

# 7

## Características Ópticas e Eléctricas das Fitas SDS

---

As fitas preparadas pelo processo SDS destinam-se à formação de células fotovoltaicas pelo que as suas propriedades ópticas e eléctricas são relevantes para a avaliação da sua qualidade. Neste capítulo abordam-se brevemente alguns aspectos característicos da absorção óptica do silício e das técnicas de caracterização ópticas e eléctricas das fitas e células solares. Os métodos utilizados na caracterização são:

- determinação da resistividade superficial pelo método dos 4 pontos;
- medida da curva  $I(V)$  e respectivos parâmetros;
- medida da resposta espectral.

Apesar do desenvolvimento de células solares não constituir objecto do estudo aqui apresentado, foram realizadas algumas células simples (ver secção 4.6), exclusivamente para a determinação de parâmetros de qualidade dos substratos produzidos. Não houve nenhuma optimização das células tais como camadas anti-reflectoras, optimização da dopagem, passivação ou *gettering* (mobilização e neutralização de impurezas activas) de defeitos. Para controlo, foram preparadas algumas células sobre silício proveniente de crescimento em lingote da marca comercial Baysix, que foram recristalizadas por ZMR e seguiram a mesma sequência de formação de células que as fitas SDS. Estas células de controlo permitem testar influência da etapa de ZMR no que respeita às propriedades das fitas, bem como evidenciar as propriedades inerentes das fitas SDS, uma vez que as diferenças encontradas deverão estar relacionadas com as etapas de processamento anteriores à recristalização: preparação e qualidade do pó como substrato; crescimento do Si por CVD; limpeza da pré-fita e dopagem do tipo p.

O comprimento de difusão dos portadores minoritários, calculado através da resposta espectral, é tomado neste trabalho como o principal parâmetro de qualidade das fitas e a sua influência no rendimento das células é discutida.

## 7.1 Aspectos Fundamentais das Técnicas de Caracterização Óptica e Eléctrica

### 7.1.1 Absorção óptica no silício

Os dois mecanismos principais de absorção de radiação por um semiconductor são:

- transição interbanda de um electrão da banda de valência para banda de condução;
- excitação dos portadores livres em transições intrabanda.

No que diz respeito à conversão de energia incidente em corrente eléctrica, o mecanismo de transição intrabanda é desprezável face ao interbanda [Serra, 1995]. O efeito fotovoltaico consiste na transferência quântica de energia entre fotões e electrões, promovendo electrões da banda de valência para a banda de condução do semiconductor desde que a energia dos fotões seja igual ou superior à do hiato interbandas, originando condução eléctrica no material. Os pares electrão buraco gerados são separados por acção de um campo eléctrico intrínseco originado pela junção de dois materiais com diferentes densidades de electrões (junção pn) e a sua colecção tem lugar em eléctrodos nas superfícies.

O coeficiente de absorção do silício,  $\alpha$ , é definido como o inverso da distância para a qual a intensidade da radiação incidente cai para  $e^{-1}$  do seu valor inicial [Mertens *et al.*, 1986]. Este é função do comprimento de onda,  $\lambda$ , e obtém-se normalmente por ajuste empírico dos resultados dos materiais pretendidos. Na medida da resposta espectral, descrita nas secções 7.1.3 e 7.2.3, utilizou-se para o coeficiente de absorção a expressão (7.1), obtida experimentalmente por Serra e válida na banda 0,8-1,0  $\mu\text{m}$  para Si multicristalino com pequenas tensões internas [Serra, 1995; Serra *et al.*, 1996].

$$\alpha = \left( \frac{85,6}{\lambda} - 77,7 \right)^2 \quad (7.1)$$

Na expressão  $\alpha$  é expresso em  $\text{cm}^{-1}$  e  $\lambda$  em  $\mu\text{m}$ .

### 7.1.2 Comprimento de Difusão dos Portadores Minoritários

Designa-se por comprimento de difusão dos portadores minoritários a distância percorrida por estes, para a qual a sua concentração cai para  $e^{-1}$  do seu valor inicial. Para as células solares mais comuns, do tipo n sobre p, a maior parte da carga é gerada na zona p (base), pelo que os portadores minoritários aqui considerados são os electrões. O rendimento de conversão de uma célula solar é determinado pela sua eficiência a colectar os portadores nela gerados. A probabilidade disso acontecer é tanto maior quanto maior for o comprimento de difusão dos portadores minoritários, sendo este um parâmetro indicativo da qualidade do material. Defeitos cristalográficos, impurezas, precipitados existentes no material têm como efeito a diminuição do comprimento de difusão dos portadores.

