

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



## **Desenvolvimento de um processo de dopagem com ácido fosfórico para obtenção de fitas de silício tipo n**

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

João Marcelo Marques Pereira

Dissertação orientada por:  
Doutor José Almeida Silva  
Mestre Ivo Manuel Tavares Costa

2016



## Resumo

Uma célula solar fotovoltaica é um dispositivo eletrônico, no qual se criam cargas de sinal oposto, que são separadas por uma junção pn, constituindo uma corrente elétrica que é utilizada num circuito exterior. Os materiais habitualmente utilizados são semicondutores, nomeadamente o silício cristalino. Este pode ser produzido através de diversas técnicas, em lingote ou fita, que diferem entre si no que toca a parâmetros como a taxa de crescimento, a dimensão dos grãos e defeitos estruturais.

Nesta dissertação é apresentado o desenvolvimento de um processo de baixo custo para produzir fitas de silício tipo n, partindo de amostras de silício multicristalino de elevada resistividade. É descrito o método de dopagem efectuado que assenta na pulverização das amostras com uma solução de ácido fosfórico, seguida de um passo de recristalização efectuado segundo a técnica da zona fundida. Apresentam-se os resultados de concentração de dopante incorporado e os tempos de vida dos portadores de carga minoritários obtidos nas células dopadas com este método.

Para produzir células fotovoltaicas, efectuou-se uma difusão de boro a partir de uma fonte sólida, seguida da deposição dos contactos metálicos para obter células fotovoltaicas, tendo como substrato as fitas produzidas. Para caracterizar as células obtidas, mediram-se as curvas I-V iluminadas e no escuro, a resposta espectral e a refletância, obtendo-se assim a eficiência quântica interna da célula. Calcularam-se os comprimentos de difusão e analisou-se o desempenho e qualidade das células.

**Palavras-Chave:** silício, dopagem, ácido fosfórico, zona fundida.

## Abstract

A PV solar cell is an electronic device where opposite charges are created, split by a pn junction, which produces an electric current flow in an external circuit. Semiconductors are the materials mostly used, namely crystalline silicon. That one can be produced through different techniques, ingots or thin films, which differ on parameters like growing rate, grain dimension and structural defects.

This dissertation presents a low cost process that was developed to produce n-type silicon ribbons, from high resistivity multicrystalline silicon samples. It is described the doping method that consists on the spraying of silicon ribbons with a phosphoric acid solution, followed by a recrystallization step, according to the float zone technique. It is presented the incorporated dopant concentration levels and the minority carrier lifetimes obtained for doped cells by this method.

A boron diffusion was performed from a solid source, followed by the metallic contacts deposition in order to obtain PV solar cells, using the produced ribbons as its substrates. For characterization of these cells, illuminated and dark I-V curves were measured, besides the spectral response and reflectance that led to the determination of the solar cells internal quantum efficiency. Diffusion lengths were calculated and the cells performance was analysed.

**Keywords:** silicon, doping, phosphoric acid, float zone.

## Índice

Resumo.....	iii
Abstract .....	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas .....	vi
Agradecimentos .....	vii
Lista de símbolos e acrónimos.....	viii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Âmbito do projeto .....	1
1.2. Energia solar fotovoltaica no contexto de um <i>mix</i> energético.....	1
1.2.1. Aplicações da energia solar fotovoltaica.....	2
1.3. O que é uma célula solar fotovoltaica .....	2
1.3.1. Semicondutores .....	3
1.3.2. Silício: material semicondutor.....	5
1.3.4. Tipos de tecnologia.....	13
1.3.5. Produção de lingotes de silício .....	14
1.3.6. Métodos de crescimento de fitas de silício.....	17
1.3.7. Silício n vs silício p.....	19
1.4. Técnicas de caracterização das células solares .....	20
1.4.1. Resposta Espectral.....	21
1.4.2. Eficiência Quântica.....	22
1.4.3. Eletroluminescência.....	23
Capítulo 2 – Procedimento experimental: obtenção de fitas de silício tipo n.....	25
2.1. Método de dopagem .....	26
2.1.1. Resultados experimentais.....	27
2.2. Recristalização por zona fundida .....	28
2.3. Transformações sofridas pelo ácido fosfórico durante a recristalização .....	32
2.3.1. Mecanismos de difusão e evaporação do fósforo .....	32
Capítulo 3 – Caracterização do método de dopagem.....	35
Capítulo 4 – Obtenção e caracterização de células solares .....	41
4.1. Procedimento .....	41
4.2. Caracterização das células .....	49
Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros .....	57
Referências Bibliográficas .....	58
Anexos .....	62

## Índice de Figuras

Figura 1: Dados da produção nacional de eletricidade (2015). Fonte: [2].	1
Figura 2: Funcionamento de uma célula solar. Fonte: [4].	3
Figura 3: Diagrama das bandas de energia. Fonte: [11, 12] (Adaptado).	3
Figura 4: Transições de elétrons em semicondutores de hiato direto (a) e indireto (b). Fonte: [14].	5
Figura 5: Estrutura de um cristal de silício. Fonte: [16].	5
Figura 6: Energia captada por uma célula solar de silício relativamente ao espectro solar AM1.5. Fonte: [7].	6
Figura 7: Regime extrínseco de um semicondutor para diferentes dopagens. Fonte: [12] (Adaptado).	7
Figura 8: Tipos de recombinação: 1-Radiativa, 2-Auger, 3-SRH. Fonte: [15, 18] (Adaptado).	8
Figura 9: Superfície de um semicondutor de Si passivada com SiO <sub>2</sub> e hidrogénio. Fonte: [20].	8
Figura 10: Perfil de concentrações para uma fonte de impurezas infinita. Fonte: [25].	11
Figura 11: Perfil de concentrações para uma fonte de impurezas finita. Fonte: [25].	12
Figura 12: Representação de uma junção pn. Fonte: [27] (Adaptado).	13
Figura 13: Silício monocristalino (à esquerda) e silício multicristalino (à direita). Fonte: [10].	13
Figura 14: Crescimento de um lingote de silício monocristalino pelo método de Czochralski. Fonte: [33].	14
Figura 15: Crescimento de silício multicristalino pela técnica de Bridgman. Fonte: [4].	15
Figura 16: Técnica da recristalização por zona fundida. Fonte: [34] (Adaptado).	16
Figura 17: Processo EFG. Fonte: [16, 40].	17
Figura 18: Processo <i>String Ribbon</i> . Fonte: [41].	18
Figura 19: Esquema do processo SDS: (1) CVD; (2) Dopagem e recristalização por zona fundida linear.	18
Figura 20: Perfil de distribuição de fósforo, resultante da segregação na ZF.	19
Figura 21: Curvas I-V (no escuro e iluminada) e sua transposição para o 1º quadrante. Fonte: [4].	20
Figura 22: Circuito equivalente de uma célula solar.	20
Figura 23: Resposta espectral: diferença entre a pretendida e a usualmente obtida. Fonte: [10].	22
Figura 24: Eficiência Quântica Externa de uma célula solar. Fonte: [10] (Adaptado).	23
Figura 25: Amostra tipo p (à esquerda) e amostra intrínseca de alta resistividade (à direita).	25
Figura 26: Pulverização de uma amostra com ácido fosfórico.	26
Figura 27: Balança digital.	27
Figura 28: Esquema do interior do forno de recristalização ótica e zona fundida na amostra.	28
Figura 29: Forno de recristalização ótica.	29
Figura 30: Fonte de alimentação do motor passo a passo (à esquerda) e <i>variac</i> (à direita).	30
Figura 31: Amostra após recristalização.	31
Figura 32: Exemplos de amostras mal recristalizadas.	32
Figura 33: Sistema de medida de resistividades superficiais <i>SP4 ProbeHead</i> da <i>Lucas Labs</i> .	35
Figura 34: Espessómetro e respetivo aparelho de leitura.	36
Figura 35: Perfil de concentração de fósforo numa amostra, após recristalização.	36
Figura 36: Amostra com grãos semelhantes na face dianteira (à esquerda) e na face traseira (à direita), após uma recristalização bem sucedida.	37
Figura 37: Perfil de concentração homogéneo de fósforo numa amostra de elevada resistividade, após recristalização.	38
Figura 38: Perfil de concentração pouco homogéneo de fósforo numa amostra de elevada resistividade, após recristalização.	38
Figura 39: Medição dos tempos de vida de uma amostra recristalizada.	39
Figura 40: Decaimento da fotocondutividade do sinal micro-ondas, para um $\tau = 19.9 \mu\text{s}$ .	39
Figura 41: Perfil de concentração de dopante vs Tempo de vida dos portadores de carga minoritários, numa dada amostra.	40
Figura 42: Forno de difusão.	41
Figura 43: Sistema de renovação da atmosfera interior do forno de difusão.	42
Figura 44: Perfil de temperatura do interior do forno de difusão.	42

Figura 45: Primeira barquinha de difusão utilizada (com e sem fontes de boro). .....	43
Figura 46: Exemplos de amostras após difusão com boro. ....	44
Figura 47: Segunda barquinha de difusão utilizada. ....	44
Figura 48: Sequência da definição da mesa. ....	45
Figura 49: Extração do excesso de verniz no <i>spinner</i> . ....	45
Figura 50: Secagem do verniz na chapa quente. ....	46
Figura 51: Luxímetro. ....	46
Figura 52: Lâmpada UV, máscara e sistema de vácuo. ....	47
Figura 53: Porta-amostras da evaporadora. ....	47
Figura 54: Evaporadora <i>Balzers</i> e respetivo sistema de controlo e manutenção. ....	48
Figura 55: Amostra após evaporação e deposição de alumínio na sua superfície. ....	48
Figura 56: Segunda máscara para evaporação de alumínio nos contactos. ....	49
Figura 57: Contactos frontais e traseiros de uma célula. ....	49
Figura 58: Controlador manual e simulador solar do sistema <i>VeraSol</i> , através do qual se efetuam medidas de correntes e tensão numa célula. ....	50
Figura 59: Curva I-V no escuro de uma das células solares caracterizadas. ....	50
Figura 60: Curva I-V no escuro na escala logarítmica para determinação de $J_0$ . ....	51
Figura 61: Sistema de determinação de curvas I-V, <i>Suns V<sub>OC</sub></i> . ....	51
Figura 62: Curvas I-V de uma célula solar fotovoltaica caracterizada por dois sistemas distintos. ....	52
Figura 63: Eletroluminiscência de uma célula solar. ....	53
Figura 64: Sistema de medida da RE e da EQE. ....	53
Figura 65: Curvas de RE e e EQE de uma célula solar fotovoltaica. ....	54
Figura 66: Espectrofotómetro <i>Shimadzu UV-2600</i> . ....	55
Figura 67: Refletância de uma célula solar fotovoltaica. ....	55
Figura 68: Curva da EQI de uma célula solar fotovoltaica. ....	55
Figura 69: Gráfico de $EQI^{-1}$ em função de $\alpha^{-1}$ para determinação de $L_e$ . ....	56

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Cálculos referentes à pulverização de uma amostra com ácido fosfórico. ....	28
Tabela 2: Parâmetros retirados das curvas I-V obtidas pelos sistemas <i>VeraSol</i> e <i>Suns V<sub>OC</sub></i> . ....	52
Tabela A1: Valores médios de resistividade e de incorporação de fósforo de todas as amostras dopadas. ....	62

## **Agradecimentos**

Esta tese contou com o apoio de algumas pessoas indispensáveis à sua concretização. Agradeço ao meu orientador José Silva pelo apoio contínuo prestado ao longo destes meses, aos níveis laboratorial e teórico. Também ao meu co-orientador Ivo Costa pelo auxílio em algumas fases do trabalho e elucidação sobre diversos assuntos.

Agradeço ainda à Marisa Frazão, pela ajuda na caracterização das células e tratamento de imagens. Ao David Pêra, na determinação dos tempos de vida das amostras. À professora Olinda Monteiro, pela ajuda nas medições de refletividade. À Lídia Ricardo, à Sara Sequeira e ao Ivo Bernardo pelo apoio em laboratório.

Por último, mas não menos importante, um reconhecimento especial aos meus familiares e amigos que desde sempre me incentivaram e permaneceram ao meu lado.

## Lista de símbolos e acrónimos

PV	Fotovoltaico
E	Energia do fóton
$E_{\text{inicial}}$	Energia inicial do eletrão
$E_{\text{final}}$	Energia final do eletrão
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz no vácuo
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
$E_g$	Energia do hiato
$E_f$	Energia do nível de Fermi
$n$	Densidade de portadores negativos
$p$	Densidade de portadores positivos
$n_i$	Densidade intrínseca de eletrões
$N_D$	Densidade de impurezas dadoras
$N_A$	Densidade de impurezas aceitadoras
$N_c$	Densidade de estados na banda de condução
$N_v$	Densidade de estados na banda de valência
J	Densidade de corrente
k	Constante de Stefan Boltzmann
T	Temperatura
$E_c$	Energia na banda de condução
SRH	<i>Shockley-Read-Hall</i>
S	Velocidade de recombinação de superfície
Si	Silício
GaAs	Arsieneto de gálio
SiO	Óxido de silício
SiO <sub>2</sub>	Sílica ou dióxido de silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitreto de silício
ZF	Zona Fundida
$\tau$	Tempo de vida de recombinação

d	Espessura da amostra
D	Coefficiente de difusão
$L_e$	Comprimento de difusão
F	Fluxo de soluto
C	Concentração de impurezas
$C_0$	Concentração de impurezas na superfície
x	Profundidade de difusão
t	Tempo de difusão
X	Fração de material solidificado
$D_0$	Fator de frequência
$E_a$	Energia de ativação do dopante
$k_0$	Coefficiente de segregação
$C_S$	Concentração de impurezas no sólido
$C_l$	Concentração de impurezas no líquido
EFG	<i>Edge defined Film-fed Growth</i>
RE	Resposta Espetral
EQE	Eficiência Quântica Externa
EQI	Eficiência Quântica Interna
R	Refletância
$H_3PO_4$	Ácido fosfórico
$m_{dep}$	Massa depositada na superfície da amostra
$m_{evap}$	Massa evaporada da superfície da amostra
$m_i$	Massa da amostra anterior à pulverização
$m_f$	Massa da amostra posterior à pulverização
e	Taxa de evaporação
$\Delta t$	Período de tempo entre o final da pulverização e a pesagem
$C_{sol}$	Concentração da solução de dopante
$V_{dep}$	Volume da solução de dopante depositado
$n_{H_3PO_4}$	Quantidade de moléculas de ácido fosfórico depositada
$n_{dep}$	Quantidade de moléculas de fósforo depositada
$\rho_{H_2O}$	Densidade da água
y	Comprimento da amostra
Ar	Árgon
ETD	Mecanismo de evaporação-transporte-deposição

$\rho$	Resistividade
$\rho_s$	Resistividade superficial
$F_C$	Fator de correção
$\sigma$	Condutância do material
$\mu_n$	Mobilidade dos buracos no sólido
$\mu_p$	Mobilidade dos elétrons no sólido
$I_{SC}$	Corrente de curto-circuito
$V_{OC}$	Tensão de circuito aberto
FF	Fator de preenchimento
$\eta$	Eficiência da célula
$I_0$	Corrente de saturação
$I_L$	Corrente gerada
$\beta$	Fator de idealidade
$\alpha$	Coefficiente de absorção da radiação
$R_S$	Resistência série
$R_P$	Resistência paralela
$I_{MP}$	Corrente máxima
$V_{MP}$	Tensão máxima
$P_{max}$	Potência máxima
$P_{in}$	Potência incidente
G	Irradiância

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1. Âmbito do projeto

A motivação da presente dissertação é a redução de custos de produção das células fotovoltaicas. O seu principal objetivo consiste na obtenção e caracterização de fitas de silício tipo n, utilizando um processo de dopagem que introduza níveis de concentração de fósforo uniformes em todo o seu volume. Para tal, recorre-se à pulverização de amostras de silício multicristalino com ácido fosfórico, aplicando-se em seguida o método da recristalização por zona fundida. As fitas tipo n obtidas através deste método destinam-se a ser usadas como substratos de células solares fotovoltaicas.

### 1.2. Energia solar fotovoltaica no contexto de um *mix* energético

O panorama energético mundial tem assistido a um aumento progressivo de formas de produção de energia provenientes de recursos endógenos. Apesar de o crescente consumo mundial ainda ser, em grande escala, suprido por reservas de energia finitas (carvão, petróleo e gás natural), as energias renováveis destacam-se por constituírem uma alternativa inesgotável, com baixas emissões de carbono e menores impactos ambientais [1].

A energia solar representa um dos recursos naturais mais relevantes no que diz respeito à geração de energia renovável. A energia solar fotovoltaica e a energia solar térmica concentrada são os tipos de aproveitamento da radiação solar para produção de eletricidade, sendo que esta dissertação se foca na energia solar fotovoltaica (PV).

O desenvolvimento desta forma de energia solar em Portugal é parte integrante de uma diversificação das fontes de abastecimento e de oferta de energia, que tem sido desenvolvida. No ano 2015, a tecnologia fotovoltaica foi a que mais cresceu, em termos relativos, no setor das renováveis, relativamente à potência instalada. O crescimento da energia fotovoltaica está relacionado com determinados fatores, entre os quais as metas estabelecidas por Portugal para a geração de eletricidade através de fontes renováveis e os incentivos à instalação deste tipo de sistemas. Não menos importantes são os avanços tecnológicos, que não só têm permitido produzir mais eletricidade com a mesma área de painéis instalada (aumento da eficiência), como têm permitido reduzir os custos de produção dos sistemas.

A Figura 1 apresenta o peso de cada fonte de energia na produção de eletricidade em Portugal, no período relativo a 2015.

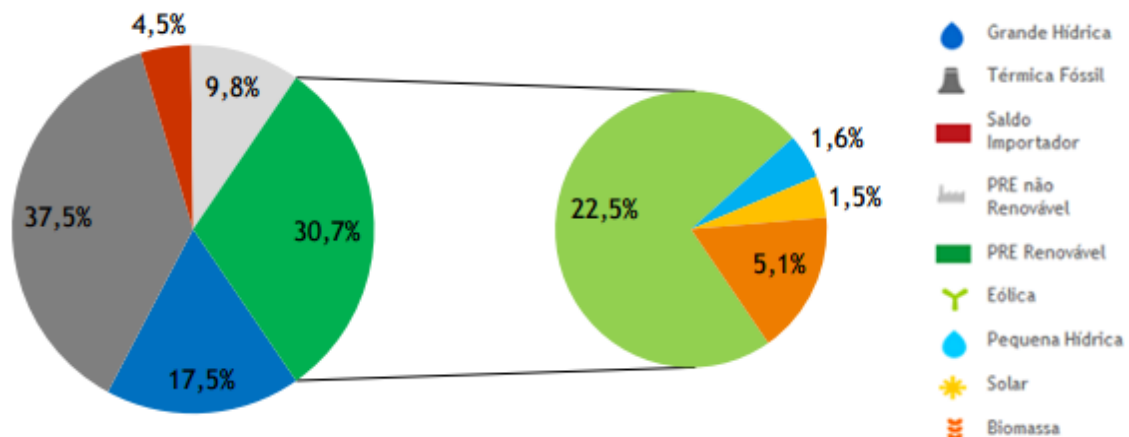


Figura 1: Dados da produção nacional de eletricidade (2015). Fonte: [2].

Como se pode observar, dos 30.7% referentes ao setor de energia renovável, 1.5% provêm do contributo da energia solar fotovoltaica.

