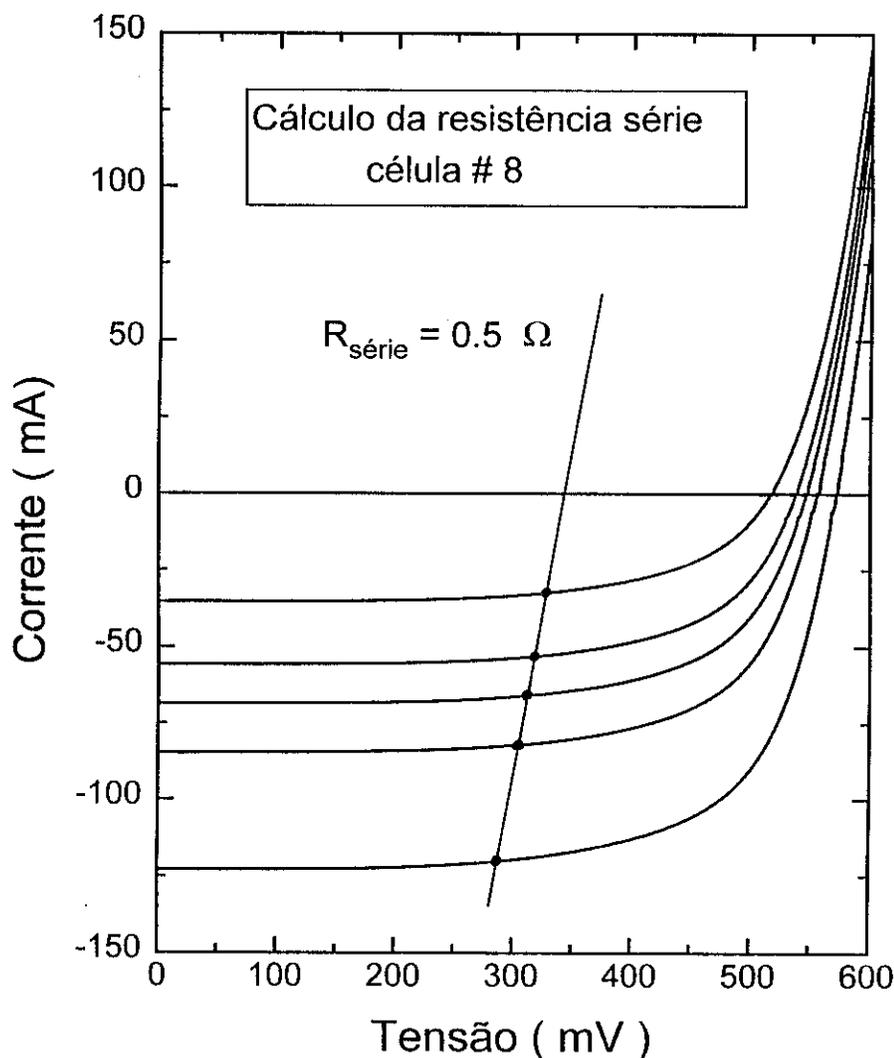


Fig.12 Medida da resistência série pelo método de Handy<sup>[6]</sup>.

A resistência série de nossas células é proveniente da resistência de contato. As medidas realizadas (descritas na seção IV.3) sobre lâminas preparadas em paralelo com as células deste trabalho fornecem resistência de contato em torno de  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Este valor é muito elevado comparado com os publicados na literatura, que mostram valores inferiores a  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

## V.7-REFERÊNCIAS

- [1] F.A. Trumbore, Bull. Syst. Tech. **39**,205 (1960)
- [2] M.A. Green, Solar Cells-Operating Principles, Technology and System Applications., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1982).
- [3] M.A. Green, High Efficiency Silicion Solar Cells, Trans Tech Publications (1987).
- [4] A. Cuevas and M. Balbuena, IEEE, 429(1988)
- [5] A. Cuevas, IEEE, 466 (1991).
- [6] R.J. Handy, Solid-State Electron. **10**,765,(1967).

# Capítulo VI

## VI-CONCLUSÕES

Células solares de silício monocristalino com emissores profundos foram desenvolvidos neste trabalho. Para isto foram necessários: a) o desenvolvimento de emissores profundos e com baixas concentrações de fósforo, b) processo de passivação da superfície, e c) fotolitografia para a deposição de contatos.

Utilizamos silício cristalino float-zone (100), tipo-p e com resistividade em torno de  $1\Omega\text{-cm}$ . O aprofundamento da junção obteve-se por recozimento da lâmina de silício pré-difundida a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. A oxidação foi realizada a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos, e a fotolitografia foi utilizada com uma máscara com cobertura total de cerca de 8%. A eficiência obtida para a melhor célula foi de 13.7 %, com tensão de circuito aberto  $V_{ca} = 592\text{ mV}$ , corrente de curto circuito  $I_{cc} = 134\text{ mA}$ , densidade de corrente de curto circuito  $J_{cc} = 33.5\text{mA/cm}^2$ , fator de preenchimento  $FF = 69\%$ , resistência série  $R_s = 0.5\ \Omega$ , resistência paralela  $R_p = 5.7 \times 10^3\ \Omega$ , resistência de contato  $\rho_c = 5 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}^2$ , fator de idealidade  $m = 1.9$  e corrente de saturação  $I_0 = 1.1 \times 10^{-6}\ \text{A/cm}^2$ , sob iluminação AM1.

O resultado acima obtido está relativamente baixo quando comparado com os resultados obtidos na literatura (de até 19% de eficiência). Entretanto ressaltamos que tivemos problemas com a reprodutibilidade na fabricação das células. Mesmas as células com estrutura convencional fabricadas em paralelo com as células deste trabalho fornecem eficiência muito baixas. Não sabemos quais as razões para isto. Acreditamos que estejam relacionadas com problemas tais como degradação da fonte, ou de alguns dos insumos utilizados, impurezas no forno de difusão etc. Além destes problemas, tivemos problemas também com a resistência série. Nosso sistema de evaporação de metais não mantém a pressão baixa durante a evaporação do titânio, de forma que a qualidade do contato não é muito boa, e a resistência de contato medida é muito maior do que as obtidas na literatura. Uma maneira para resolver este problema é utilizar um melhor sistema de deposição. Entretanto, devido ao tempo, não pudemos providenciar novas células com contatos preparados em um bom sistema.

Apesar do resultado de eficiência não ser satisfatório, devemos considerar que o desenvolvimento de um novo processo requer um trabalho muito sistemático com bons equipamentos e disponíveis tempo integral, o que não foi o caso durante este trabalho. Sob este ponto de vista consideramos que os resultados foram bastante satisfatórios, e que para melhorá-los precisamos agora iniciar um processo mais refinado de otimização de todas as etapas envolvidas na fabricação. Em outras palavras, devemos dedicar um tempo razoável na otimização deste processo, assim como foi feito em relação às células convencionais desenvolvidas no grupo, onde o processo de otimização para atingir 15 % de eficiência levou vários anos.