O comprimento de difusão dos portadores minoritários que se obtém experimentalmente integra o efeito conjunto da presença de todos os tipos de impurezas e defeitos da rede do material, não fazendo distinção entre eles.

A medida do comprimento de difusão dos portadores minoritários é feita de modo indirecto pela resposta espectral (SR).

### 7.1.3 Resposta Espectral e Rendimento Quântico

A resposta espectral externa,  $SR_{ext}$ , de uma célula solar obtém-se por comparação com um padrão calibrado por um laboratório certificado, cuja SR é conhecida:

$$SR_{ext}(\lambda) = SR_{ext}^{ref}(\lambda) \frac{a(\lambda)}{a_{ref}(\lambda)} \quad (7.2)$$

onde  $a(\lambda)$  é a amplitude do sinal da célula a testar,  $a_{ref}(\lambda)$  a amplitude medida na célula de referência e  $SR_{ref}(\lambda)$  a resposta espectral da célula calibrada.

O rendimento quântico externo de uma célula solar representa o número de electrões colectados por cada fóton incidente:

$$Q_{ext} = \left( \frac{I_p}{q} \right) \left( \frac{P_{opt}}{h\nu} \right)^{-1} \quad (7.3)$$

onde  $I_p$  é a foto-corrente máxima gerada (curto-circuito) pela absorção da radiação de potência  $P_{opt}$  de comprimento de onda correspondente à energia  $h\nu$  e  $q$  a carga do electrão.

Sendo a resposta espectral a razão entre a corrente gerada e a potência óptica incidente, tem-se de (7.3):

$$SR_{ext}(\lambda) = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{q\lambda}{hc} Q \quad (\text{A/W}) \quad (7.4)$$

Define-se também o rendimento quântico interno,  $Q_{int}$ , como o número de electrões colectados por cada fotão absorvido, diferindo do rendimento quântico externo, pela reflectividade da superfície,  $R$ , na qual incide a radiação:

$$Q_{int} = \frac{Q_{ext}}{1 - R} \quad (7.5)$$

O rendimento quântico para uma célula ideal é uma função em degrau, nula para energias dos fotões inferiores à do hiato e unitária para energias superiores. Uma boa célula deverá por isso apresentar um rendimento quântico interno próximo da unidade numa banda relativamente larga do espectro.

O comprimento de difusão dos portadores minoritários,  $L$ , pode ser obtido através do rendimento quântico interno pela aproximação [Green, 1987]:

$$\frac{1}{Q_{int}} \cong 1 + \frac{1}{\alpha L} \quad (7.6)$$

com  $\alpha$  o coeficiente de absorção do silício definido na secção 7.1.1. Esta aproximação é válida para células em que  $B \gg L \gg E$  e  $B \gg \alpha^{-1} \gg E$ , sendo  $B$  a espessura da base (zona p) e  $E$  a espessura do emissor (zona n) [Serra, 1995],[Henriques, 2002]. Graficamente, o comprimento de difusão  $L$  é o simétrico da abcissa na origem da regressão linear de  $1/Q_{int}$  em função de  $1/\alpha$ , para comprimentos de onda na região do infravermelho próximo, onde a variação da reflectividade com o comprimento de onda pode ser desprezada.

### 7.1.4 Característica I(V) e Respective Parâmetros

A característica I-V reúne informação quanto à qualidade de uma célula solar, e é a partir desta curva que se determina a sua eficiência de conversão. Nesta secção faz-se uma breve abordagem dos parâmetros significativos na análise da curva I(V), que auxiliam na discussão dos resultados obtidos.

A curva I(V) fornece quatro parâmetros externos que são habitualmente usados para caracterizar as células solares:

- $I_{cc}$ , corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ )
- $V_{ca}$ , tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ )
- FF, factor de preenchimento (Fill Factor)
- $\eta$ , rendimento de conversão

#### 7.1.4.1 Corrente de Curto Circuito ( $I_{sc}$ )

A corrente de curto-circuito  $I_{cc}$  ( $I_{sc}$ ) é a obtida se a célula estiver em curto-circuito, isto é com diferença de potencial nula aos seus terminais. Esta é fortemente dependente da área iluminada da célula, e é afectada pela resistência série que pode ser decomposta nos seguintes componentes:

- resistência de contacto metal-semiconductor;
- resistência óhmica nos contactos metálicos;
- resistência óhmica no semiconductor.