### **1.2.1. Aplicações da energia solar fotovoltaica**

A tecnologia fotovoltaica, criada em laboratório na década de 50, surgiu no mercado nos anos 70, tendo vindo a sofrer uma grande expansão. Para além de o seu recurso primário ser quase infinito e se encontrar disponível por todo o planeta, os sistemas fotovoltaicos são fiáveis, de simples utilização, flexíveis (variações de potência desde os microwatt até aos megawatt) [3], não emitem qualquer ruído e podem ser integrados em soluções arquitetónicas de edifícios [4]. Além disso, existem outras vantagens ligadas ao aproveitamento da energia solar fotovoltaica, quando comparada aos métodos convencionais de geração de eletricidade. Entre elas, o abastecimento de sistemas autónomos isolados da rede elétrica, fazendo-se desta forma chegar a eletricidade a locais remotos. Outra característica dos sistemas PV é serem modulares, ou seja, possibilitam a adição de painéis fotovoltaicos nas habitações, em situações de aumento das necessidades de consumo. As horas de pico da produção deste tipo de energia são, naturalmente, as horas de maior irradiância solar. Pelo facto de esse período de tempo coincidir com o período de maior procura de energia elétrica, nos dias mais quentes, devido à utilização de aparelhos de climatização, torna-se uma boa solução para dar resposta a esses picos de consumo.

Por outro lado, existem inconvenientes inerentes a esta fonte de energia renovável. Durante a noite e em dias nublados, não é possível haver um fornecimento de energia contínuo, a menos que este contenha um sistema auxiliar que garanta a segurança do abastecimento. Essa complementaridade pode provir de baterias, que armazenem parte dessa energia para ser consumida em períodos de falta, ou de uma outra forma de gerar energia. As baterias, no entanto, são dos constituintes de um sistema PV, os que apresentam menor fiabilidade e tempo de vida útil (cerca de 2 a 3 anos). Sob este aspeto, diferenciam-se bastante da maior parte dos módulos fotovoltaicos existentes no mercado, cuja duração média é de 25 anos sem perdas significativas de eficiência, quando submetidos a uma manutenção regular e adequada [4, 5, 6]. Outro fator relevante é o custo de produção dos sistemas PV, que ainda aparece como um obstáculo à expansão da energia fotovoltaica, embora este custo tenha sido substancialmente reduzido nas últimas décadas.

A energia solar fotovoltaica hoje representa apenas uma pequena fração no mercado global de energia. Nos últimos 30 anos, o custo desta energia tem diminuído 20% ao ano e a capacidade produtiva instalada tem verificado uma tendência de crescimento acentuado [7]. No entanto, tal ainda não é suficiente para que o PV alcance os preços de produção das formas de energia convencionais. Para aumentar a competitividade da energia fotovoltaica, as principais apostas recaem sobre a redução dos custos de produção, aliado ao aumento da eficiência destes sistemas [8]. A redução dos custos do PV pode acontecer através da economia de escala, por meio de incentivos à sua expansão, ou ainda apostando na investigação e desenvolvimento tecnológicos [1]. Uma das estratégias possíveis para reduzir os custos de produção dos sistemas PV é a utilização de substratos finos para células solares crescidos diretamente em fita, geralmente de silício (Si), evitando a etapa de corte e as perdas de material que lhes estão associadas [4].

### **1.3. O que é uma célula solar fotovoltaica**

Uma célula solar converte a energia proveniente do Sol em energia elétrica. A radiação solar (radiação eletromagnética) que chega à Terra é constituída por um fluxo de fótons que, ao incidirem na célula, podem ser absorvidos, refletidos ou transmitidos. A existência de uma junção pn (conceito a definir mais à frente) gera uma tensão que permite a separação dos portadores de carga que são

Desenvolvimento de um processo de dopagem com ácido fosfórico para obtenção de fitas de silício tipo n

introduzidos num circuito externo, criando-se assim uma corrente elétrica (Figura 2). Este processo denomina-se efeito fotovoltaico [9].

Um conjunto de células solares fotovoltaicas interligadas forma um módulo fotovoltaico [10].

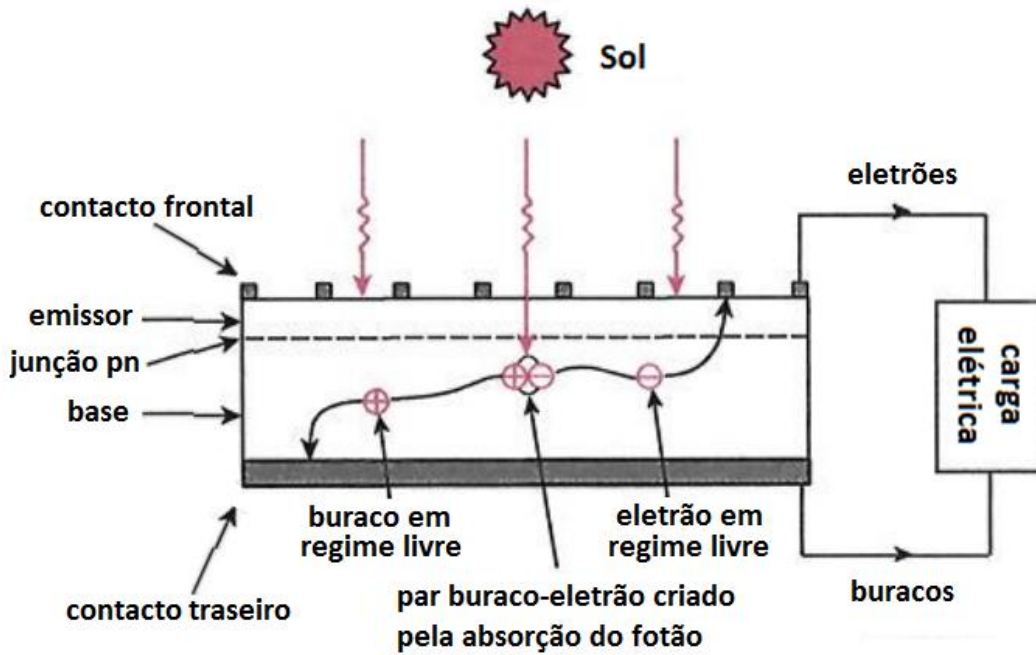


Figura 2: Funcionamento de uma célula solar. Fonte: [4].

### 1.3.1. Semicondutores

Em termos de condutividade elétrica, distinguem-se três tipos de materiais: isolantes, condutores e semicondutores. A sua capacidade de conduzir a corrente elétrica está intimamente relacionada com a existência de duas bandas de energia (Figura 3). A banda de valência (BV), menos energética, é aquela em que todos os estados de elétrons se encontram ligados aos átomos constituintes do material, contrariamente ao que acontece na banda de condução (BC), a mais energética e na qual os elétrons se podem mover livremente. A energia do hiato existente entre as duas bandas,  $E_g$ , é a quantidade de energia necessária para fazer passar um elétron da BV para a BC.

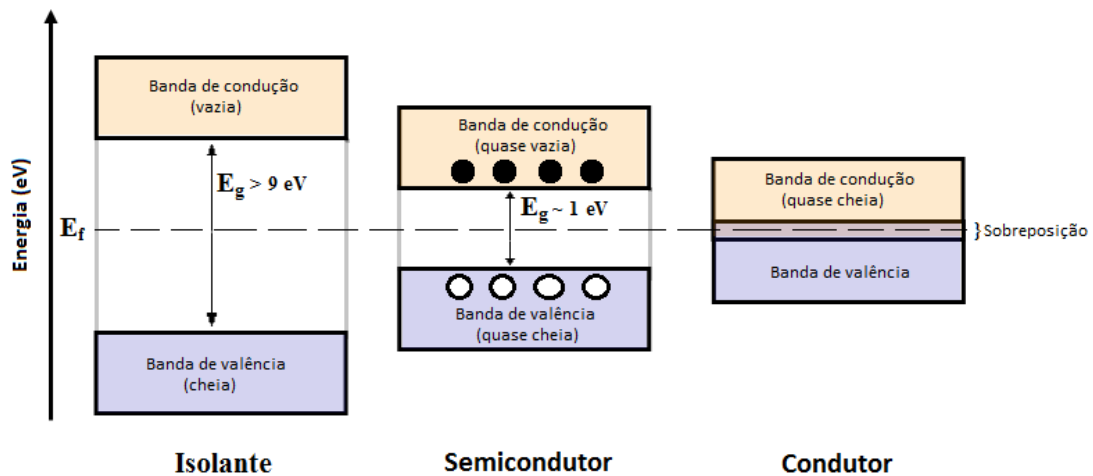


Figura 3: Diagrama das bandas de energia. Fonte: [11, 12] (Adaptado).

Deste modo, os fótons absorvidos pelo material da célula transferem a sua energia para os elétrons (portadores de carga negativa), fazendo-os deixar a sua posição original e criar buracos (portadores de carga positiva) na sua ausência. A energia de um fóton,  $E$ , determina-se segundo a equação (1).

$$E(J) = \frac{hc}{\lambda(m)} \Leftrightarrow E(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (1)$$

Onde  $h$  representa a constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J·s),  $c$  a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m/s) e  $\lambda$  o comprimento de onda do fóton.

O nível de Fermi, ou energia de Fermi,  $E_f$ , corresponde à posição do meio do hiato de energia. Para uma temperatura de 0 K, estados abaixo desse nível estão ocupados, enquanto os estados acima estão desocupados. Quando se eleva a temperatura, a probabilidade de se encontrar elétrons acima de  $E_f$  deixa de ser nula, devido ao acréscimo de energia que obtêm e que os faz transitar para níveis de energia superiores [9].

Caso o hiato de energia entre as bandas seja grande, o material é um isolante (como, por exemplo, o vidro). Assim, são precisos níveis elevados de energia, ou temperaturas muito elevadas, para fazer com que o elétron passe para um estado de energia superior. Pelo contrário, em materiais condutores, como os metais, esse hiato de energia é inexistente, o que facilita a passagem dos elétrons da BV para a BC.

Já os semicondutores, por sua vez, possuem uma distância intermédia entre bandas. A sensibilidade da sua condutividade a variações de temperatura, iluminação, impurezas e campos magnéticos fazem dos semicondutores materiais interessantes para aplicações eletrónicas, nomeadamente na conceção de células solares fotovoltaicas. No seu funcionamento, quando a energia do fóton incidente é igual ou superior a  $E_g$ , os elétrons “saltam” da BV para a BC e passam a deslocar-se livremente pela rede cristalina. Seguidamente, são conduzidos até um circuito exterior, onde a sua energia é aproveitada de forma útil, retornando em seguida à célula solar [4].

A estrutura das bandas de um semicondutor influencia as transições eletrónicas associadas à absorção ( $E_{\text{final}} > E_{\text{inicial}}$ ) e emissão ( $E_{\text{final}} < E_{\text{inicial}}$ ) de fótons no cristal. Em semicondutores com hiato direto, como é o caso do arsenieto de gálio (GaAs), a BV e a BC estão alinhadas praticamente segundo o mesmo momento cristalino,  $p$ . Deste modo, a transição de elétrons entre bandas requer apenas a troca de um fóton (absorvido ou emitido) com energia igual à diferença entre o nível de energia mais baixo da BC e o nível mais elevado da BV (Figura 4 (a)).

Em semicondutores com hiato indireto, como o silício, o topo da BV e o mínimo da BC estão desfasados em termos de momento cristalino. Como tal, para garantir a conservação de momento e de energia, é necessária a emissão simultânea de um fonão e de um fóton. O fonão transmite a quantidade de momento necessária para se completar a transição entre bandas (Figura 4 (b)). A necessidade desta troca de duas partículas em simultâneo torna os processos de geração e de recombinação menos prováveis nos semicondutores de hiato indireto [13].

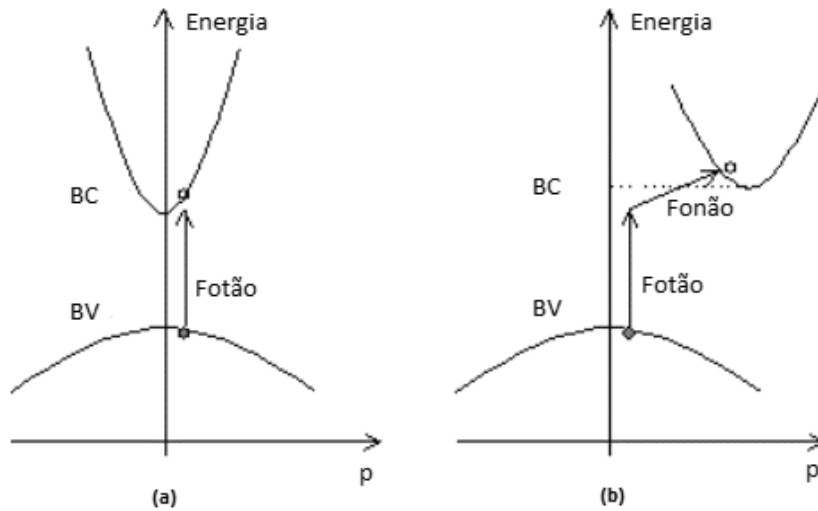


Figura 4: Transições de elétrons em semicondutores de hiato direto (a) e indireto (b). Fonte: [14].

### 1.3.2. Silício: material semiconductor

O material utilizado na conceção da maioria das células solares fotovoltaicas é o silício. Trata-se de um elemento não tóxico, bastante abundante (~25% da crosta terrestre [7]), que na sua forma cristalina possui uma estrutura atômica uniforme e regular. O facto de pertencer ao IV grupo da Tabela Periódica significa que cada átomo de silício tem 4 elétrons de valência, partilháveis em ligações covalentes com outros 4 átomos de silício vizinhos (Figura 5) [15].

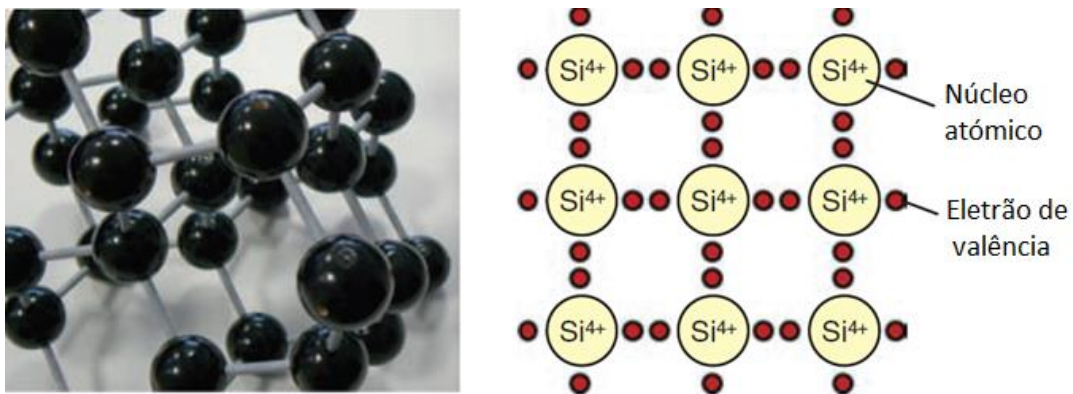


Figura 5: Estrutura de um cristal de silício. Fonte: [16].

No caso do silício à temperatura ambiente, a energia necessária para ser criado um elétron capaz de contribuir para a produção de corrente elétrica, é 1.124 eV (corresponde ao  $E_g$ ). Pela equação (1), facilmente se percebe que o comprimento de onda máximo da radiação absorvida pela célula é  $\lambda_{\max} = \frac{1.24}{1.124} \approx 1.1 \mu\text{m} = 1100 \text{ nm}$ . Este corresponde ao valor do comprimento de onda dos fótons incidentes para o qual existe absorção e não se verificam perdas espectrais. Para curtos comprimentos de onda, toda a energia abaixo de  $E_g$  é aproveitada, e a energia em excesso resultante da diferença entre  $E$  e  $E_g$  é dissipada. Da radiação menos energética (comprimentos de onda grandes) não existe nenhum aproveitamento, pois devido à fraca energia dos seus fótons ( $E < E_g$ ) não ocorre absorção. Na Figura 6 aparecem representadas as perdas espectrais, intrínsecas ao silício.

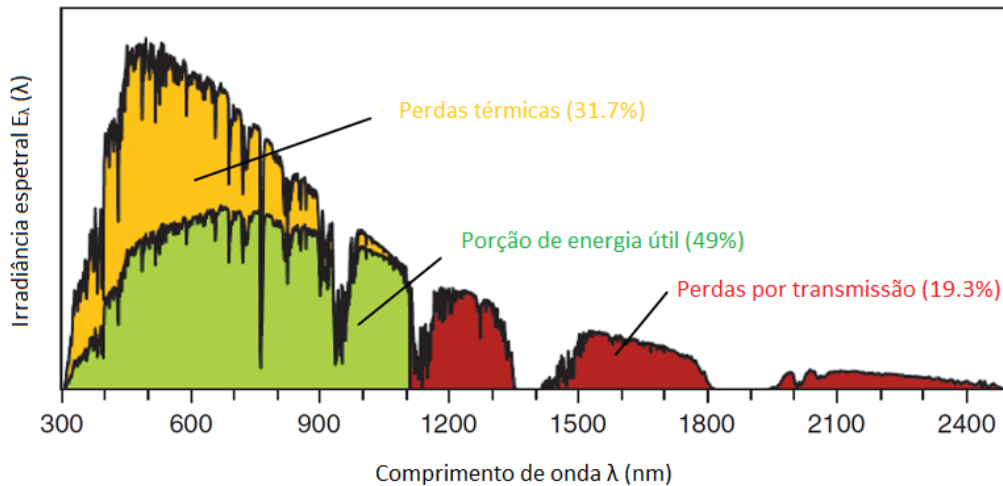


Figura 6: Energia captada por uma célula solar de silício relativamente ao espectro solar AM1.5. Fonte: [7].

Estas perdas e a recombinação de elétrons e buracos (explicado mais à frente) explicam o limite teórico da eficiência de conversão da energia solar em eletricidade pelas células de silício, que é de 33.3% em condições de temperatura ambiente [17].

## Dopagem

O processo de dopagem de um semiconductor consiste na introdução de impurezas no material com o objetivo de modificar as suas propriedades elétricas.

Um semiconductor intrínseco é um semiconductor no seu estado puro, no qual não existem impurezas. A densidade intrínseca de elétrons,  $n_i$ , é calculada de acordo com a equação (2).

$$n_i^2 = n \cdot p = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2)$$

À quantidade de elétrons por unidade de volume (ou densidade de elétrons), presentes na rede cristalina do semiconductor, dá-se a designação de  $n$ . A densidade de buracos é designada por  $p$ .  $N_C$  e  $N_V$  representam as densidades de estados de energia existentes nas bandas de condução e de valência, respetivamente (variam com a temperatura);  $k$  corresponde à constante de *Stefan Boltzmann* ( $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K) e  $T$  é a temperatura (K).

Quando são introduzidas impurezas dadoras no semiconductor,  $N_D$ , significa que os átomos dopantes, que possuem mais elétrons de valência do que os átomos de silício, fornecem elétrons em excesso à rede cristalina, facilmente captáveis. Desta forma, deixa de existir a relação intrínseca  $n = p$ , passando a verificar-se um comportamento extrínseco  $n > p$  e o semiconductor diz-se do tipo n. Quando são introduzidas impurezas aceitadoras,  $N_A$ , pelo facto de o número de elétrons de valência dos átomos dopantes ser inferior ao dos átomos de silício, existe um défice de elétrons na rede, ou seja,  $p > n$ , e o semiconductor diz-se do tipo p.