#### 7.1.4.2 Tensão em Circuito Aberto ( $V_{oc}$ )

A tensão em circuito aberto  $V_{ca}$  ( $V_{oc}$ ) é obtida quando não é extraída qualquer corrente da célula. É especialmente sensível à resistência paralela, que por sua vez é influenciada por correntes de fuga, nomeadamente nos extremos da célula, defeitos pontuais na junção pn, ou por impurezas incorporadas na estrutura cristalina.

O  $V_{oc}$  depende fundamentalmente da corrente de saturação e dessa forma constitui uma boa medida da recombinação na célula solar, apesar de depender também da corrente de curto-circuito conforme se pode observar na equação (7.7) [Goetzberger *et al.*, 1998]:

$$V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (7.7)$$

onde  $K$  é a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura,  $I_0$  a corrente de saturação, e  $I_{sc}$  a corrente de curto-circuito.

#### 7.1.4.3 Factor de Preenchimento (FF- *Fill Factor*)

Como em qualquer sistema eléctrico, a optimização da potência de saída depende de uma resistência de carga adequada, que corresponde à razão  $V_m/I_m$ .  $V_m$  e  $I_m$  são por definição a tensão e a corrente no ponto de funcionamento para o qual a potência  $P_m$  é máxima. O factor de preenchimento de uma célula solar é dado por:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (7.8)$$

Graficamente representa quanto da área da característica I-V é preenchida pelo rectângulo  $V_m I_m$  em relação ao rectângulo  $V_{oc} I_{sc}$ .

#### 7.1.4.4 Eficiência ou Rendimento de Conversão ( $\eta$ )

O rendimento ou eficiência de conversão obtém-se a partir da razão entre a potência eléctrica gerada e a potência luminosa incidente:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{luz}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{luz}} \quad (7.9)$$

em que  $P_{luz}$  é a potencia luminosa incidente na célula.

## 7.2 Caracterização das fitas SDS

### 7.2.1 Determinação da resistividade superficial pelo método dos 4 pontos

As fitas de SDS destinadas à formação de células solares produzidas neste estudo tiveram que ser dopadas durante a etapa de ZMR, uma vez que se assim não fosse seriam fitas de silício intrínseco. A determinação da resistividade superficial do silício permite avaliar a qualidade do material no que respeita à dopagem com boro, para formação da base tipo p, e com fósforo, para formação da junção pn, tanto ao nível da uniformidade como da concentração de portadores.

O método dos 4 pontos é a técnica mais comum para a medição da resistividade superficial, pela sua simplicidade e por não requerer padrões calibrados [Schroder, 1998]. Usando quatro pontos equidistantes e alinhados, injecta-se uma corrente eléctrica conhecida nos dois contactos externos e mede-se a tensão entre os dois contactos internos. Desta forma consegue-se que a medida não seja afectada pelas resistências de contacto entre as sondas, Figura 7.1. Os contactos (pontas) são de aço e são pressionados o suficiente para garantirem um bom contacto óhmico entre a ponta e a amostra.

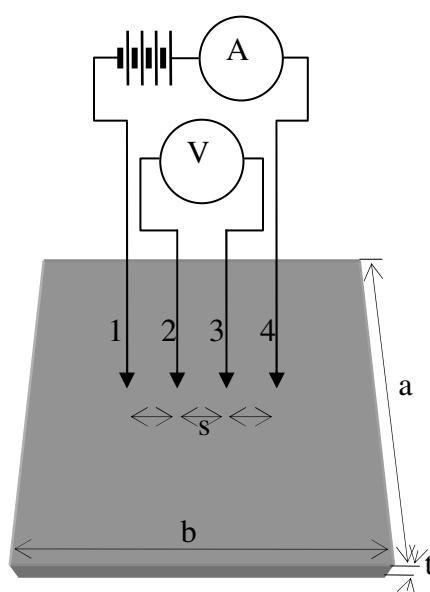


Figura 7.1 – Esquema eléctrico do método dos 4 pontos para medição da resistividade superficial das fitas de Si. Adaptado de [Costa, 2005]

A resistividade,  $\rho_s$  para fitas com geometria finita é dada por [Schroder, 1998]:

$$\rho = 2\pi s F \left( \frac{V}{I} \right) \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (7.10)$$

onde  $s$  representa a distância entre contactos,  $F$  é um factor de correcção que depende da geometria da amostra,  $V$  é a tensão medida e  $I$  a corrente injectada.

A resistividade superficial  $\rho_s$  representa uma medida média da resistividade ao longo da espessura da amostra e é dada por:

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{Ohm } (\Omega_{\square})) \quad (7.11)$$

onde  $t$  representa a espessura da amostra.

A relação entre a resistividade do silício e a concentração de dopantes é obtida de modo empírico e encontra-se ilustrada na Figura 7.2.

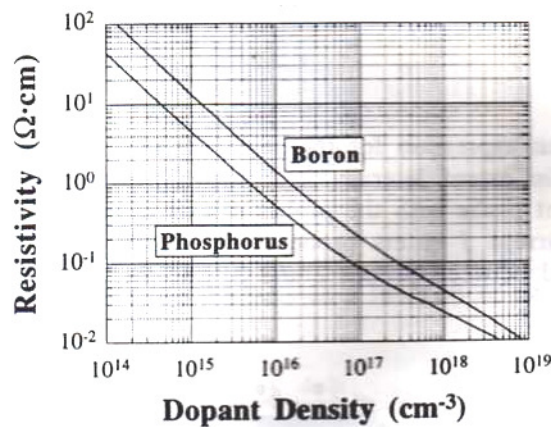


Figura 7.2 – Resistividade do silício em função da densidade de portadores do tipo-p (boro) e do tipo-n (fósforo). Adaptado de [Schroder, 1998]

No caso dos portadores do tipo-p, [Silva *et al.*, 2007] deduziu uma expressão do gráfico acima mostrado, por linearização no intervalo  $10^{16}$ - $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ :

$$\log(N) = m \log(\rho) + b \quad (7.12)$$

onde  $N$  representa a concentração de dopante,  $\rho$  é a resistividade,  $m=-0,950127914$  e  $b=15,37030517$ .

Na tabela 7.1 mostram-se alguns resultados experimentais para a resistividade e concentração de dopantes, neste caso o boro, representativos das amostras preparadas, incluindo o mínimo (Amostra 120) e máximo (Amostra 114) encontrados para a resistividade. Os valores apresentados são a média das medições em toda a amostra, sendo o desvio máximo encontrado inferior a 5% do valor medido.

Os resultados experimentais encontrados validam o processo de dopagem por pulverização com ácido bórico seguido de recristalização por ZMR das pré-fitas de Si, por se encontrarem na gama 0,5-2,5  $\Omega\cdot\text{cm}$ , sendo este o intervalo típico de resistividades para o material da base de células solares.

**Tabela 7.1** – Resultados experimentais para a resistividade e a concentração de boro para algumas amostras preparadas por CVD, dopadas e recristalizadas.

Amostra	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	[B+] ( $\text{at}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
107	1,13	$2,8 \times 10^{+16}$
114	1,47	$5,9 \times 10^{+16}$
119	1,26	$3,7 \times 10^{+16}$
120	0,94	$1,8 \times 10^{+16}$

A formação da junção pn, por dopagem superficial com fósforo fez-se em condições normalizadas para o processo utilizado para a formação de células solares (ver secção 4.6), e não foi objecto de estudo nem optimização no decorrer destes trabalhos. Os resultados obtidos para a resistividade superficial de algumas amostras apresentam-se na tabela 7.2

**Tabela 7.2** – Resultados experimentais para a resistividade superficial após formação da junção pn

Amostra	$\rho_s$ ( $\Omega_{\square}$ )
114	11,6
119	9,9
120	15,9

### 7.2.2 Característica I(V) e Respective Parâmetros

A curva I(V) das células solares preparadas foi medida iluminando-a com o espectro padrão AM1,5. São igualmente utilizados 4 pontos pelas razões atrás apontadas e na configuração indicada na Figura 7.3.

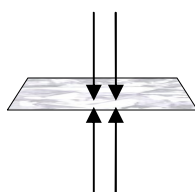


Figura 7.3 – Geometria dos contactos para a medição da curva I(V). Adaptado de [Costa, 2005]

No gráfico da Figura 7.4 mostram-se as curvas I(V) obtidas para 3 amostras, sob iluminação padrão AM1,5 ( $P_{\text{luz}}=100\text{mW/cm}^2$ ), e na tabela 7.3 os parâmetros característicos:

Amostra 107 - melhor célula preparada em fitas SDS;

Amostra 120 - representativa da maioria das células preparadas em fitas SDS;

Amostra CR1 – Célula de controlo sobre Si Baysix, que foi submetida a todas as etapas de processamento para célula solar, em simultâneo com as fitas SDS, incluindo a recristalização.