Para dopagens muito elevadas, nas quais existem grandes concentrações de impurezas, ocorre a diminuição da mobilidade dos elétrons. A mobilidade descreve a facilidade com que os portadores de carga se movimentam no sólido, sendo que, numa célula solar, estas se deslocam devido ao aparecimento de um campo elétrico na junção pn.

A densidade de elétrons num semiconductor puro depende da temperatura segundo a expressão:

$$n = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (3)$$

Onde  $E_c$  corresponde à energia da BC. Porém, à medida que se introduzem impurezas dadoras (tipo n), o nível de Fermi sobe (energia mais elevada), pois passam a existir mais elétrons na BC e a probabilidade de nela se encontrarem estados desocupados torna-se mais baixa. O contrário acontece quando se dopa um semiconductor com impurezas aceitadoras (tipo p). O nível de Fermi desce devido à introdução de um maior número de buracos na BV, aumentando a probabilidade de se encontrarem estados desocupados na BC (Figura 7) [15].

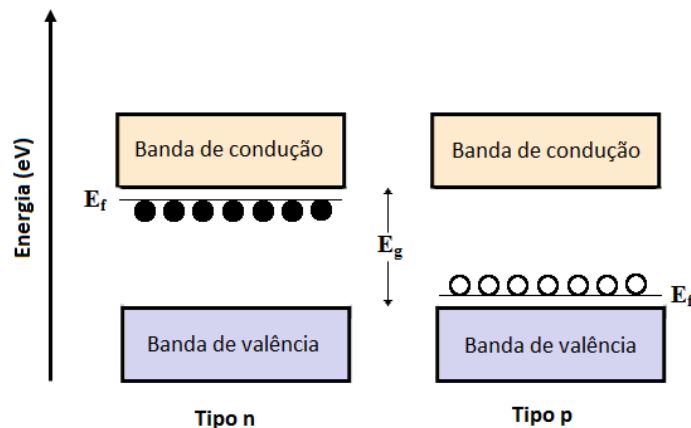


Figura 7: Regime extrínseco de um semiconductor para diferentes dopagens. Fonte: [12] (Adaptado).

## Recombinação e tempos de vida

Os elétrons presentes na BC acabam por estabilizar, num estado de menor energia, retornando à BV e removendo os buracos aí existentes. Este mecanismo denomina-se recombinação de portadores e pode ocorrer no volume da célula ou na sua superfície. Dentro da recombinação em volume, distinguem-se três tipos (Figura 8):

1. **Recombinação radiativa:** Trata-se do fenómeno inverso da absorção. O elétron da BC combina diretamente com um buraco da BV, emitindo um fóton de energia igual à do hiato,  $E_g$ . Este mecanismo é pouco provável de ocorrer no caso do silício, por se tratar de um semiconductor de hiato indireto, pois requer a emissão de um fóton e fonão em simultâneo.
2. **Recombinação Auger:** Um elétron e um buraco recombina-se e fornecem energia a outro elétron na BC, fazendo-o passar para um estado de energia superior na BC. Gradualmente, esse elétron acaba por se desfazer dessa energia adicional, após uma série de colisões com a estrutura cristalina do material, regressando então ao seu estado de energia original na banda. Este mecanismo ocorre mais habitualmente em situações de dopagens elevadas ou de elevados níveis de injeção de luz.
3. **Recombinação SRH (Shockley-Read-Hall):** Ocorre em materiais com defeitos na rede cristalina e/ou impurezas, que lhe podem ser introduzidas intencionalmente (no caso das dopagens do material) ou acidentalmente. Estes defeitos ou impurezas introduzem níveis

de energia no meio do hiato e funcionam como centros de recombinação de elétrons e buracos.

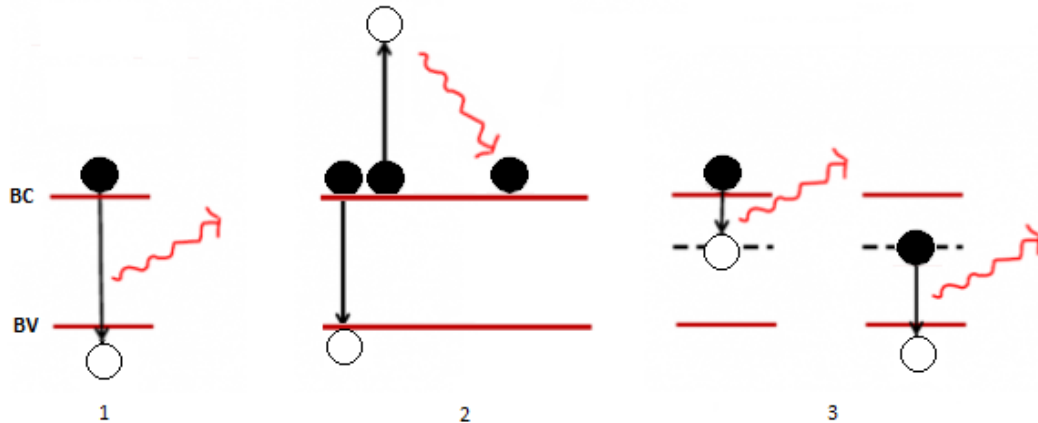


Figura 8: Tipos de recombinação: 1-Radiativa, 2-Auger, 3-SRH. Fonte: [15, 18](Adaptado).

A recombinação de superfície, por sua vez, é um caso particular da recombinação SRH. Resulta da existência de ligações pendentes na superfície da célula (Figura 9). Uma vez que os átomos de silício nessa região têm ligações livres, os seus elétrons ficam predispostos a recombinarem-se e atuam como centros de recombinação. A maneira de colmatar este efeito é recorrendo à passivação da superfície, que consiste na criação de uma camada dielétrica que reduz a recombinação. De entre as formas de efetuar a passivação, distinguem-se a passivação química e a passivação por efeito de campo. A primeira consiste no preenchimento das lacunas com átomos de oxigénio (ou azoto) e hidrogénio, através da formação de uma camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) ou de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). A segunda baseia-se na presença no dielétrico passivante de uma densidade de cargas fixas de sinal contrário ao emissor, gerando-se um campo elétrico que atrai os portadores de carga maioritários e repele os minoritários. A velocidade de recombinação na superfície,  $S$ , mede a rapidez com que as cargas aí se recombinam, que, no caso dos semicondutores, pode ir até  $1 \times 10^7$  cm/s [10, 19].

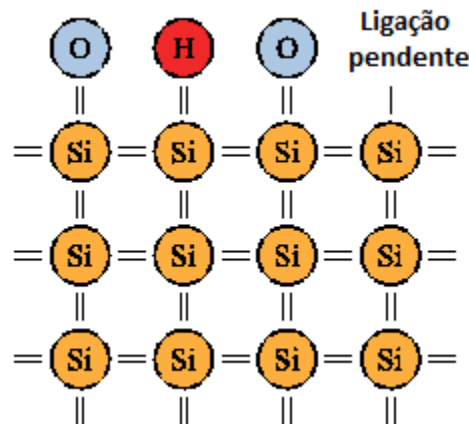


Figura 9: Superfície de um semicondutor de Si passivada com  $\text{SiO}_2$  e hidrogénio. Fonte: [20].

Na avaliação da qualidade de um semicondutor, caracterizam-se também os tempos de vida,  $\tau$ , de recombinação dos seus portadores de carga minoritários. No fundo, este parâmetro mede o tempo médio durante o qual as cargas permanecem num estado excitado, após ser criado o par elétron-buraco. Trata-se do ponto de partida para conhecer o nível de concentração de impurezas e defeitos do material, ficando a saber-se, deste modo, o seu grau de adequação para servir de material de base de uma célula solar. Quando os tempos de vida são longos, conseguem-se níveis elevados de eficiência da célula. O tempo de vida da recombinação em volume, que se relaciona com a qualidade do material, determina-se da seguinte forma [9]:

$$\frac{1}{\tau_{vol}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (4)$$

O tempo de vida referente à recombinação de superfície depende da espessura da amostra,  $d$ , e da velocidade de recombinação de superfície, segundo a equação (5) [21]. Este tempo de vida é tanto maior, quanto melhor a superfície estiver passivada, pois assim limita-se a recombinação dos portadores de carga minoritários.

$$\tau_s = \frac{d}{2S} \quad (5)$$

Além destes tempos de vida, deve-se considerar ainda o tempo de vida de difusão, referente às cargas que se difundem do interior até à superfície da amostra. O tempo de vida de difusão depende da espessura da amostra e da difusividade (ou coeficiente de difusão) dos portadores de carga no material,  $D$  [21].

$$\tau_{dif} = \frac{d^2}{\pi^2 D} \quad (6)$$

Usando os tempos de vida definidos anteriormente, pode-se determinar o tempo de vida efetivo dos portadores,  $\tau_{ef}$  [21]:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_{vol}} + \frac{1}{\tau_s + \tau_{dif}} \quad (7)$$

Outro parâmetro relacionado com a recombinação (e inversamente proporcional a esta) é o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários,  $L_e$ . Esta grandeza corresponde à distância média percorrida pelos portadores de carga, desde o ponto onde foram geradas até ao ponto em que se recombinam, sendo tanto maior quanto melhor for a qualidade do material [10, 21, 22]. O comprimento de difusão relaciona-se com o tempo de vida dos portadores através da equação (8) [9].

$$L_e = \sqrt{D\tau} \quad (8)$$

## ***Difusão***

A dopagem em volume de um semiconductor pode ser feita no líquido, em que o dopante e o silício se misturam quando ambos se encontram no estado líquido, ou no vapor, a partir do aquecimento de uma fonte sólida. Relativamente a este último, a dopagem ocorre através da difusão atômica, que consiste no movimento e inserção atômicos de um dopante na rede cristalina de um semiconductor.

Mais concretamente, são dois os mecanismos através dos quais pode ocorrer a difusão atômica:

- i) Difusão intersticial, na qual os átomos dopantes se deslocam por entre os átomos da rede cristalina, sem ocupar nenhum lugar da mesma nem estabelecendo ligações com os átomos vizinhos. Geralmente aplicável a impurezas com raios atômicos menores, como o boro (B).
- ii) Difusão substitucional, cuja energia de ativação é mais elevada do que a da difusão intersticial. Os átomos ‘anfítrides’ vibram em torno das suas posições de equilíbrio, quando submetidos a temperaturas elevadas, conseguindo obter energia suficiente para saírem da sua posição. Isto leva ao aparecimento de defeitos no cristal e criam-se, assim,

lacunas que possibilitam a ocupação substitucional pelos átomos dopantes [23]. É o caso dos átomos de fósforo (P).

Em duas zonas do material com diferentes concentrações de átomos, existe um fluxo de átomos,  $F$ , por unidade de tempo e de área, da região com a concentração mais elevada para a região com menor concentração, até as duas ficarem com concentrações iguais. Atinge-se, assim, uma estabilidade e uniformidade na distribuição dos átomos. É este o fundamento da primeira lei de *Fick*, que descreve o comportamento de difusão de átomos num semiconductor (equação (9)). O sinal negativo na equação explica-se pelo facto de o fluxo de átomos ocorrer na direção do decréscimo da concentração de dopante  $C$  [23].

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

Partindo desta equação e considerando que as concentrações de dopantes numa amostra de silício são suficientemente menores que  $n_i$ , pode descrever-se o comportamento de difusão dos átomos dopantes pela equação geral da difusão, ou segunda lei de *Fick*:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (10)$$

Onde a concentração de átomos dopantes varia consoante a distância à superfície da amostra (ou profundidade)  $x$  e o tempo de difusão  $t$ . De referir ainda que o coeficiente de difusão varia com a temperatura, de acordo com seguinte equação:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (11)$$

Na qual  $D_0$  representa o fator de frequência e  $E_a$  a energia de ativação para o dopante em causa [24].

Admite-se a existência de conservação de matéria durante o processo de difusão e que esta se faz perpendicularmente à superfície da amostra e para o seu interior. Para encontrar uma das soluções da equação anterior, estabelecem-se as seguintes condições:

- condição inicial  $\rightarrow C(x, t=0) = 0$ ;
- condições de fronteira  $\rightarrow C(x=0, t) = C_0$  e  $C(x=\infty, t) = 0$ .

Estas condições, pressupõem uma fonte infinita de dopante, que assegura uma concentração constante de dopante na superfície da amostra,  $C_0$  (Figura 10). A solução da equação de *Fick* que corresponde a esta situação é a função complementar de erro:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right\} \quad (12)$$

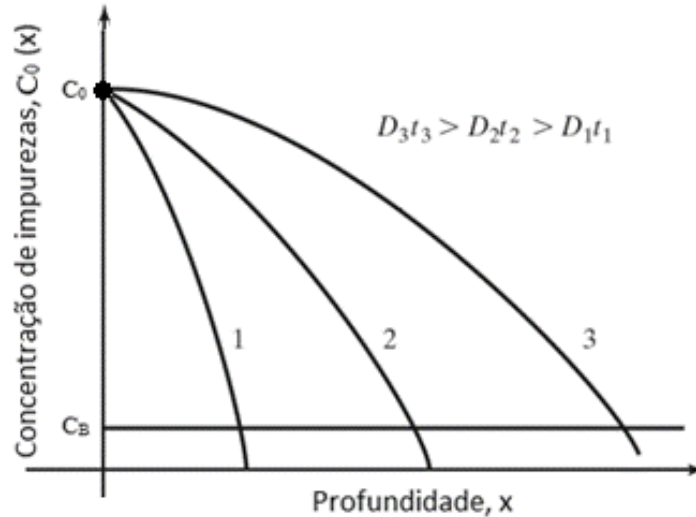


Figura 10: Perfil de concentrações para uma fonte de impurezas infinita. Fonte: [25].

A difusão será tanto mais profunda, quanto maior for o produto  $D \cdot t$ . Este produto aumenta com tempos de difusão mais longos, temperaturas mais elevadas, ou com o efeito de ambos.  $C_B$  é a concentração de volume, isto é, a concentração dos portadores de carga que estão presentes na amostra antes da difusão. A intersecção da reta que representa esta concentração com os perfis de concentração indica a profundidade a que as concentrações se igualam, isto é, a profundidade da junção pn e a separação entre o emissor e a base.

Por outro lado, pode também admitir-se como outra solução da equação (10) uma difusão feita a partir de uma fonte finita (Figura 11). A quantidade limitada de dopante depositada na superfície,  $s$ , diminui com o avançar do tempo, pois difunde-se para dentro da amostra (drive in). A concentração de átomos dopantes estende-se, então, em profundidade, assumindo uma distribuição gaussiana:

$$C(x, t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left\{\frac{-x^2}{4 Dt}\right\} \quad (13)$$

Assim, as condições reajustam-se, desta vez não tendo uma concentração de dopante sempre constante na superfície da amostra [26]:

- $C(x > 0, t \rightarrow 0) \rightarrow 0$
- $C(x = 0, t \rightarrow 0) \rightarrow \infty$
- $\int C(x, t) dx = s$
- $C(x \rightarrow \infty, t > 0) \rightarrow 0$

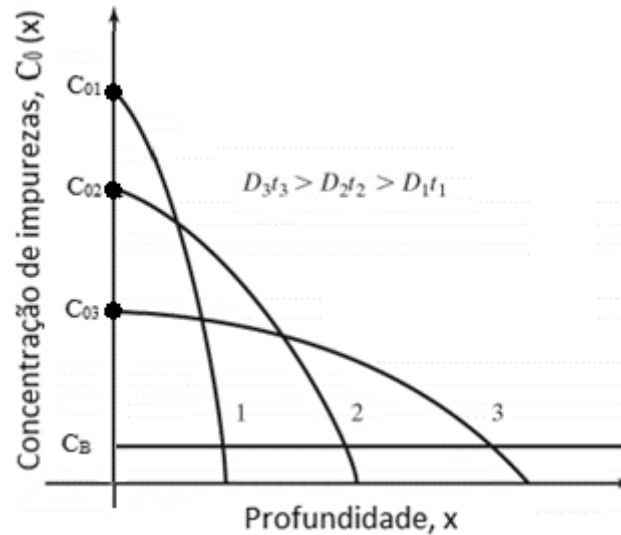


Figura 11: Perfil de concentrações para uma fonte de impurezas finita. Fonte: [25].

A quantidade total de impurezas introduzidas na amostra é constante, sendo que as áreas por baixo de cada curva da figura acima são iguais.

### 1.3.3. Criação de uma junção pn

Quando se coloca silício tipo p em contacto com silício tipo n, dada a diferença de concentrações de portadores existente entre cada região, os portadores maioritários difundem-se de um material para o outro, segundo a 1ª lei de *Fick*, já mencionada anteriormente. Assim, o excesso de elétrons do material tipo n desloca-se por difusão para o material tipo p, da mesma forma que os buracos em excesso do material tipo p se difundem para o material tipo n. Como consequência deste movimento, na zona da junção, ficam expostos iões negativos no material tipo p, assim como iões positivos no material tipo n. Forma-se, deste modo, um campo elétrico, sendo interrompida a passagem de elétrons para o material tipo p e de buracos para o material tipo n, devido à barreira de potencial resultante que os repele. Esta região denomina-se zona de depleção, uma região onde as concentrações de portadores de carga são bastante inferiores às do restante material e a resistividade é muito elevada (Figura 12) [10].

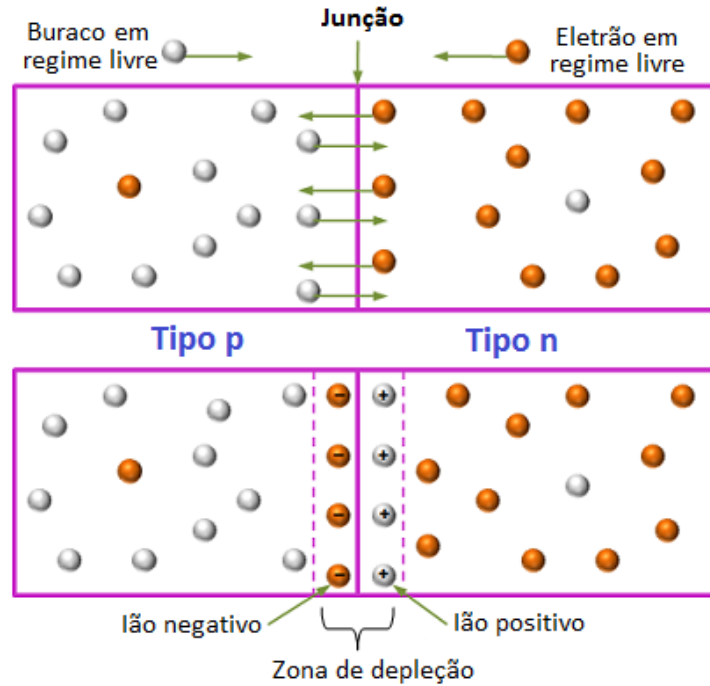


Figura 12: Representação de uma junção pn. Fonte: [27] (Adaptado).

### 1.3.4. Tipos de tecnologia

Das diferentes tecnologias fotovoltaicas nas quais se usa o silício, o silício cristalino é o mais utilizado, tendo representado na última década mais de 80% do mercado PV.

O silício cristalino subdivide-se em duas categorias: monocristalino e multicristalino, que constam na Figura 13.