**Tabela 7.3** – Resultados experimentais para os parâmetros característicos da curva I(V) das células solares.

Amostra	$J_{\text{sc}}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{\text{oc}}(\text{mV})$	FF(%)	$\eta(\%)$
107	17,45	510	62,3	5,5
120	15,97	475	50,7	3,8
CR1	16,21	500	52,7	4,4

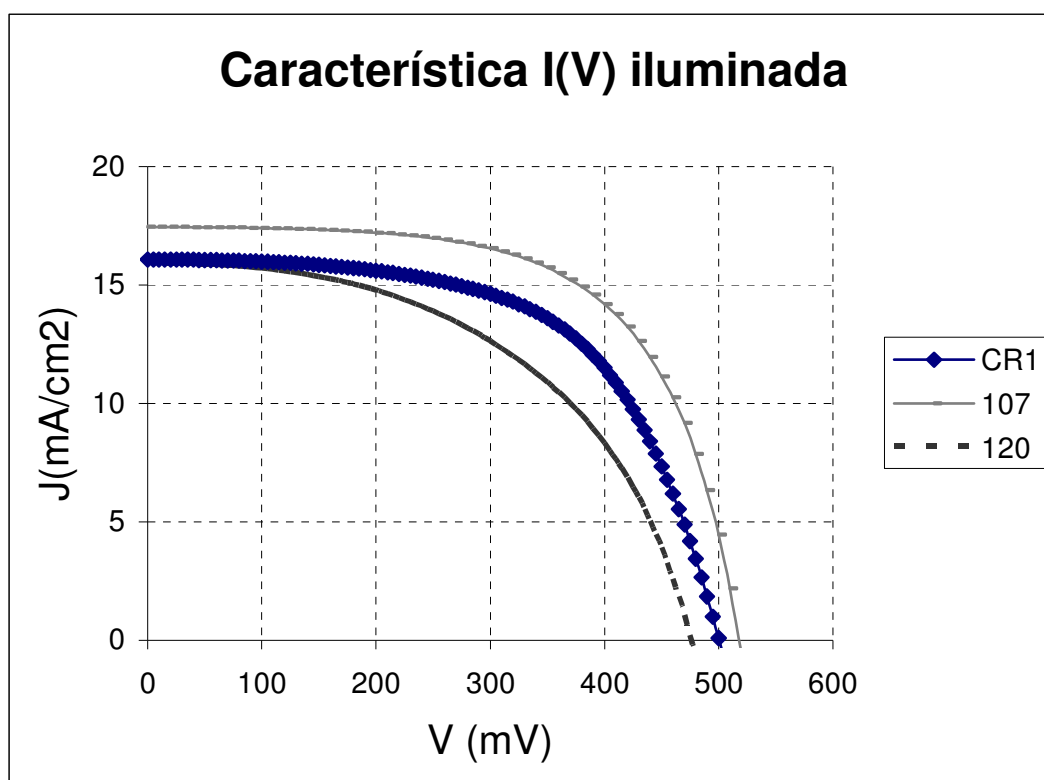


Figura 7.4 – Características I(V) para 3 células: CR1 (célula de controlo); 107 (melhor célula); 120 (célula representativa da média de resultados).

Os resultados obtidos para as células simples 107 e 120 (sem qualquer optimização) demonstram a viabilidade do processo SDS para a preparação de Si de qualidade solar directamente a partir de fonte gasosa, o silano.

A célula 107 apresenta uma característica I(V), e respectivos parâmetros, superiores às células de controlo e 120. Uma das razões para tal é o facto de a célula 107 não ter sido preparada ao mesmo tempo que as restantes células, pelo que pode e deve haver diferenças no processamento. Os valores baixos obtidos para as células de controlo para o factor de preenchimento (FF) e para a tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ ) representam indícios da existência de algum problema no processamento para a construção das células solares daquele grupo. Este problema não foi objecto de estudos posteriores por se tratarem meramente de células de teste para avaliação do processo SDS e por se considerar que os resultados encontrados são suficientes para demonstrar todo o processo.

### 7.2.3 Resposta Espectral e Rendimento Quântico

A resposta espectral foi medida para várias amostras, também com o objectivo de avaliar a qualidade do material SDS produzido. As medidas foram realizadas no sistema esquematizado na Figura 7.5, utilizando uma célula de referência calibrada.

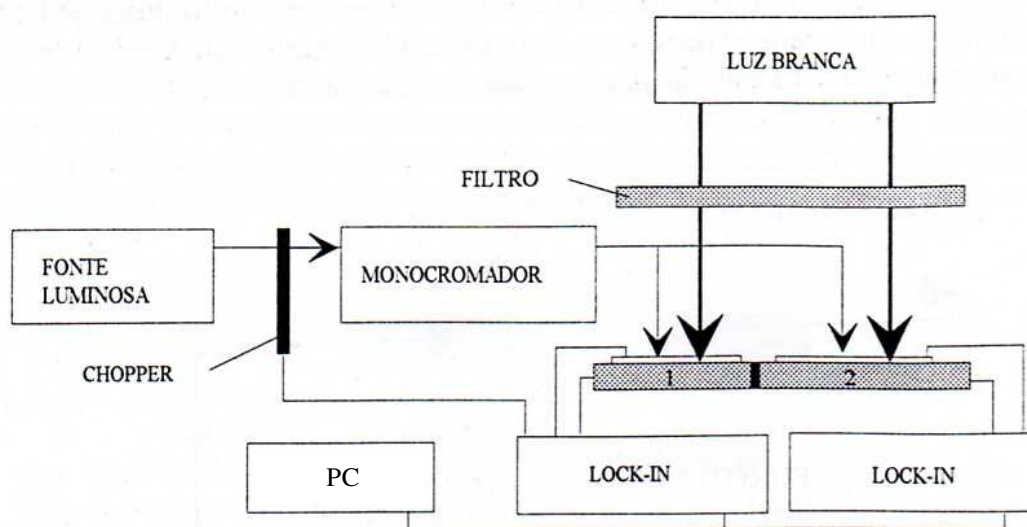


Figura 7.5 – Esquema do sistema utilizado na obtenção da resposta espectral. 1 – célula de referência calibrada; 2- célula a testar. Adaptado de [Serra, 1995].

Os resultados obtidos para a resposta espectral mostram-se no gráfico da Figura 7.6, convertidos em rendimento quântico externo (ver secção 7.1.3) no intervalo de comprimento de onda de [700-1100]nm, para as amostras 107, 120 e controlo. A reflectividade das amostras não foi medida, pelo que não se apresentam resultados para a eficiência quântica interna, que seriam mais adequados à avaliação da qualidade do material SDS.