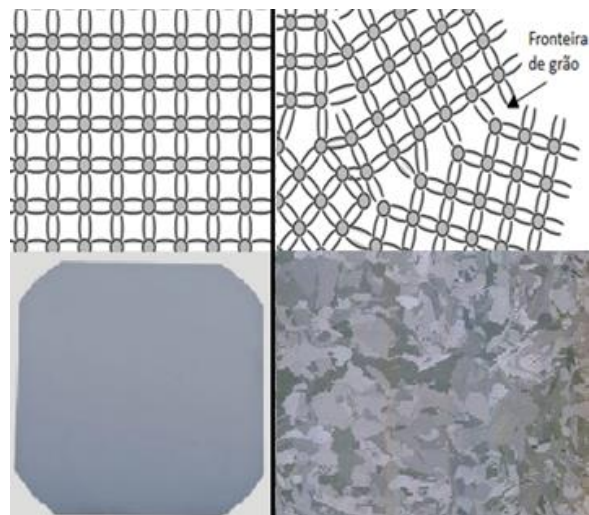


Figura 13: Silício monocristalino (à esquerda) e silício multicristalino (à direita). Fonte: [10].

As eficiências em células monocristalinas são notoriamente superiores (até 25.0%), no entanto cerca de metade das células que se produzem atualmente são multicristalinas. Isto verifica-se devido

ao menor custo e simplicidade de produção do silício multicristalino em relação ao monocristalino, apesar de a qualidade do material ser inferior devido à maior presença de impurezas e defeitos do cristal. Na verdade, o silício multicristalino resulta da formação de diversos cristais que crescem juntos, ao invés de um único cristal como acontece no monocristalino, daí que se obtenha uma superfície não homogênea e surjam as chamadas fronteiras de grão. Estas fronteiras de grão, também representadas na Figura 13, são superfícies de separação resultantes dos diferentes cristais do silício multicristalino. São responsáveis pela diminuição da performance da célula, uma vez que nestas regiões a recombinação é maior. A maneira de mitigar o efeito da menor qualidade do material é pela redução da espessura da célula, sendo que a célula multicristalina que detém o recorde de maior eficiência até hoje (21.3%) tem 185  $\mu\text{m}$  [7, 28, 29].

### 1.3.5. Produção de lingotes de silício

Os custos de fabrico de um módulo fotovoltaico de silício convencional dividem-se em: obtenção e purificação de silício, produção de bolachas, fabrico de célula e módulo.

O silício é extraído do quartzo, depois do qual passa por uma fase de purificação. O método tradicional para a obtenção dos substratos cristalinos de células solares, baseia-se no uso de lingotes de silício. Em células solares usa-se silício de grau solar, correspondente a uma pureza de 99.9999%, consideravelmente mais barato do que o silício de grau eletrónico (99.999999% de pureza) usado na produção de dispositivos eletrónicos [30, 31].

O crescimento de silício na forma de lingote pode ser efetuado através de diferentes processos. No caso do silício monocristalino, o seu crescimento é, usualmente, efetuado com recurso ao método de Czochralski (Cz). Na Figura 14, apresenta-se um sistema de crescimento de silício Cz. Neste sistema, existe um suscepter de grafite envolto em bobinas de indução de corrente elétrica, que originam o seu aquecimento e, conseqüentemente, o de um cadinho de quartzo nele contido, no qual o silício é fundido. Montada sobre uma haste, mergulha-se uma amostra de cristal, ou semente, no silício fundido. Essa haste é puxada para cima, ao mesmo tempo que é rodada, fazendo com que se obtenha silício cristalizado a partir do silício fundido. A taxa de extração e velocidade de rotação, assim como a temperatura, são controladas com precisão. Desta forma, o lingote cresce como um cristal único, sob uma forma cilíndrica, cujos diâmetros rondam os 200 mm, além de poderem medir quase 2 metros de comprimento [32] e ultrapassar um peso de 200 kg. Este processo é realizado numa atmosfera inerte (normalmente, de argon), numa câmara de vácuo. Usando este método, o silício é crescido de forma cilíndrica assim como serem-lhe adicionados dopantes, como boro ou fósforo, com o intuito de o tornar tipo p ou tipo n, respetivamente [6, 21].

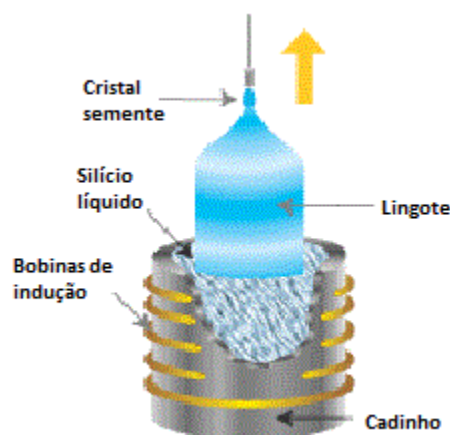


Figura 14: Crescimento de um lingote de silício monocristalino pelo método de Czochralski. Fonte: [33]

Os lingotes de silício multicristalino são crescidos através da técnica de Bridgman, ou solidificação direcional, conseguindo-se atingir taxas de produção de 10 kg/hora. Neste técnica o silício é colocado num grande cadinho de quartzo (Figura 15), o qual é inserido num forno cujo aquecimento é feito através de bobinas de indução. Uma vez fundido o silício, o cadinho é lentamente afastado da zona quente do forno, arrefecendo lentamente e começando a cristalização, de baixo para cima. Devido à direção da solidificação, na qual se formam grãos bastante longos, as impurezas contidas no silício fundido ficam concentradas na parte final do tijolo. Devido à baixa qualidade do material, essa zona, juntamente com as que se encontram em contacto com o cadinho, são cortadas e reintroduzidas no cadinho. O cadinho é revestido com uma cobertura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para evitar que o silício adira ao quartzo, facilitando a sua extração. Esta técnica permite obter silício de diferentes formas e com dopantes diversos [13, 21].

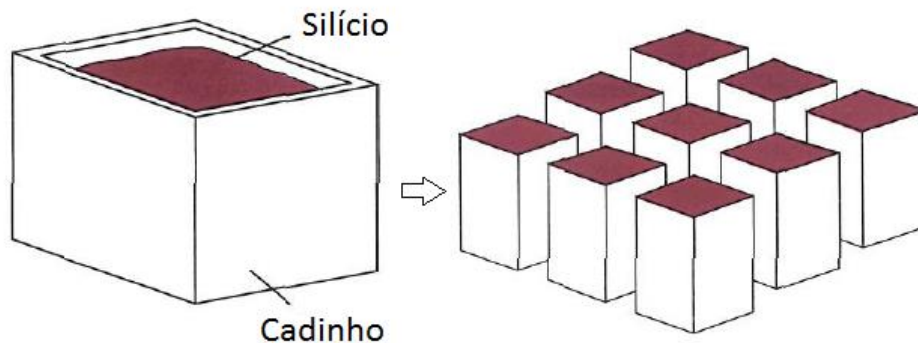


Figura 15: Crescimento de silício multicristalino pela técnica de Bridgman. Fonte: [4].

O silício crescido em ambos os processos anteriormente descritos apresenta elevadas concentrações de oxigénio. Isto acontece porque, das paredes do cadinho, é libertada uma certa quantidade de sílica,  $\text{SiO}_2$ , o que faz com que ocorra a sua dissolução na zona líquida (equação 14) [21].



A maior parte deste composto evapora-se da superfície líquida, embora também ocorra segregação de oxigénio para o cristal. Este fator influenciará negativamente o tempo de vida dos portadores minoritários na célula e, conseqüentemente, a eficiência da mesma. Na presença de temperaturas elevadas, o oxigénio, assim como os seus compostos, tornam-se impurezas eletricamente ativas, que reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários nas amostras de silício. Em contrapartida, a presença de oxigénio pode ter como benefício o facto de se combinar com impurezas metálicas, reduzindo o seu efeito nocivo [10, 19].

Na técnica do crescimento por zona fundida, utiliza-se um cristal semente para a obtenção de silício monocristalino a partir de silício multicristalino [3]. A existência de uma fonte de calor concentrada numa determinada região de uma amostra de silício origina uma zona fundida na mesma, quando atingida a sua temperatura de fusão. Deslocando, lentamente, essa zona por todo o comprimento da amostra esta é recristalizada, obtendo-se uma amostra monocristalina, garantindo também um baixo teor de impurezas (Figura 16). A fonte de calor poderá ser uma fonte de radiação concentrada (luz visível ou *laser*), ou uma fonte de rádio frequência, que induz uma corrente na amostra.

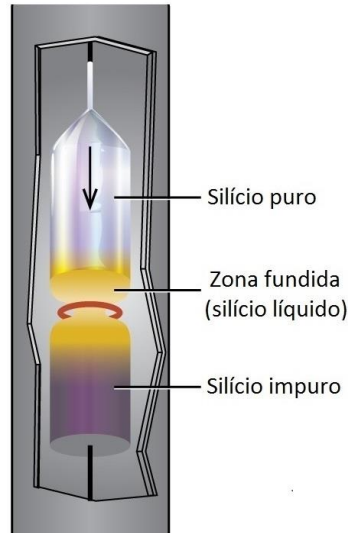


Figura 16: Técnica da recristalização por zona fundida. Fonte: [34] (Adaptado).

Dado que a solubilidade das impurezas, presentes inicialmente na amostra, é inferior no líquido (comparativamente ao sólido), implica que estas tendam a ficar em maior concentração no silício líquido do que no silício solidificado, sendo desta maneira arrastadas até à zona em que termina a recristalização. A equação (15) define o coeficiente de segregação das impurezas no silício,  $k_0$ , característico de cada impureza, que no caso do silício é sempre inferior a 1 [35, 36].

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (15)$$

$C_s$  e  $C_l$  representam, respetivamente, as concentrações de dopante no silício sólido e no silício líquido.

A elevada qualidade do material obtido com este método prende-se também com o facto de, neste processo, não ser utilizado nenhum cadinho, ou outro material, que esteja em contacto direto com o silício líquido. É em células de laboratório que este procedimento é adotado mais frequentemente, dada a dificuldade de, através dele, se conceberem lingotes com grandes diâmetros e ao facto de o crescimento dos mesmos ser mais demorado, o que representa custos mais elevados do que no método Cz [10].

Em todos os processos descritos, após se obterem os lingotes, estes são cortados em blocos e convertidos em fatias mais finas, as bolachas, com espessuras entre 200 e 300  $\mu\text{m}$  [21]. O processamento das bolachas de silício tem por objetivo formar um material capaz de converter a energia do sol em eletricidade e representa cerca de 20% do custo final de um módulo PV [37]. Esta etapa é dispendiosa, principalmente devido às elevadas perdas de matéria que advêm do processo de corte e aos significativos consumos de energia que acarreta (para que se consigam elevados estados de pureza e estruturas com um elevado nível de cristalinidade). As perdas de material durante o processo de corte chegam, em alguns casos, a ser superiores a 50% da matéria inicial. No caso do silício monocristalino, essas perdas de matéria são agravadas pelo facto de ser necessário modificar a forma cilíndrica do lingote para um formato quadrangular [8, 38].

### 1.3.6. Métodos de crescimento de fitas de silício

Pelas razões já mencionadas, as células constituem o componente mais dispendioso de um módulo PV. Consequentemente, surge como alternativa à produção de lingotes a produção de fitas de silício, pois dispensa a operação de corte do material. O que permite ainda um melhor aproveitamento do material fundido do que num crescimento em lingote, evitando um maior dispêndio de energia. A espessura das fitas não é necessariamente menor do que a das bolachas obtidas a partir dos lingotes, pelo que a quantidade de silício que requerem não é menor. A sua grande vantagem é, sim, reduzir a quantidade de silício perdida aquando do processo de corte dos lingotes [5, 21]. Além disso, o silício obtido na forma de fita tem o potencial para alcançar os mesmos níveis de eficiência das bolachas obtidas a partir dos lingotes [38]. As vantagens do crescimento em fita não estão, no entanto, desprovidas de inconvenientes, dado o aparecimento de defeitos incorporados na estrutura do material de forma não homogénea, durante o crescimento do cristal. Estas falhas são causadas por arrefecimentos rápidos, por vezes necessários, que originam stresses térmicos. Também o nível de pureza pretendido pode não ser alcançado, devido às impurezas provenientes das máquinas, durante os processos a temperaturas elevadas [6].

A tecnologia de crescimento em fita pode ser feita a partir do silício líquido e divide-se em duas subclasses: técnicas de crescimento horizontal (frente de solidificação adjacente ao plano da superfície da fita) e técnicas de crescimento vertical (frente de solidificação perpendicular à superfície da fita). Das técnicas que já foram experimentadas, apenas duas foram executadas em grande escala: EFG e *String Ribbon*. Ambas são de crescimento vertical, o que significa taxas de crescimento mais modestas relativamente às de crescimento horizontal, embora se consigam obter grãos cristalinos maiores e um menor teor de impurezas no material. O método da recristalização por zona fundida, abordado anteriormente, insere-se neste tipo de técnicas [39].

Na técnica EFG (*Edge defined Film-fed Growth*), uma fita de silício é obtida a partir de silício líquido que, por capilaridade, sobe através de um molde de grafite e solidifica no topo, sendo puxado mecanicamente em seguida (Figura 17(a)). O cadinho onde se encontra o silício líquido é também de grafite. As fitas obtidas desta forma contêm um elevado teor de carbono e pouco oxigénio. Uma configuração mais simétrica que permite obter um maior rendimento consiste em efetuar o crescimento em tubos octogonais (Figura 17(b)). Para formar placas de silício, estes tubos são depois cortados com *laser* [4, 21].

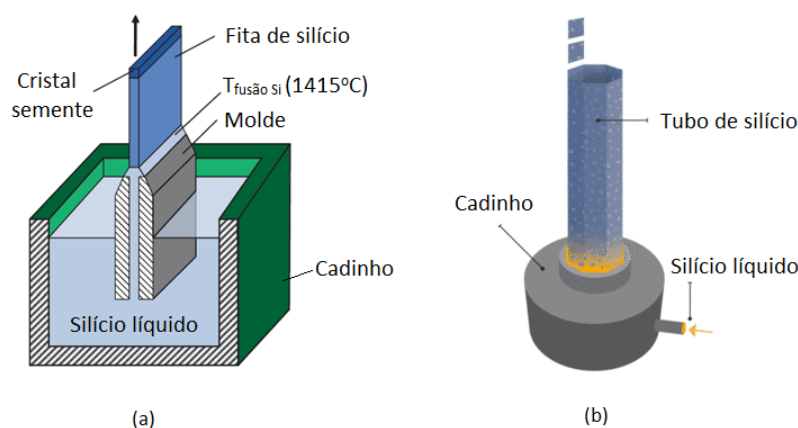


Figura 17: Processo EFG. Fonte: [16, 40].

O processo *String Ribbon*, por sua vez, consiste na utilização de dois fios de grafite (resistentes a temperaturas elevadas) atravessados num cadinho com silício fundido. Ao puxar-se ambos os fios, o silício líquido é deslocado para cima, ao mesmo tempo que solidifica e forma uma fita (Figura 18). A exigência do controlo térmico na interface líquido-sólido não é tão grande como na técnica *EFG*, o que possibilita a utilização de fornos menos dispendiosos. Num forno podem ser crescidas entre

duas a quatro fitas em simultâneo, e utilizar um sistema de reposição constante de silício no cadinho para aumentar a produtividade e as taxas de crescimento [4, 21].

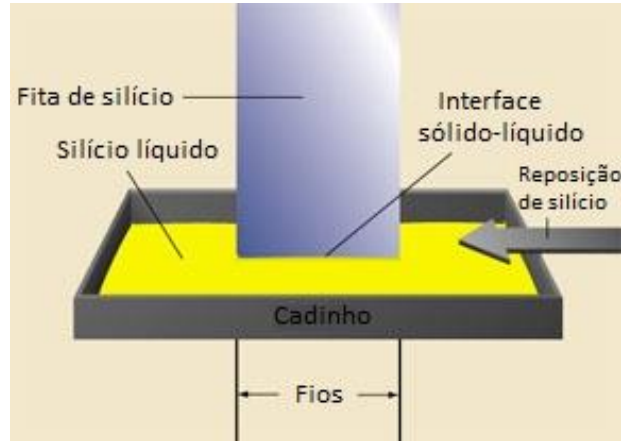


Figura 18: Processo *String Ribbon*. Fonte: [41].

O crescimento de fitas de silício pode também realizar-se por deposição química a partir do vapor (CVD - *Chemical Vaporated Deposition*). No método SDS (*Silicon on Dust*), desenvolvido na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no LAFS (Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores), efetua-se o crescimento de uma pré-fita a baixa temperatura, pelo processo CVD, depositando-se silício sobre um substrato de baixo custo formado por uma camada de pó de silício. Existe uma porção desse pó de silício que é incorporada durante a deposição, sendo posteriormente separada da restante para se obter a pré-fita. As dimensões de grão microcristalinas das fitas resultantes deste método podem ser alargadas para a ordem dos milímetros. Para tal, efetua-se uma recristalização por zona fundida, na qual ocorre ainda a segregação de impurezas. De referir, no entanto, que a zona fundida (ZF) do método SDS, assim como a que se efetuou nesta dissertação, é linear e um pouco diferente da ZF com a qual se obtêm lingotes. Este passo realiza-se num forno de recristalização ótica. O método de dopagem desenvolvido neste trabalho aplicável é especialmente adequado a fitas crescidas pelo método SDS (Figura 19).

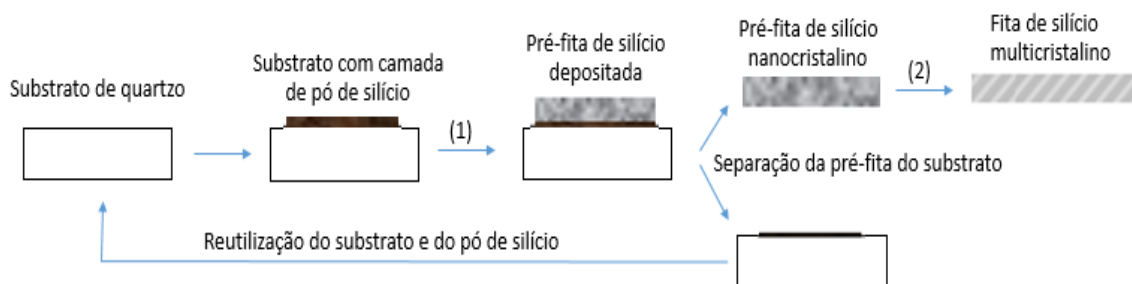


Figura 19: Esquema do processo SDS: (1) CVD; (2) Dopagem e recristalização por zona fundida linear.

Num processo de recristalização por zona fundida linear, a concentração de dopante na amostra está relacionada com a sua distribuição inicial no líquido e com o respetivo coeficiente de segregação, sendo descrita pela equação:

$$C_s(x) = C_l \left( 1 - (1 - k_0) \exp \left( -\frac{k_0 X}{l} \right) \right) \quad (16)$$

Em que  $X$  é a fração de material solidificado e  $l$  o comprimento da ZF [8, 36]. Na Figura 20 observa-se o perfil de distribuição de dopante numa amostra de silício, no caso de o dopante ser o fósforo ( $k_0 = 0.35$ ).

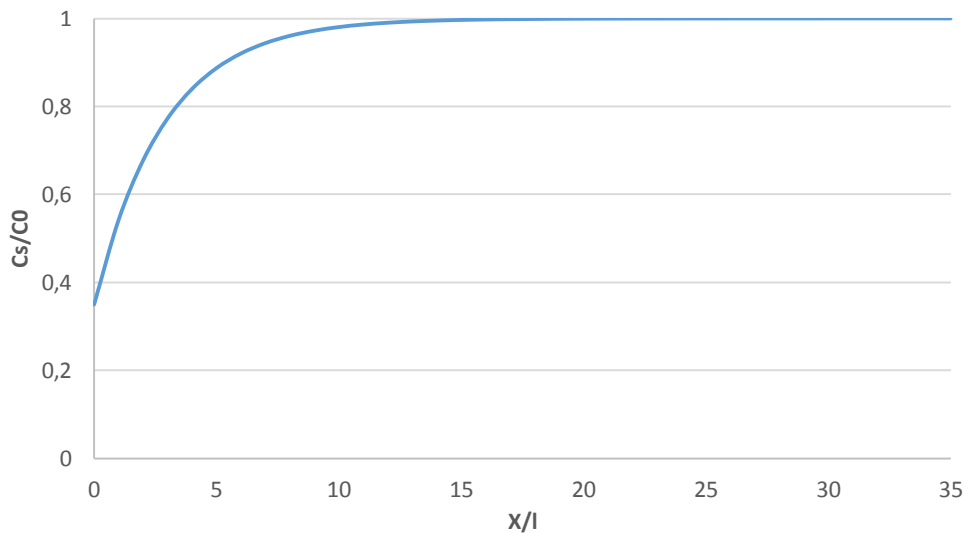


Figura 20: Perfil de distribuição de fósforo, resultante da segregação na ZF.

### 1.3.7. Silício n vs silício p

Na produção de células fotovoltaicas, como já referido anteriormente, é recorrente dopar, ou contaminar, amostras de silício, em todo o seu volume, com uma dada quantidade de impurezas que, consoante o tipo, permite obter silício tipo n ou tipo p.

O material de silício tipo n apresenta características que o tornam mais vantajoso no que toca à conceção de sistemas fotovoltaicos. Na verdade, demonstra uma maior tolerância às impurezas metálicas usualmente presentes no silício (ex: Fe), o que permite obter tempos de vida e comprimentos de difusão de portadores de carga minoritários mais elevados. O silício tipo n consegue igualar em eficiência o silício tipo p, mesmo com substratos de qualidade inferior. Para além disso, não possui o inconveniente da formação de agregados boro-oxigénio, que se formam no material tipo p, devido ao efeito da degradação da radiação incidente na célula que levam à perda de eficiência.

O custo das bolachas de silício tipo n não é muito superior às do silício tipo p e o seu fabrico é passível de ser integrado no processo de produção dos sistemas PV. Torna-se um material interessante na produção de células solares de alta eficiência, devido à sua relação custo-benefício.

Como tal, prevê-se que num futuro próximo o silício tipo n represente uma parte importante do mercado PV. Existem muitos métodos de crescimento de fitas de silício, mas não existem ainda muitos exemplos de crescimento de fitas de silício do tipo n [8, 42].

### 1.4. Técnicas de caracterização das células solares

Uma forma de caracterizar o comportamento de uma célula solar fotovoltaica é analisando a relação entre a corrente que nela se gera e a tensão que lhe é aplicada, em diferentes condições de operação. Desta forma, através da determinação da sua curva característica corrente-tensão, ou curva I-V, no escuro ou iluminada (Figura 21), existem parâmetros que podem ser obtidos e analisados, tais como: a corrente de curto-circuito,  $I_{SC}$ , a tensão de circuito aberto,  $V_{OC}$ , o fator de preenchimento, FF, e a sua eficiência,  $\eta$ .

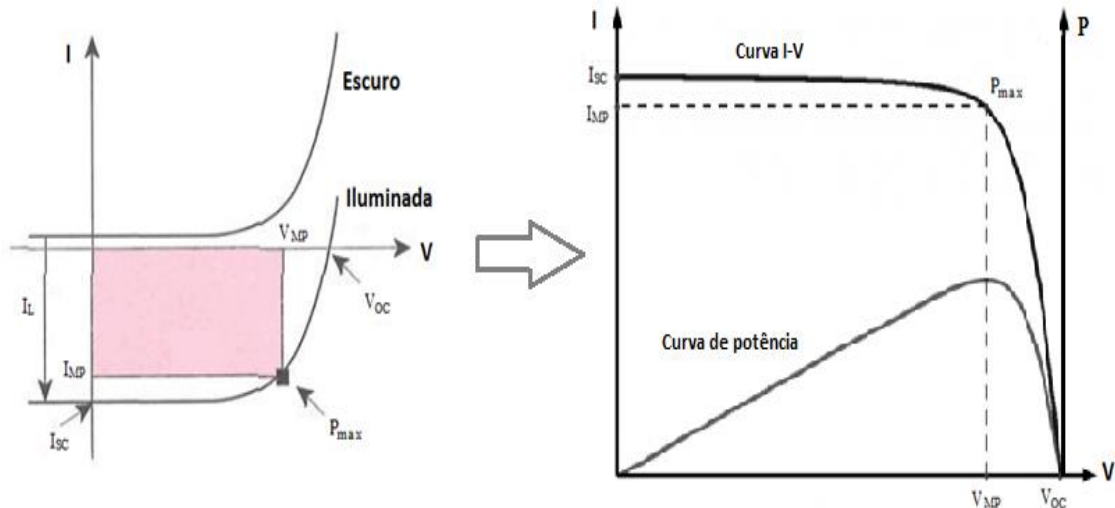


Figura 21: Curvas I-V (no escuro e iluminada) e sua transposição para o 1º quadrante. Fonte: [4].

A corrente de curto-circuito, equivalente à corrente máxima gerada pela célula, corresponde à soma dos elétrons coletados (que não sofreram recombinação), para cada comprimento de onda, provenientes dos fótons incidentes. A tensão de circuito aberto é a tensão que se verifica quando não existe passagem de corrente na célula e é tanto maior quanto menos recombinação existir [6].

O comportamento de uma célula solar é semelhante ao de um díodo (Figura 22) e a curva I-V pode ser descrita da seguinte forma:

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{\beta kT}\right) \right] - 1 \tag{17}$$

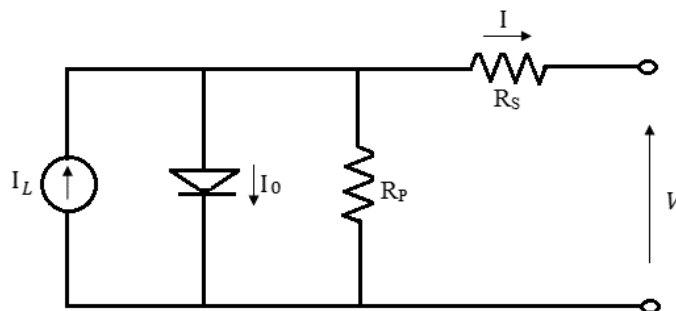


Figura 22: Circuito equivalente de uma célula solar.

Onde  $I_L$  é a corrente gerada,  $I_0$  a corrente de saturação que representa as perdas por recombinação,  $\beta$  o fator de idealidade que idealmente toma o valor 1,  $R_S$  a resistência série e  $R_P$  a resistência paralela (ou resistência de curto-circuito).

Uma vez iluminada, a célula começa a produzir energia, sendo que quanto mais produzir, maior será o desvio que a curva I-V sofrerá, deslocando cada vez mais para o 4º quadrante. No entanto, convencionalmente, inverte-se o eixo da corrente para se obter a curva no 1º quadrante.

A corrente e a tensão máximas,  $I_{MP}$  e  $V_{MP}$ , são respetivamente a corrente e a tensão na célula no ponto de potência máxima, tendo-se:

$$P_{max} = V_{MP} \cdot I_{MP} \quad (18)$$

O fator de preenchimento indica o quão ideal é a célula:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (19)$$

Em condições ideais, FF seria igual a 1, embora, por norma, ronde os 0.75. A eficiência da célula, por sua vez, é obtida pelo rácio da potência máxima pela potência incidente,  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{G \times \text{Área}_{célula}} \quad (20)$$

Onde  $G$  representa a irradiância. Além destes parâmetros, é preciso ter ainda em conta as resistências representadas na Figura 22. A resistência série resulta do somatório das sucessivas resistências existentes ao longo da profundidade da célula. São elas, a resistência da passagem da corrente ao percorrer os contactos metálicos (frontais e traseiros), a resistência de contacto entre o metal e o silício e a resistência do próprio silício (entre a base e o emissor). A  $R_S$  exerce principal influência sobre o FF e, para valores muito elevados, sobre a  $I_{SC}$ . É determinada pelo inverso do declive da curva I-V junto de  $V_{OC}$ .

A resistência paralela, por sua vez, relaciona-se com a fuga da corrente por caminhos parasitas no interior da célula, que permite a recombinação dos portadores de carga. Tal se deve a defeitos existentes no silício, mais precisamente na junção pn, ou a curto-circuitos causados pela junção indevida dos contactos frontais e traseiros da célula. Reduz essencialmente o FF e, para valores muito baixos, reduz também o  $V_{OC}$ . Calcula-se através do inverso do declive da curva I-V nas proximidades de  $I_{SC}$ .

### 1.4.1. Resposta Espectral

A relação entre o número de eletrões de saída da célula fotovoltaica e o número de fótons que nela incidem não é linear e depende do comprimento de onda da radiação. Esta relação constitui a resposta espectral, RE, da célula que, de outra forma, se pode definir como o rácio entre a fotocorrente gerada e a potência incidente na célula. A equação seguinte traduz este conceito:

$$RE(\lambda) = \frac{I_L}{P_{in}(\lambda)} \quad (21)$$

Na Figura 23 representa-se a resposta espectral característica de uma célula, assim como aquela que seria a sua resposta espectral ideal. O limite dos comprimentos de onda corresponde à energia de hiato. Para comprimentos de onda mais elevados, a que corresponde uma energia inferior à energia do hiato, o fóton não consegue fazer saltar um eletrão da banda de valência para a banda de condução, sendo que esses fótons apenas contribuem para o aquecimento da célula.

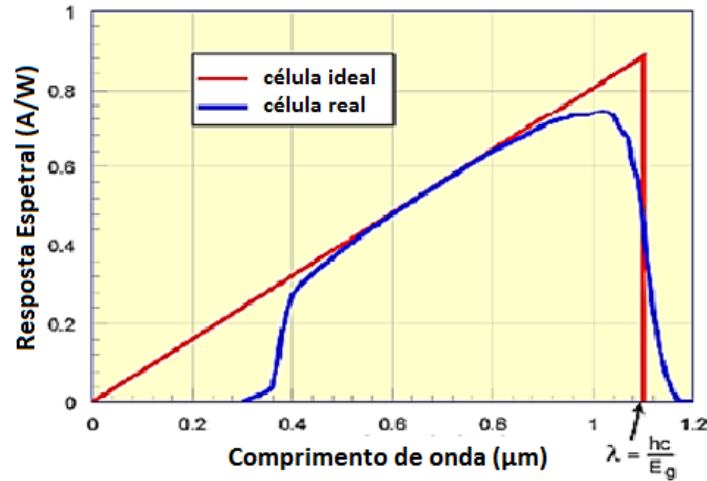


Figura 23: Resposta espectral: diferença entre a pretendida e a usualmente obtida. Fonte: [10].

Deste modo, com base na figura acima e na condição de feixes não monocromáticos, o integral da resposta espectral, para a gama de comprimentos de onda em que existe absorção da radiação, permite obter o valor máximo da corrente que opera na célula solar [39].

### 1.4.2. Eficiência Quântica

A eficiência quântica refere-se à percentagem de fótons que contribuem para a geração de corrente elétrica na célula, tendo em conta que nem todos os fótons são absorvidos, devido a perdas óticas e ao facto de ocorrer recombinação. Assim, este parâmetro representa o número de eletrões que se deslocam desde a BV até à BC, podendo ser coletados e conduzidos pelos contactos da célula.

Mais especificamente, a Eficiência Quântica Externa, EQE, expressa a quantidade de fótons incidentes que contribuirão para a criação da corrente elétrica. Subentende os efeitos relativos às perdas óticas, causados pelos fenómenos de reflexão e de transmissão. Este parâmetro pode ser obtido a partir da resposta espectral, estabelecendo-se uma relação entre o fluxo de eletrões coletados e o respetivo comprimento de onda da radiação.

$$RE(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} \cdot EQE = \frac{EQE \cdot \lambda}{1.24} \quad (22)$$

Onde  $q$  representa a carga unitária do eletrão ( $1.602 \times 10^{-19}$  J).

De acordo com a Figura 24, constata-se a disparidade entre a EQE característica de uma célula com aquela que se obteria em condições de idealidade.

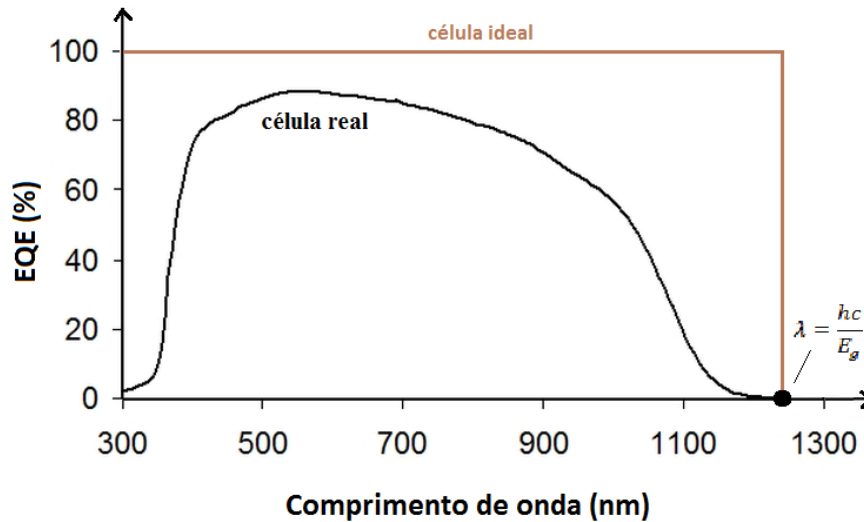


Figura 24: Eficiência Quântica Externa de uma célula solar. Fonte: [10] (Adaptado).

Como se pode observar, no caso de uma célula ideal, EQE seria igual à unidade para todos os comprimentos de onda que correspondem a fótons com energia superior a  $E_g$ , pois assume-se que todos eles, em cada comprimento de onda, são absorvidos e que todos os portadores minoritários gerados são coletados. Para comprimentos de onda com energia inferior  $E_g$ , EQE é sempre nula, uma vez que não existe absorção da radiação.

Adicionalmente, por Eficiência Quântica Interna, EQI, entende-se a fração de portadores de carga, provenientes dos fótons absorvidos, que são convertidos em corrente. É calculada, de acordo com a seguinte expressão [39]:

$$EQI = \frac{EQE}{1 - R(\lambda)} \quad (16)$$

Onde  $R$  é o coeficiente de refletividade (ou refletância) medido para a célula em causa. Neste cálculo admite-se que a espessura da célula é suficiente para que a transmitância da radiação seja nula.

### 1.4.3. Eletroluminescência

Esta técnica é também utilizada na caracterização das células solares fotovoltaicas, tendo como objetivo identificar defeitos, através do processo inverso do funcionamento normal de uma célula. Assim, em vez de se produzir uma corrente elétrica resultante da radiação incidente na célula, é emitida radiação quando esta é percorrida por uma corrente elétrica. Quando polarizada de forma direta, a luminescência detetada resulta da emissão de fótons no processo de recombinação radiativa. As zonas a escuro surgem da presença de centros de recombinação não radiativa, indicativas da existência de algum tipo de defeito [43].



## Capítulo 2 – Procedimento experimental: obtenção de fitas de silício tipo n

A componente prática deste trabalho foi desenvolvida no LAFS (Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores). Numa primeira fase, caracterizou-se o método de dopagem com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), tendo sido estudadas as condições experimentais para as quais a taxa de fósforo incorporado em amostras de silício multicristalino conduz a perfis de concentração de dopante homogêneos.

Como tal, utilizaram-se inicialmente amostras tipo p, com uma área de  $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$  e  $230 \mu\text{m}$  de espessura, já previamente dopadas com uma concentração da ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de boro (Figura 25). Estas foram obtidas através de um processo de corte com *laser* de bolachas de dimensões  $100 \times 100 \times 0.33 \text{ mm}^3$ . O objetivo era conseguir concentrações de dopante, ao longo de todo o seu comprimento, na ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

O método de dopagem com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  teve início com uma limpeza prévia das amostras. Desta forma, recorreu-se a um banho químico na hotte, no qual se fez primeiro mergulhar cada uma em CP4, durante cerca de vinte segundos. Esta solução consiste numa mistura de 68.2% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 22.7% de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e 9.1% de ácido fluorídrico (HF), e permitiu retirar o óxido nativo presente nas suas superfícies. A função do HF é remover o óxido existente, resultante da oxidação do silício promovida pelo  $\text{HNO}_3$ . O  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , por sua vez, atua como solução tampão. Depois de passar as amostras por água desionizada ultra pura, as mesmas foram ainda sujeitas a um banho de HF 5%, durante dois minutos, para remoção do óxido superficial. Seguidamente, a amostra é, uma vez mais, mergulhada em água desionizada, de forma a retirar os resíduos de HF. Nesta fase observou-se um comportamento hidrofóbico nas amostras, que comprava a ausência de óxido na sua superfície. Finalmente, secaram-se muito bem quaisquer gotas residuais, utilizando uma pistola de azoto ( $\text{N}_2$ ).



Figura 25: Amostra tipo p (à esquerda) e amostra intrínseca de alta resistividade (à direita).

## 2.1. Método de dopagem

A etapa posterior à limpeza consiste na dopagem de cada amostra com uma solução de  $H_3PO_4$  de concentração  $C_{sol}=1.5 \times 10^{-1}$  mol/L. Para tal, procede-se à sua pulverização, durante um minuto, através de um sistema constituído por um nebulizador, contendo 5 mL de solução, alimentado por uma pressão constante de azoto de 2.5 bar. Para delimitar a área de deposição desta nuvem sobre uma amostra utiliza-se um cilindro de polimetil metacrilato (PMMA) (Figura 26). Após a pulverização, o revestimento de dopante na superfície das amostras é uniforme.



Figura 26: Pulverização de uma amostra com ácido fosfórico.

A massa das amostras é medida antes ( $m_i$ ) e logo após este processo ( $m_f$ ), numa balança digital, com uma resolução de 0.1 mg (Figura 27). A partir destes valores, é possível estimar a massa de solução depositada na superfície,  $m_{dep}$ , através da equação (24).

$$m_{dep} = m_f - m_i + m_{evap} \quad (174)$$

Trata-se de um valor aproximado, com um erro inerente à incerteza na determinação do intervalo de tempo que decorre entre o final da pulverização e a pesagem das amostras,  $\Delta t$ , que é suficiente para que algum do  $H_3PO_4$  e da água se evaporem das suas superfícies. A determinação dessa porção de massa evaporada,  $m_{evap}$ , efetua-se através da taxa de evaporação,  $e$ , segundo a equação (25).

$$m_{evap} = e \cdot \Delta t \quad (25)$$

A taxa de evaporação foi estimada efetuando-se sucessivos ensaios, que consistiram em pesar as amostras imediatamente após o final da pulverização, numa balança digital (Figura 27), e também pesando-as após uma espera de dez segundos, para verificar as diferenças nas suas massas durante esse período.