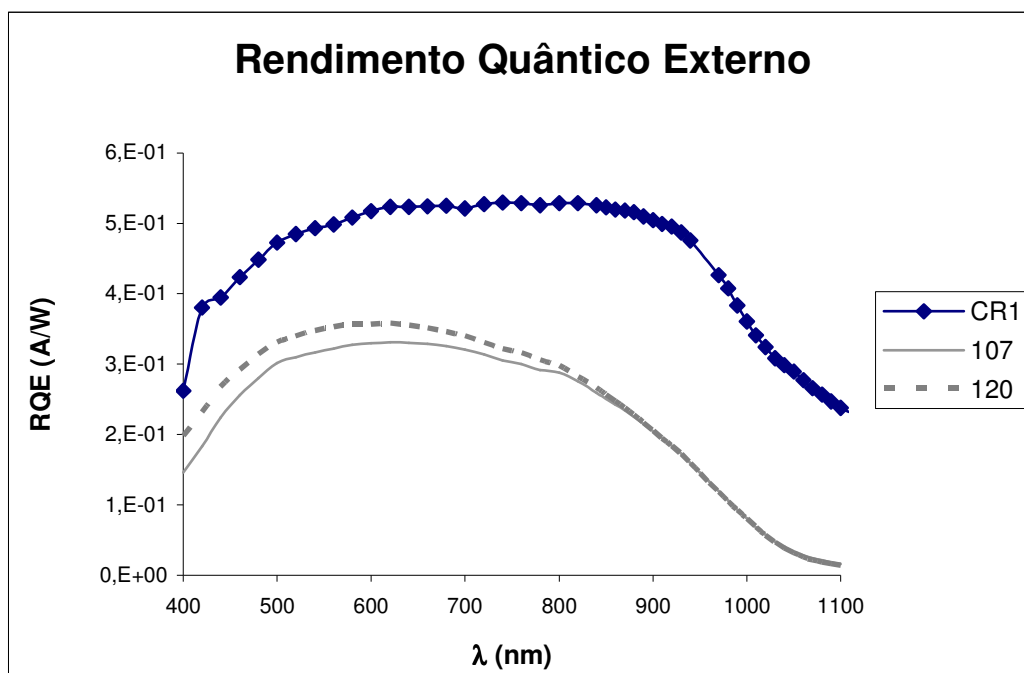


Figura 7.6 – Eficiência quântica externa para 3 células: CR1 (célula de controlo); 107 (melhor célula); 120 (célula representativa da média de resultados).

A eficiência quântica externa para as células SDS é inferior à verificada para a célula de controlo, o que indica um comprimento de difusão de portadores minoritários inferior para material SDS. O comprimento de difusão dos portadores minoritários,  $L_n$ , foi extraído do gráfico da eficiência quântica interna (ver secção 7.1.3) e mostra-se na tabela 7.4.

**Tabela 7.4** – Comprimento de difusão dos portadores minoritários, extraído da zona do infravermelho das curvas de rendimento quântico externo

Amostra	$L_n$ ( $\mu\text{m}$ )
107	57
120	53
CR1	~300

As células SDS apresentam comprimentos de difusão de portadores minoritários muito inferiores aos da célula de controlo. Atendendo ao facto de que o processo de recristalização foi idêntico para a amostra de controlo e para a amostra 120, o baixo comprimento de difusão observado para a amostra 120,  $53\mu\text{m}$ , quando comparado com o

controlo,  $\sim 300\mu\text{m}$ , deve-se muito provavelmente a impurezas presentes no pó de silício (ver secção 6.1 e 6.7), que fica incorporado na pré-fita após CVD, tais como carbono e sobretudo ferro. Como exemplo, se numa célula com comprimento de difusão inicial de  $L_n = 100\mu\text{m}$  se introduzir ferro numa concentração de  $N_{\text{Fe}} = 1,1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , o comprimento de difusão diminuirá para  $L_n \sim 30\mu\text{m}$  [Schroder, 1998, pag. 443], o que representa uma degradação significativa.

### 7.3 Conclusões

Os resultados obtidos para as características ópticas e eléctricas das células solares preparadas sobre fitas de silício SDS constituem uma demonstração do processo em estudo aqui apresentado. Os resultados modestos encontrados devem-se por um lado aos problemas de processamento para a formação das células (baixos  $V_{oc}$  e FF mesmo na célula de controlo) e à simplicidade das mesmas (sem qualquer tipo de optimização), mas por outro lado indicam a necessidade de melhorar a qualidade do Si produzido. Esta melhoria deve ser centrada sobretudo ao nível das impurezas, com especial atenção no pó de Si de partida, como é indicado pelos resultados obtidos para o comprimento de difusão dos portadores minoritários, uma vez que este constitui a principal fonte de contaminação de todo o processo.

---

<b>7</b>	<b>Características Ópticas e Eléctricas das Fitas SDS .....</b>	<b>125</b>
7.1	Aspectos Fundamentais das Técnicas de Caracterização Óptica e Eléctrica ...	126
7.1.1	Absorção óptica no silício .....	126
7.1.2	Comprimento de Difusão dos Portadores Minoritários.....	127
7.1.3	Resposta Espectral e Rendimento Quântico.....	127
7.1.4	Característica I(V) e Respectiveos Parâmetros .....	129
7.1.4.1	Corrente de Curto Circuito ( $I_{sc}$ ).....	129
7.1.4.2	Tensão em Circuito Aberto ( $V_{oc}$ ) .....	129
7.1.4.3	Factor de Preenchimento (FF- <i>Fill Factor</i> ) .....	130
7.1.4.4	Eficiência ou Rendimento de Conversão ( $\eta$ ) .....	130
7.2	Caracterização das fitas SDS.....	131
7.2.1	Determinação da resistividade superficial pelo método dos 4 pontos.....	131
7.2.2	Característica I(V) e Respectiveos Parâmetros .....	134
7.2.3	Resposta Espectral e Rendimento Quântico.....	136
7.3	Conclusões.....	138