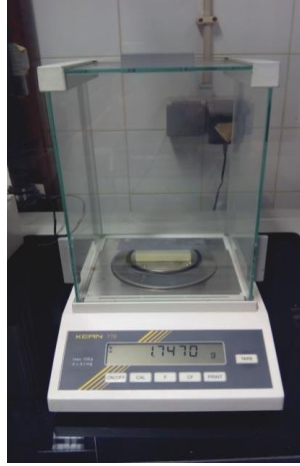


Figura 27: Balança digital.

Pelo facto de a solução utilizada na pulverização ser muito diluída, para determinar o volume de solução depositada nas amostras, admite-se que esta tem uma densidade  $\rho$  igual à da água ( $1 \text{ kg/m}^3$ ):

$$V_{dep} = \frac{m_{dep}}{\rho(H_2O)} \quad (26)$$

Consequentemente, a quantidade de ácido fosfórico presente no volume depositado é calculada a partir da concentração da solução de ácido fosfórico usada:

$$n(H_3PO_4) = C_{sol} V_{dep} \quad (27)$$

### 2.1.1. Resultados experimentais

Tomando como exemplo uma das amostras utilizadas, cuja massa depois da limpeza era  $m_i = 1.8932 \text{ g}$ . Logo após a pulverização, pesou-se a amostra ( $\Delta t = 10\text{s}$ ) e foram-se registando as variações de massa indicadas pela balança digital no minuto decorrente. Verificou-se que a taxa de evaporação era aproximadamente constante e igual a  $0.2 \text{ mg/s}$ .

Usando as equações (26) e (27) determinou-se a quantidade de átomos de P depositados sobre a amostra por unidade de volume.

$$n_{dep} = \frac{4.2 \times 10^{-7} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ at}}{2.5 \times 10 \times 0.330 \text{ cm}^3} = 3.7 \times 10^{17} \text{ átomos} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados dos cálculos efetuados para a referida amostra, de acordo com as equações anteriormente apresentadas.

Tabela 1: Cálculos referentes à pulverização de uma amostra com ácido fosfórico.

$m_i$ (g)	1.8519
$m_f$ (g)	1.8527
$m_{evap}$ (mg)	2.0
$m_{dep}$ (mg)	2.8
$V_{dep}$ (L)	$2.8 \times 10^{-6}$
$n_{H_3PO_4}$ (mol)	$4.2 \times 10^{-7}$
$n_{dep}$ (átomos $cm^{-3}$ )	$3.7 \times 10^{17}$

## 2.2. Recristalização por zona fundida

Após a deposição de fósforo na superfície das amostras, procede-se à sua incorporação no silício. Para tal, cada uma delas é colocada dentro de um forno de recristalização ótica, no qual é submetida a uma recristalização por zona fundida linear.

O interior deste forno contém um porta-amostras no centro, no qual a pré-fita é colocada, ficando com as duas faces expostas a duas lâmpadas de halogéneo, cada uma com 1000 W de potência. Por trás de cada lâmpada, e para um melhor aproveitamento da radiação por elas emitida (componente difusa), existe um espelho côncavo que reflete a luz e a concentra na zona da amostra que se pretende fundir (componente focada). Para a radiação incidente na amostra, contribui ainda a componente redistribuída, que se define pela radiação reemitida da amostra para os espelhos e novamente direcionada para ela.

O deslocamento da amostra, que pode ser ascendente ou descendente, acontece devido à presença exterior de um motor passo a passo, que faz girar duas roldanas (ligadas por um *o-ring*) e, conseqüentemente, a haste que suporta o porta-amostras (Figura 28). O porta-amostras é de aço inoxidável que lhe confere uma capacidade térmica elevada.

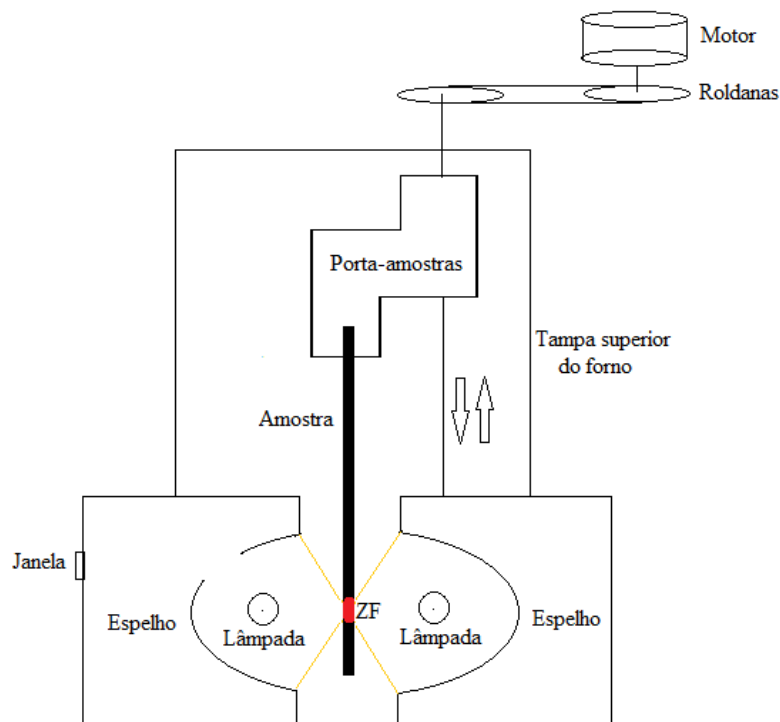


Figura 28: Esquema do interior do forno de recristalização ótica e zona fundida na amostra.

O forno de recristalização apresenta um circuito de circulação de argon (Ar), assim como um circuito interno de água, que permite prevenir o seu sobreaquecimento. A água usada neste circuito percorre o corpo do forno lateralmente, além dos elétrodos das lâmpadas.



Figura 29: Forno de recristalização ótica.

Na Figura 29 estão identificados os principais componentes exteriores do forno de recristalização ótica, que se apresentam numerados da seguinte forma:

- 1) motor passo a passo, que imprime o movimento de subida/descida da amostra;
- 2) entradas de Ar nas tampas superior e inferior do forno. A saída de Ar situa-se na sua parte traseira;
- 3) fluxómetro que permite regular o fluxo de argon que entra no forno;
- 4) entrada de água no forno;
- 5) saída de água do forno;
- 6) janela que permite ver e controlar o desenrolar do processo de recristalização;
- 7) elétrodos das lâmpadas (dois para cada lâmpada).

Na Figura 30, apresenta-se a fonte de alimentação do motor passo a passo, assim como a fonte de tensão, *variac*, à qual estão conectados os elétrodos das lâmpadas e que permite controlar a tensão nos seus terminais.



Figura 30: Fonte de alimentação do motor passo a passo (à esquerda) e *variac* (à direita).

Antes de se iniciar o processo de recristalização efetua-se a focagem das lâmpadas movendo os seus elétrodos, de modo que se verifique a existência de uma faixa de luz concentrada, com cerca de 2 mm, em ambas as faces da amostra e à mesma altura. Esta fase é determinante, pois uma boa focagem contribui, em grande parte, para o sucesso da recristalização. De seguida, ajusta-se a posição inicial da amostra no porta-amostras, centralizando-a e colocando a sua parte superior exposta às lâmpadas, uma vez que neste caso optou-se por fazer a recristalização de cima para baixo. O forno é, então, fechado e o gatilho da garrafa de Ar aberto, de forma a introduzir um fluxo de Ar para o interior. Regula-se o fluxómetro para 25%, correspondente a 2.75 L/min, o que para um volume interno do forno de 6.3 L representa uma completa renovação da atmosfera interior ao fim de cerca de dois minutos.

Desta forma, durante vinte minutos, procede-se à lavagem interna do forno com Ar, de modo a retirar eventuais sujidades e expulsar o oxigénio existente e minimizar a oxidação da amostra. É necessário, contudo, que se verifique a inexistência de fugas de Ar para o exterior, de modo a garantir a estanquicidade do forno. Como tal, dispõe-se de um borbulhador (uma garrafa de vidro contendo óleo de silicone), ligado à saída do circuito de Ar no forno, que permite certificar essa estanquicidade ao serem criadas bolhas no fluido para fluxos de Ar inferiores a 10% do máximo da escala. Caso isso não aconteça, poderá ser porque o forno não se encontrar devidamente fechado, haver ligações incorretamente estabelecidas ou as borrachas adjacentes às peças do corpo do forno estarem degradadas e a precisar de substituição. Apenas se dá início à lavagem do forno após garantir a sua estanquicidade.

O processo de aquecimento do forno inicia-se em seguida, ao aplicar-se uma tensão de 50 V aos terminais das lâmpadas, através do manuseamento do *variac*. A torneira da água é aberta, para que o funcionamento do circuito de refrigeração seja ativado logo a partir do momento em que o forno começa a aquecer. Este aquecimento é pautado pelo aumento progressivo da tensão em intervalos de tempo regulares, fazendo-a chegar primeiramente até 80 V, subindo 10 V a cada dois minutos.

Entre 80 V e 120 V, faz -se variar mais lentamente a tensão (sobem-se 5 V por cada dois minutos), uma vez que é neste intervalo que se atinge a fase frágil-dúctil do silício [44]. Isto significa que a pré-fita está mais sujeita a sofrer fraturas internas e justifica-se pelo facto de, durante o aquecimento, a temperatura interior do forno ser praticamente proporcional ao quadrado da tensão aplicada [45].

Atingidos os 120 V, aumenta-se o fluxo de Ar disponível de 25% para 40% (4.4 L/min), dado que a temperatura, nessa altura, estará bastante mais alta e existe a necessidade de se acelerar a remoção dos óxidos dos compostos de fósforo que se começam a evaporar mais depressa. A partir daí e até aos 180 V, sobe-se mais rapidamente a tensão (10 V por minuto), continuando-se de novo mais devagar quando começar a surgir uma zona fundida na região da amostra exposta diretamente ao foco de luz das lâmpadas. Na maioria dos casos, observa-se o aparecimento desta zona quando a tensão aplicada é cerca de 195 V, sendo que a temperatura nesse momento, nessa zona da amostra, é de 1415 °C (temperatura de fusão do silício) [46]. Seguidamente, liga-se o motor passo a passo, para que a amostra comece a subir (recristalização de cima para baixo) e a ZF se propague pelo restante comprimento da amostra, até perto do limite da sua extremidade inferior.

Para melhorar a estabilidade da zona, torna-se necessário, por vezes, reajustar a tensão e modificar ligeiramente a focagem das lâmpadas, antes de se ligar o motor, e até mesmo durante a recristalização, se se verificar um estreitamento da ZF.

De acordo com estudos anteriores acerca do perfil de temperatura do forno, assume-se o seguinte gradiente de temperatura nas proximidades da ZF [21], onde  $y$  representa o comprimento da amostra:

$$\frac{dT}{dy} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C/mm} \quad (28)$$

Finda a recristalização, desliga-se o motor e a tensão é reduzida, rapidamente, para 130 V. Passado um minuto, reduz-se para 120 V e também o fluxo de Ar de novo para 25% (2.75 L/min). Depois, adota-se o procedimento inverso ao do aquecimento, baixam-se 5 V/2 min até 80 V e 10 V/min até 50 V, deixando a amostra arrefecer lentamente para não causar diferenças térmicas bruscas e evitar que esta acumule grandes tensões térmicas e se quebre. Um minuto após atingir 50 V, reduz-se a tensão a zero e desliga-se o *variatic*. O forno fica ainda em atmosfera de Ar e com o circuito de refrigeração aberto durante quinze minutos, mais uma vez para limpeza de oxigénio e um melhor arrefecimento do seu interior. Finalmente, fecham-se as torneiras das garrafas de Ar e da água.

Quando o forno se encontra completamente arrefecido, retira-se a amostra e limpa-se o óxido que estiver à superfície, com um banho de HF (Figura 31).



Figura 31: Amostra após recristalização.

Na Figura 32, apresentam-se alguns exemplos de recristalizações que não foram bem-sucedidas. Existem diversas razões para tal acontecer, tais como: a excessiva contaminação da amostra com óxido, resultante de uma limpeza ineficiente ou da contaminação com oxigénio durante a recristalização; uma má focagem inicial das lâmpadas; o facto de a amostra não se encontrar devidamente direita e centrada no interior do forno; o uso de tensões demasiado elevadas (superiores a 220 V), que levam à rutura da amostra. Ocasionalmente, verificam-se tensões acumuladas nas amostras, de origem térmica, que podem também fazer com que estas se quebrem, mesmo antes da recristalização propriamente dita se iniciar.

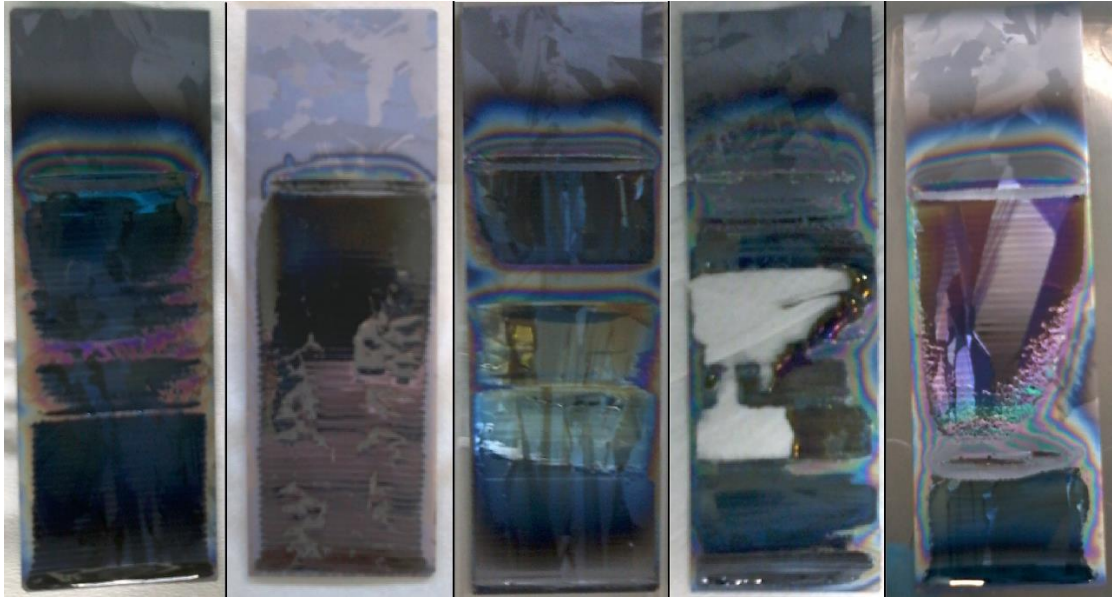
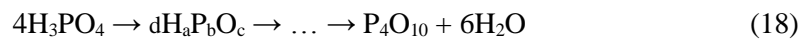


Figura 32: Exemplos de amostras mal recristalizadas.

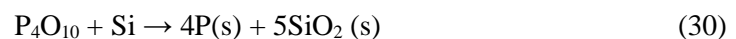
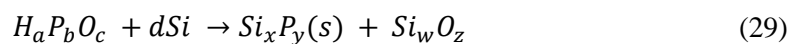
As diferentes cores que se observam em torno da ZF correspondem a diferentes espessuras do  $\text{SiO}_2$  formado naquelas regiões das amostras.

### 2.3. Transformações sofridas pelo ácido fosfórico durante a recristalização

A água presente na amostra evapora-se à medida que o interior do forno aquece. Desta forma, na superfície da mesma passa a estar apenas  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o qual sofre desidratação e dá origem a uma mistura de diferentes compostos (equação 28), durante a subida da temperatura do forno. Estes, por sua vez, continuam a desidratar-se até que na amostra fica a restar apenas um componente químico, o óxido de fósforo ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).



Os átomos de fósforo e oxigénio derivados destes compostos reagem com o silício, difundindo-se na superfície e ao longo da amostra, até serem incorporados na sua estrutura cristalina (equação 29). Por sua vez, a equação (30) descreve a incorporação de fósforo para temperaturas próximas da temperatura de fusão do silício [47].



#### 2.3.1. Mecanismos de difusão e evaporação do fósforo

Ao longo do processo de recristalização, ocorrem simultaneamente dois fenómenos: a difusão de fósforo da superfície da amostra para o seu interior e a evaporação dos compostos de fósforo da superfície da amostra para a atmosfera do forno. O processo de difusão é interrompido nas

proximidades da ZF, onde a partir de uma determinada temperatura o fósforo se evapora na forma de óxido de fósforo. O tempo de difusão corresponde ao tempo compreendido entre o instante em que a difusão começa a ser significativa e o instante em que já se evaporou todo o óxido.

As correntes de convecção do forno transportam o  $P_4O_{10}$  preferencialmente no sentido ascendente, embora a sua deslocação no sentido descendente também possa ocorrer em algumas zonas. Desta forma, existe a possibilidade de o  $P_4O_{10}$  se depositar novamente na superfície da amostra, em vez de ser removido da atmosfera do forno pelo fluxo de Ar. Caso a nova deposição do  $P_4O_{10}$  gasoso ocorra no silício sólido, uma parte dele é incorporada e repete-se o mecanismo de evaporação-transporte-deposição (ETD) com a restante fração. Este mecanismo é responsável por uma parte considerável da incorporação de fósforo na amostra. Se o  $P_4O_{10}$  gasoso se depositar diretamente na ZF, considera-se que o fósforo é totalmente misturado no silício líquido.

Por outro lado, durante a fusão do silício na ZF ocorre ainda o fenómeno de segregação do fósforo, já enunciado no Capítulo 1, que determina a maneira como o dopante é distribuído ao longo da amostra (Figura 20). Desta forma, numa recristalização efetuada no sentido de cima para baixo, o dopante incorporado no silício líquido é arrastado na ZF até à extremidade inferior da amostra, onde o processo termina.

A fração de fósforo incorporada ao longo do comprimento da amostra sofre variações importantes e depende bastante das condições experimentais. De facto, existem parâmetros, como o o fluxo de Ar usado, assim como o sentido e a velocidade da recristalização, que exercem influência na distribuição do dopante.

O aumento do fluxo de Ar utilizado acelera o processo de renovação da atmosfera interior do forno e, conseqüentemente, a remoção dos compostos gasosos de fósforo, reduzindo o contributo do efeito de transporte e re-deposição do fósforo na amostra. Portanto, estabeleceram-se fluxos de Ar que não fossem demasiado elevados para reduzirem a eficiência de incorporação de dopante pelo mecanismo ETD e evitassem gastos desnecessários de Ar. Também não se usaram fluxos demasiado baixos tal que não permitissem fazer uma devida renovação da atmosfera do forno pela extração de óxidos gasosos.

Relativamente ao sentido da recristalização, de acordo com estudos efetuados anteriormente [37], sabe-se que nas recristalizações que são feitas de cima para baixo os perfis de dopagem são mais homogêneos ao longo do comprimento da amostra, do que nas recristalizações de baixo para cima. De facto, neste tipo de recristalização verifica-se a compensação do efeito da segregação do fósforo no silício líquido, com o efeito do transporte dos óxidos de fósforo na fase gasosa no sentido ascendente. Por essa razão, e como já foi mencionado, optou-se, nesta dissertação, por efetuar as recristalizações no sentido descendente.

Quanto à velocidade da recristalização, dada a pouca linearidade das velocidades disponíveis no controlador da fonte de alimentação do motor passo a passo, optou-se por um valor estável (6.2 mm/min), de acordo com aquilo que foi efetuado em trabalhos anteriores [8].

Em suma, os dois mecanismos fundamentais que provocam anisotropia na distribuição de fósforo são:

- processo de segregação de fósforo no silício líquido;
- mecanismo de evaporação, transporte e redeposição.

A descrição destes mecanismos encontra-se no artigo de conferência ao qual o presente trabalho deu origem [48].



### Capítulo 3 – Caracterização do método de dopagem

Após efetuar o processo de recristalização, seguiu-se a determinação da concentração de dopante incorporado em cada uma das amostras. Com essa finalidade, começou por se medir a resistividade das amostras através do método dos quatro pontos. Trata-se de uma técnica simples que permite medir a resistividade de um semiconductor, excluindo o efeito das resistências de contacto entre o semiconductor e as pontas de prova. Para tal, faz-se passar uma corrente entre as duas pontas de prova de fora e mede-se a tensão entre as duas pontas de prova de dentro (Figura 33). As pontas utilizadas são de tungsténio rígidas e a distância  $s$  entre estas é de 1 mm. As medições efetuadas usando um sistema *SP4 ProbeHead* da *Lucas Labs*, correspondem à resistividade superficial média da amostra,  $\rho_s$ . Para se obter a resistividade da amostra,  $\rho$ , é necessário multiplicar  $\rho_s$  pela respetiva espessura, como é descrito pelas seguintes equações:

$$\rho_s = F_C \frac{V}{I} \tag{31}$$

$$\rho = \rho_s \cdot \text{espessura} \tag{32}$$

Onde  $F_C$  representa um fator de correção que toma o valor de 4.5324, uma vez que se considera que a distância entre pontas corresponde a mais do dobro da espessura da amostra (espessura  $\leq s/2$ ) e é pelo menos quatro vezes inferior à distância entre as mesmas e as extremidades da amostra,  $d$ , ( $d \geq 4s$ ) [21, 49].

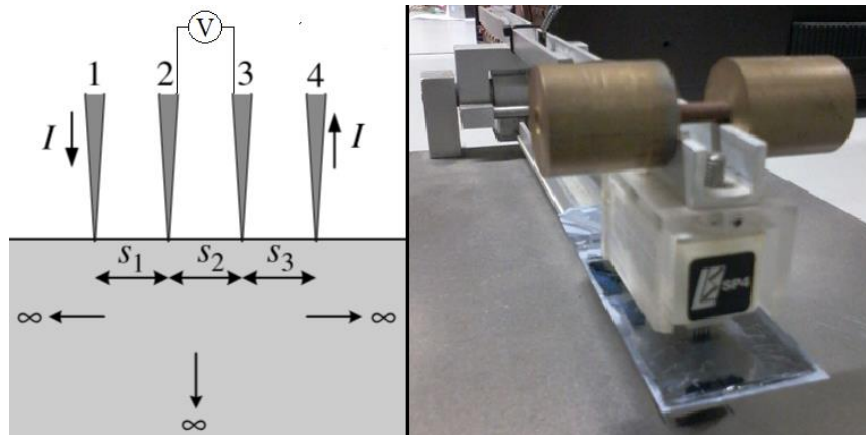


Figura 33: Sistema de medição de resistividades superficiais *SP4 ProbeHead* da *Lucas Labs*.

Foram medidos valores de resistividade ao longo do comprimento da amostra em pontos espaçados de 5 mm e posicionados no centro da amostra.

Nesses mesmos pontos foi posteriormente determinada a espessura da amostra. Para isso, foi utilizado um espessómetro (Figura 34), que consiste num sistema de dois transdutores de movimento seguros por um suporte de alumínio, e por um circuito eléctrico que procede à soma dos dois sinais eletrónicos e os amplifica. A espessura da amostra é proporcional à tensão de saída deste circuito. A precisão dos valores medidos é de 10  $\mu\text{m}$ .

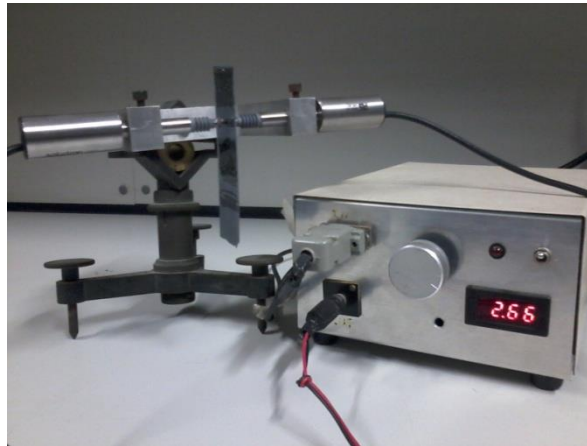


Figura 34: Espessómetro e respetivo aparelho de leitura.

Desta forma, utilizando a equação (33), consegue-se obter o valor de incorporação de dopante ao longo do comprimento das amostras, calculando  $N_D$  e assumindo que todos os átomos de fósforo incorporado são eletricamente ativos.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(N_D\mu_n + N_A\mu_p)} \quad (33)$$

A condutância do material é representada por  $\sigma$  e  $\mu_n$  e  $\mu_p$  representam a mobilidade dos eletrões e dos buracos no sólido, isto é, a facilidade com que estas se movimentam no silício [3].

As medições de resistividade superficial foram efetuadas em ambas as faces de cada amostra, o que aliado à medição dos respetivos valores de espessura permitiu (através das equações 32, 33 e 34) determinar os perfis de concentração de dopante.

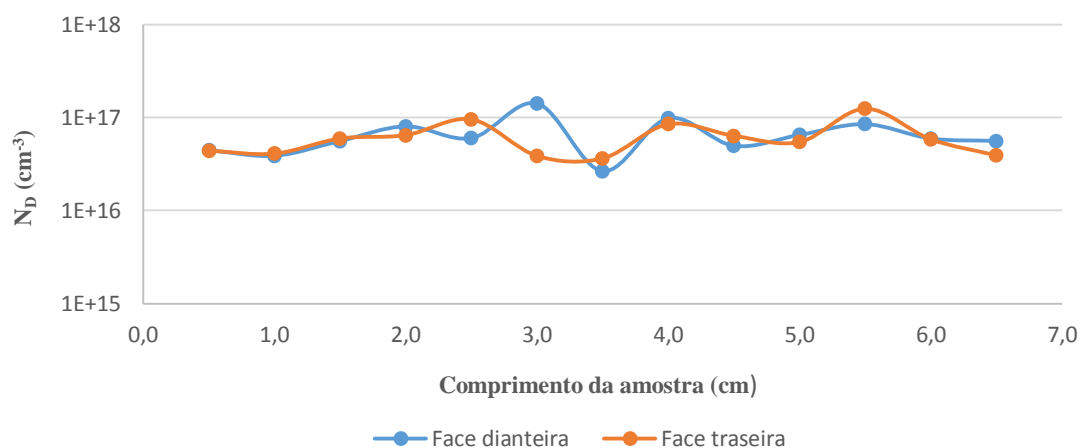


Figura 35: Perfil de concentração de fósforo numa amostra, após recristalização.

Na Figura 35, observa-se um perfil aproximadamente constante de dopante numa das amostras utilizadas (Amostra 9 na Tabela A1 dos Anexos), ao longo do seu comprimento, sendo que  $y = 0$  cm corresponde ao ponto em que se iniciou a recristalização. Verifica-se que a variação da concentração é muito semelhante nas duas faces, o que significa tratar-se de uma amostra bem recristalizada, com

grãos de igual dimensão dos dois lados (Figura 36), à exceção de um ponto na zona central. Em alguns pontos dessa zona, as variações incongruentes de concentração não representam necessariamente variações efetivas de concentração de fósforo. Possivelmente, estas variações resultam da existência de fronteiras de grão nas proximidades desses pontos. Ao efetuarem-se as medidas de resistividade próximas de fronteiras de grão, as linhas de corrente deparam-se com concentrações de impurezas muito superiores ao resto da amostra, obtendo-se valores bastante diferentes dos pontos mais próximos.

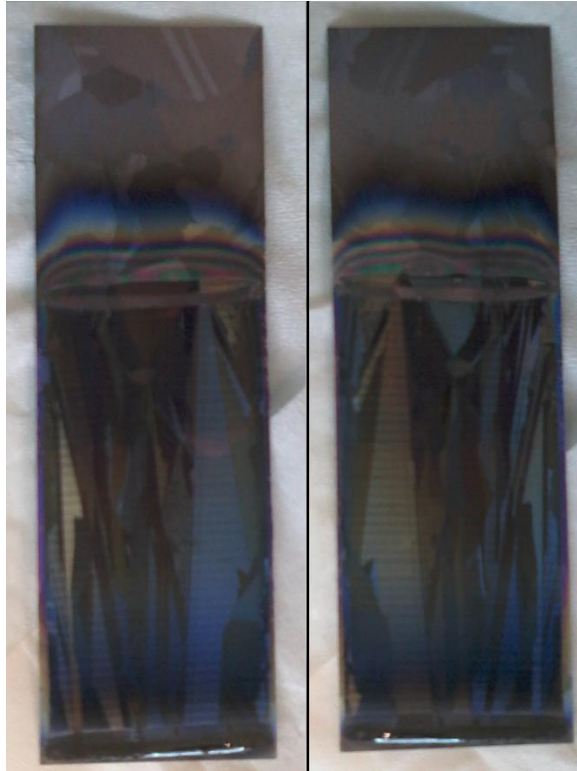


Figura 36: Amostra com grãos semelhantes na face dianteira (à esquerda) e na face traseira (à direita), após uma recristalização bem sucedida.

Numa segunda fase do trabalho, após a análise dos resultados anteriormente obtidos, foram identificadas as condições mais favoráveis à obtenção de perfis de dopante homogêneos. Utilizaram-se então amostras intrínsecas, também de silício multicristalino e de dimensões idênticas às anteriores, embora com uma espessura maior (270  $\mu\text{m}$ ) e uma resistividade elevada ( $\rho \approx 1000 \Omega\text{cm}$ ), com o intuito de se obterem concentrações de fósforo da ordem de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Escolheu-se este valor de dopagem, pois para níveis mais elevados de dopagem a recombinação aumenta, prejudicando a eficiência da futura célula. Por outro lado, para níveis mais baixos de dopagem, existem outros problemas associados, nomeadamente na resistência série da célula.

Estas amostras foram submetidas ao mesmo método de dopagem com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , desta vez com uma concentração dez vezes menor,  $1.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ . Seguidamente, estas amostras passaram igualmente pelo passo de recristalização por zona fundida, descrito no Capítulo 2, e os seus níveis de dopagem foram também determinados através de medidas de resistividade.

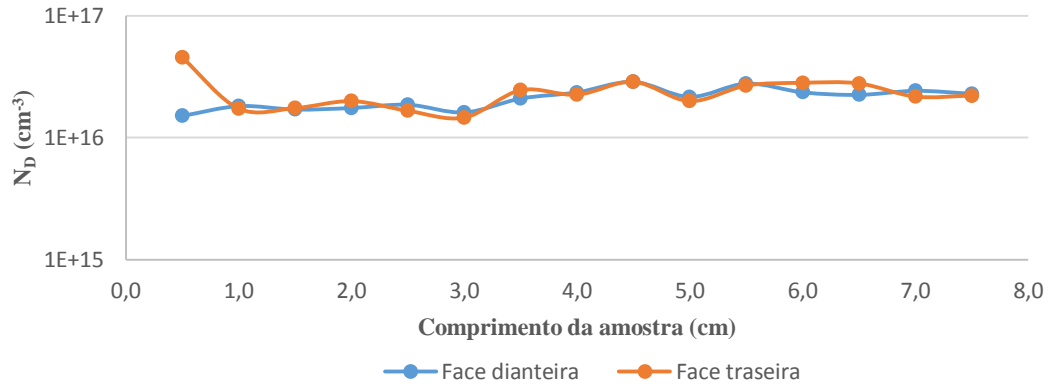


Figura 37: Perfil de concentração homogêneo de fósforo numa amostra de elevada resistividade, após recristalização.

A Figura 37 mostra a homogeneidade da dopagem obtida numa dessas amostras (Amostra 26 na Tabela A1 dos Anexos) e a concordância entre as medidas efectuadas nas duas faces, resultante do equilíbrio entre o efeito da segregação e o transporte dos compostos de fósforo gasosos pelo fluxo de Ar.

Na zona do início da recristalização, verifica-se alguma disparidade entre as concentrações de fósforo medidas nas duas superfícies da amostra, que provavelmente se deve à pouca estabilidade da ZF durante o seu aparecimento. Ao fazer-se uma subida da temperatura mais lenta nessa zona, os tempos de difusão são maiores do que nas restantes zonas da amostra. Por essa razão, a difusão é mais eficaz, contudo existe menos quantidade de óxido de fósforo gasoso evaporado de outras zonas. Estes efeitos são contrários, embora se possam compensar.

Os desvios pontuais de concentração de dopante entre as duas faces é justificado mais uma vez pela presença de fronteiras de grão, originadas pelas concentrações elevadas de ferro características das amostras de elevada resistividade.

Por sua vez, a Figura 38 exemplifica uma amostra (Amostra 25 na Tabela A1 dos Anexos), cujas superfícies apresentam níveis de concentração de dopante consideravelmente diferentes entre si. Analisando o perfil da face dianteira, constata-se que esses valores são relativamente constantes em torno daquilo que se esperaria obter. Contrariamente, as variações bruscas na concentração de fósforo na face traseira demonstram uma recristalização deficiente, possivelmente causada por eventuais sujidades na amostra, uma focagem pouco eficiente das lâmpadas ou problemas associados aos espelhos do forno.

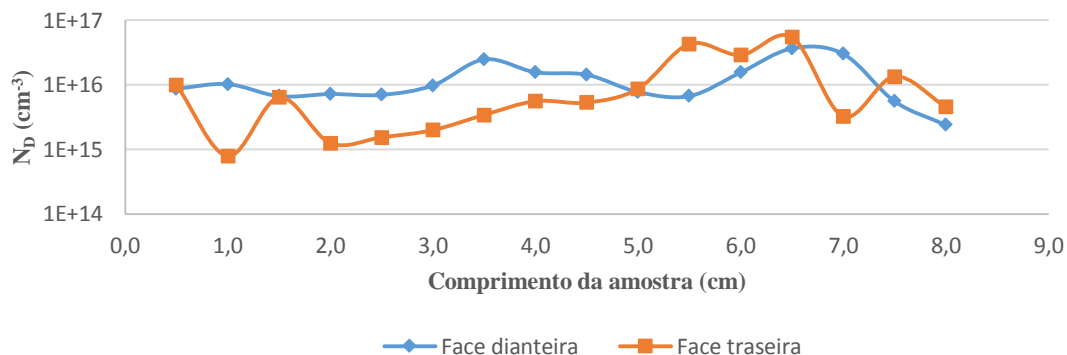


Figura 38: Perfil de concentração pouco homogêneo de fósforo numa amostra de elevada resistividade, após recristalização.

## Desenvolvimento de um processo de dopagem com ácido fosfórico para obtenção de fitas de silício tipo n

A taxa de incorporação média estimada para estas amostras é de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Na secção dos anexos, consta a tabela com os valores da resistividade média de todas as amostras dopadas.

Para além da medição da resistividade, realizaram-se ainda as medições dos tempos de vida dos portadores minoritários de três amostras. Para tal, recorreu-se a um equipamento *Semilab WT-1000*, tendo sido utilizada a técnica do decaimento de fotocondutância por reflexão de micro-ondas ( $\mu$ PCD-*Microwave Photoconductivity Decay*).

Cada amostra foi primeiro introduzida num pequeno saco de plástico transparente, cujo interior já estava previamente embebido numa solução 0.08M de iodo etanol. O objetivo foi passar a superfície da amostra, para reduzir a velocidade de recombinação das cargas nessa zona. Assim, após verificação da inexistência de bolhas no saco sobre a área ocupada pela amostra, procedeu-se à sua colocação sobre uma antena micro-ondas. Ao receber pulsos de laser de GaAs, a amostra sofre alterações na sua condutividade, devido à criação de um excesso de portadores de carga provenientes dos fótons incidentes (Figura 39).

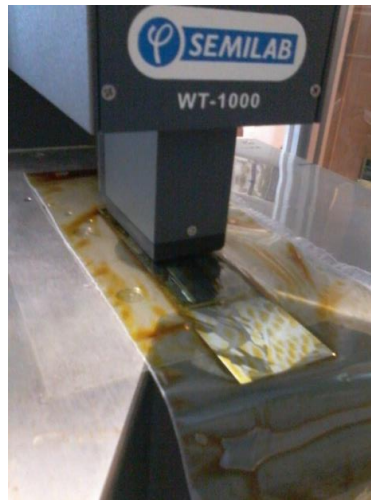


Figura 39: Medição dos tempos de vida de uma amostra recristalizada.

Simultaneamente, a amostra recebe um sinal de 10 GHz criado numa fonte de micro-ondas, que por sua vez é refletido e dirigido até um detetor onde se verifica um decaimento exponencial da fotocondutividade (Figura 40). Determinada a constante de tempo do decaimento, é então inferido o tempo de vida efetivo dos portadores, enunciado na equação (7) do Capítulo 1.

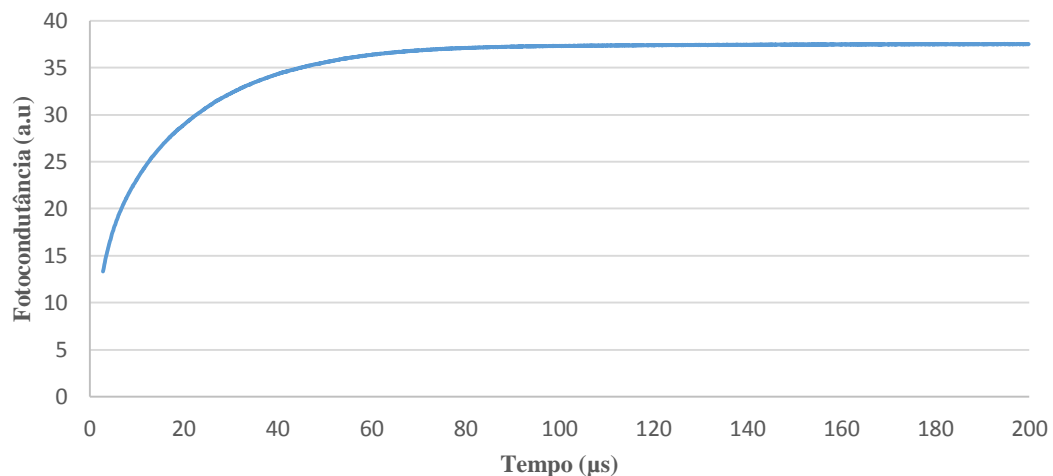


Figura 40: Decaimento da fotocondutividade do sinal micro-ondas, para um  $\tau = 19.9 \mu\text{s}$ .

Os tempos de vida medidos, nos mesmos pontos das amostras para os quais se mediu a resistividade superficial e a espessura, situaram-se num intervalo entre 8 e 22  $\mu\text{s}$ . Tratam-se de valores relativamente elevados, já expectáveis para uma fita do tipo n, que confirmam a boa qualidade da amostra e, sobretudo, a qualidade do processo efetuado.

Os tempos de vida dos portadores minoritários diminuem na presença de concentrações elevadas de um dopante, ou outras impurezas. Podem também diminuir devido a deslocações/defeitos na rede, embora tal não seja verificável experimentalmente através das medidas de resistividade. Na Figura 41, é comparado o perfil de incorporação de dopante com a variação dos tempos de vida, ao longo do comprimento de uma amostra. Como seria de esperar, verifica-se que nas zonas com concentrações mais elevadas de fósforo, os tempos de vida tendem a ser menores.

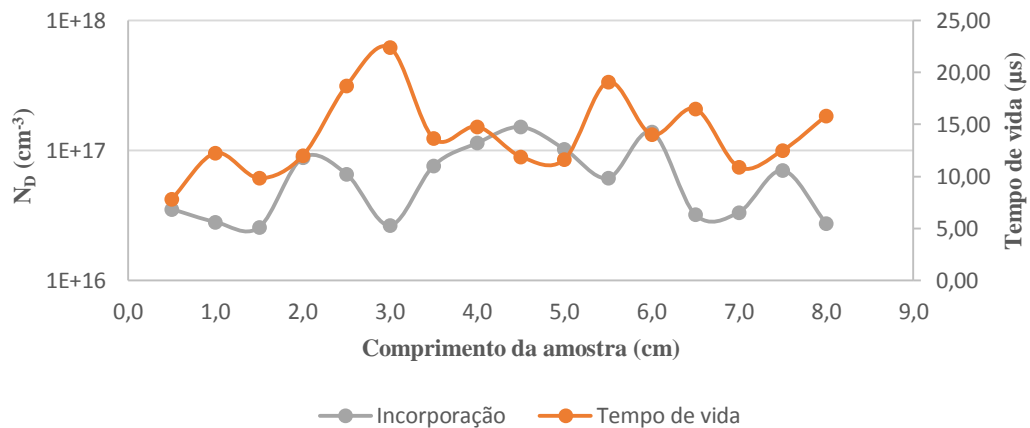


Figura 41: Perfil de concentração de dopante vs Tempo de vida dos portadores de carga minoritários, numa dada amostra.

Tendo em conta os resultados obtidos nas caracterizações efetuadas, constata-se que é possível obter amostras dopadas homogeneamente com o método de dopagem utilizado. Para tal é necessário garantir as condições de recristalização adequadas. Os níveis de concentração de dopante incorporado nas amostras estão relacionados com os tempos de vida dos portadores, que se verificaram relativamente elevados.

## Capítulo 4 – Obtenção e caracterização de células solares

Após a análise dos níveis de dopagem conseguidos em cada uma das amostras, escolheram-se aquelas cuja concentração média de fósforo se aproximava mais do valor pretendido,  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . O passo seguinte foi efetuar a definição da junção np (base n e emissor p), com vista a obter células fotovoltaicas. Desta forma, procedeu-se a uma difusão de boro, a partir de fontes sólidas, para formar a zona p.

Fizeram-se alguns cálculos prévios, considerando temperaturas de difusão de 900 °C, 950 °C e 1000 °C, e para tempos de difusão desde uma até cinco horas. O que se pretendia era obter um emissor com 500 nm de espessura. Inicialmente, concluiu-se que a melhor opção seria efetuar o processo de difusão a 950 °C durante cinco horas.

### 4.1. Procedimento

A preparação do processo de difusão começou pelo corte das amostras selecionadas em pedaços mais pequenos, usando um *laser* de corte. As dimensões pretendidas eram quadrados de dimensão  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ . Contudo, durante o corte, quando o feixe do *laser* incidiu sobre as amostras, verificou-se que todas elas se fraturaram, possivelmente devido à acumulação de algumas tensões residuais térmicas perto das extremidades das amostras. Por essa razão, foram esses pedaços obtidos com formas irregulares que se utilizaram no processo de difusão. Posteriormente, foram sujeitas a uma limpeza em CP4 e numa solução de HF 5%.

A difusão de boro foi realizada dentro da sala cinzenta do LAFS, num forno constituído por um tubo horizontal de quartzo, ao qual foi incorporada uma resistência elétrica responsável pelo aquecimento do mesmo. Conectado ao forno, existe um controlador que permite programar os parâmetros do seu funcionamento, como a temperatura interior, o tempo de difusão pretendido, além da taxa de aquecimento (Figura 42).



Figura 42: Forno de difusão.

Para evitar a contaminação da atmosfera interior com oxigénio, foi mantido um fluxo de azoto de 0.2 L/min durante os processos de difusão e garantida a estanquicidade do forno. O fluxo de azoto, controlado pelo sistema visível na Figura 43, também ajuda a transportar o dopante para dentro do forno e homogeneizar a sua atmosfera.

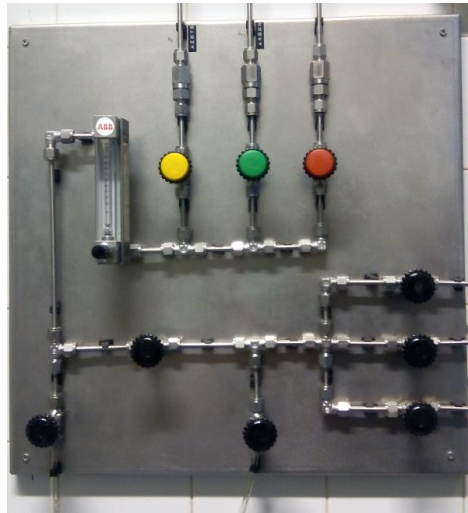


Figura 43: Sistema de renovação da atmosfera interior do forno de difusão.

Numa fase inicial, caracterizou-se o perfil de temperatura do interior do forno. Como tal, programou-se uma temperatura de pico do forno correspondente à temperatura de difusão pretendida, 950 °C. Estabeleceu-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e foi utilizado um fluxo de azoto de 0.1 L/min. Seguidamente, inseriu-se um termopar cujo comprimento cobria a quase totalidade do interior do forno e aguardou-se até o forno ter atingido a temperatura de pico. Desta forma, fizeram-se medições da temperatura interna a cada 5 cm, intervaladas de cinco minutos para garantir estabilidade no valor indicado pelo leitor do termopar. Na região central do forno, na qual já eram expectáveis temperaturas mais elevadas, registaram-se valores com espaçamentos de 1 cm, embora esperando-se apenas um minuto entre elas, pois aí o gradiente era pequeno e o valor medido rapidamente estabilizava. Assim, foi possível traçar o perfil de temperatura do forno, apresentado na Figura 44. No eixo das coordenadas,  $x = 0$  cm corresponde à entrada do forno.

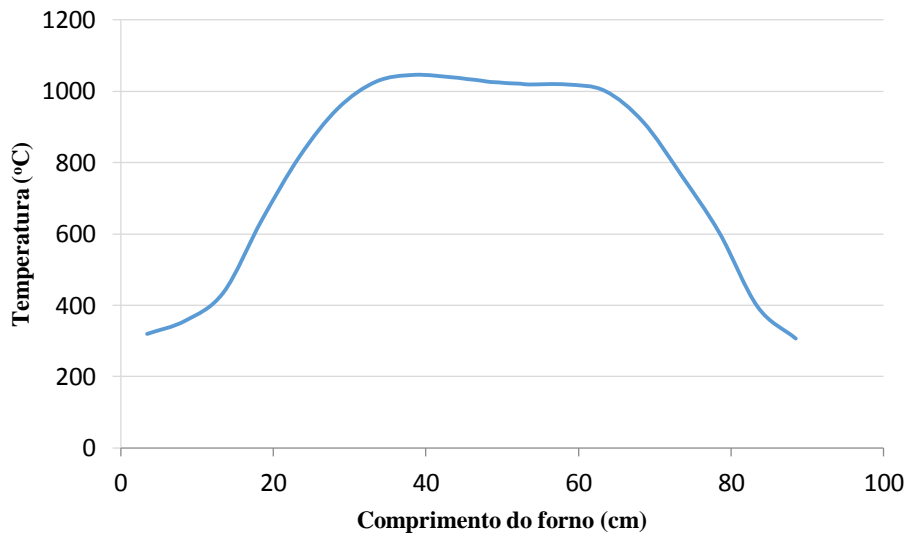


Figura 44: Perfil de temperatura do interior do forno de difusão.

Como se pode verificar, o forno de difusão atinge temperaturas um pouco superiores àquela para a qual foi programado. Pode confirmar-se que, na zona central do forno, a temperatura é mais elevada e estável, pelo que é o sítio mais indicado para se colocar as amostras.

Após esta caracterização, procedeu-se à limpeza de uma barquinha de quartzo, concebida como suporte das amostras durante o processo de difusão, em banhos de RCA 1 e RCA 2.

A composição RCA 1 consiste em H<sub>2</sub>O d.i. (água desionizada), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (água oxigenada) e NH<sub>4</sub>OH nas respetivas proporções (5:1:1). A função do RCA 1 é remover resíduos orgânicos das amostras, oxidando o silício e deixando uma fina camada de óxido na superfície. De seguida, a limpeza com RCA 2 é efetuada com o intuito de retirar quaisquer óxidos metalizados da superfície. O RCA 2 é composto por H<sub>2</sub>O d.i., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCl, também nas proporções (5:1:1). Ambas as soluções são colocadas sobre uma placa de aquecimento, até atingirem 80 °C ± 5 °C, e mantidas a essa temperatura durante a limpeza.

Posteriormente, colocou-se a barquinha no interior do forno, para libertar algumas impurezas ainda presentes no material. Este passo ocorreu à temperatura de difusão e durante uma hora. A barquinha foi introduzida no forno com o auxílio de uma vara, também de quartzo.

O processo de difusão ocorreu a partir de duas fontes sólidas de boro. Estas fontes foram primeiramente colocadas na barquinha dentro do forno e submetidas, durante uma hora, à temperatura de difusão, com a finalidade de promover à sua ativação.

Após a ativação das fontes, a barquinha foi retirada do forno para nela serem colocadas as amostras, de tal modo que cada uma delas ficasse com uma das suas faces voltada para uma das fontes de boro. Dada a configuração da barquinha, foi possível realizar, simultaneamente, a difusão de boro em quatro amostras de cada vez, tendo-se intercalado as fontes de boro com as amostras e colocado duas amostras juntas no centro. Para manter todas as amostras sob o mesmo condicionamento térmico e gasoso, colocaram-se dois pedaços circulares de silício funcionando como escudos. Estes escudos foram previamente tratados com o mesmo tratamento químico a que as amostras foram sujeitas (Figura 45).

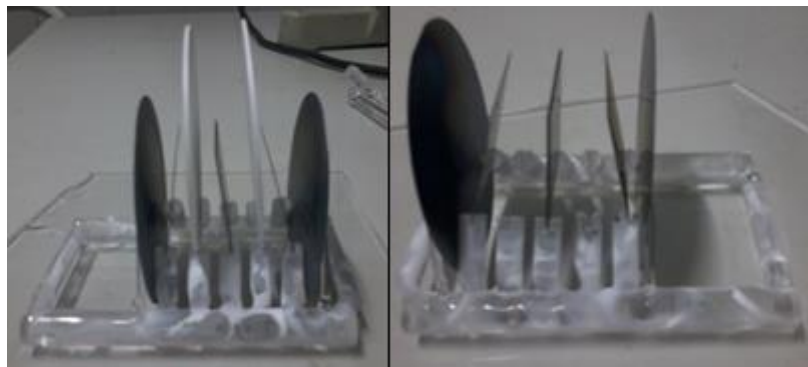


Figura 45: Primeira barquinha de difusão utilizada (com e sem fontes de boro).

A barquinha foi, então, novamente levada até ao interior do forno e iniciou-se o primeiro passo da difusão, durante cinco horas. Este passo pressupõe que as fontes de dopante são infinitas, sendo que o perfil de concentração de dopante deve obedecer à equação (12). No final, deixou-se arrefecer lentamente o forno, antes de se retirar a barquinha, remover as fontes de boro e colocá-la de novo no interior do forno apenas com as amostras. Procedeu-se, então, ao segundo passo da difusão, correspondente à fonte de dopante finita (equação (13)), durante outras cinco horas. A temperatura à qual decorreram ambos os passos da difusão foi de 950 °C.

É deste modo que a incorporação de uma quantidade elevada de dopante de sinal contrário numa das superfícies das amostras permite a formação das junções np. As amostras após a difusão apresentam diversas cores nas suas superfícies, correspondentes às diferentes espessuras de óxidos formados (Figura 46).

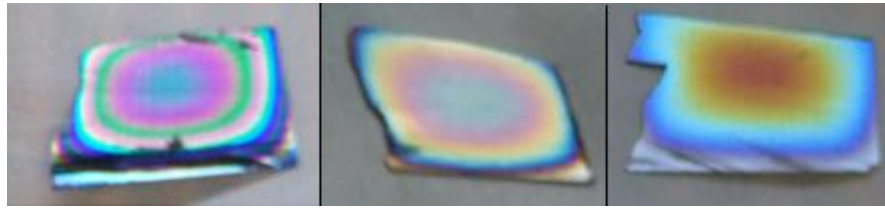


Figura 46: Exemplos de amostras após difusão com boro.

Efetuar-se três processos de difusão nas condições descritas anteriormente. De seguida, recorreu-se de novo ao método dos quatro pontos, apresentado no Capítulo 3, para efetuar medidas da resistividade superficial dessas amostras. Induziram-se correntes muito baixas no sistema, na ordem dos 0.1 mA, para que as linhas de corrente apenas se espalhem pelo emissor de boro, ao contrário das medidas de resistividade volúmica feitas após a dopagem das amostras com ácido fosfórico, em que se pretendia que a corrente se espalhasse em profundidade nas amostras.

Contudo, verificou-se que, em ambas as faces de qualquer uma delas, as resistividades superficiais medidas eram praticamente iguais. Esta situação não deveria ocorrer, uma vez que as faces expostas às fontes sólidas de boro deveriam apresentar uma resistividade superficial maior.

Mais tarde, devido às fraturas verificadas nas fitas durante o corte com *laser* nos ensaios anteriores, surgiu a necessidade de mudar a ordem dos processos. Como tal, optou-se por efetuar o corte de outras fitas de silício tipo n apenas após o processo de difusão. Esta opção teve como vantagens: a prevenção de fraturas nas fitas antes da difusão, uma vez que as temperaturas elevadas do processo reduzem as tensões térmicas acumuladas; a obtenção de amostras pequenas com formatos mais regulares e aproximados ao padrão 2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup>; a obtenção de um maior número de amostras numa só difusão, dada a configuração da nova barquinha de quartzo que se utilizou (Figura 47).

Desta forma, foram colocadas duas fitas inteiras em posição horizontal, uma seguida da outra, sobre uma base de silício retangular apoiada na barquinha. Desta vez, foram utilizadas três fontes de boro, repetindo o procedimento prévio de ativação das fontes. Para evitar o contacto direto das fontes com as fitas, colocaram-se entre elas duas pequenas varas de quartzo.



Figura 47: Segunda barquinha de difusão utilizada.

Para esta configuração experimentaram-se três difusões com apenas um passo (concentração infinita de dopante à superfície), com duração de duas horas a 950°C. Nas medições da resistividade superficial efetuadas posteriormente, já se obtiveram valores superiores nas faces expostas às fontes de boro, relativamente às faces traseiras.

Procedeu-se em seguida à definição da mesa, que consistiu em pintar a face difundida de cada amostra com um verniz fotossensível positivo (AZ 1514 H). Depois de seco o verniz, as amostras foram mergulhadas num banho de CP4, até se verificar uma mudança na sua cor. Este procedimento serviu para polir a amostra, ou seja, remover cerca de 30 µm de toda a superfície que não foi coberta pelo verniz. Este processo permitiu definir o emissor da célula, isto é, fazer a separação entre a zona n e a zona p. Finalmente, removeu-se o verniz num banho de acetona, seguido ainda de um banho numa solução de HF 5% (Figura 48).

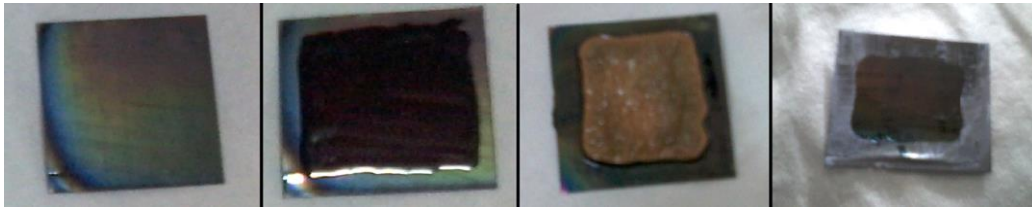


Figura 48: Sequência da definição da mesa.

Para retirar o óxido responsável pelas manchas coloridas, observáveis nas superfícies das amostras em estudo, mergulharam-se as mesmas em banhos de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e, depois de passadas em água ultrapura, em HF (5%) durante breves minutos. Repetiram-se estes passos, porém não se verificou qualquer mudança na cor das superfícies das amostras. A hipótese mais provável é tratar-se de uma camada espessa de um borosilicato bastante difícil de remover. Não obstante este problema, continuou-se o processo de produção das células solares.

Com a finalidade de confirmar que as duas superfícies de cada célula tinham dopagem de sinais diferentes, procedeu-se ao ensaio da “ponta quente”. Este ensaio consiste em juntar a ponta de um multímetro, ligada ao terminal positivo, a uma ponta de ferro de soldar numa determinada região da superfície da amostra (ponta quente), enquanto a outra ponta do multímetro, ligada ao terminal negativo, se encontra numa região oposta da mesma superfície (ponta fria). Se a corrente medida pelo multímetro for positiva, o material é tipo n. Caso contrário, o material é tipo p [50].

Verificou-se, em todas as amostras, a presença de silício tipo p nas superfícies frontais e de silício tipo n nas faces traseiras, o que é indicador da existência de um emissor e de uma base.

A última etapa consistiu na formação dos contactos metálicos, a fim de se criarem células solares fotovoltaicas. Para isso, através do processo de litografia, efetuou-se a estampagem dos mesmos sobre as amostras.

Começou por se passar em cada amostra, sobre a superfície correspondente ao emissor, o mesmo verniz utilizado na definição da mesa. As amostras foram introduzidas uma a uma no *spinner*, cujo sistema de vácuo permitiu agarrá-las à base giratória. Uma vez ligado o sistema, o movimento rotatório que se imprimiu às amostras, durante cerca de vinte segundos, permitiu retirar-lhes o excesso de verniz, passando a restar uma camada mais fina e homogénea na superfície (Figura 49).



Figura 49: Extração do excesso de verniz no *spinner*.

De seguida, as amostras foram colocadas sobre uma chapa aquecida a  $100^\circ\text{C}$  durante cinquenta segundos, para secar o verniz (Figura 50).



Figura 50: Secagem do verniz na chapa quente.

Posteriormente, colocou-se uma máscara sobre o emissor de cada uma delas, feita em folha de alumínio. O formato da máscara é o dos contactos metálicos que se pretendem depositar, dedos e busbar, cuja função é recolher os portadores de carga da fotocorrente produzida pela célula. Foram expostas a radiação ultravioleta, durante dois minutos, sob uma lâmpada com intensidade luminosa de 16 500 lx, medição feita com um luxímetro (Figura 51).



Figura 51: Luxímetro.

Para garantir a maior nitidez possível do desenho dos contactos, foi utilizado um sistema de vácuo que permitiu "colar" a máscara à amostra (Figura 52). Já fora do alcance da lâmpada, as amostras foram mantidas no escuro, dada a natureza do verniz. Foram mergulhadas, seguidamente, numa solução reveladora AZ 351 Developer type B, durante poucos segundos. Depois de passadas por água ultrapura, pôde observar-se que apenas a parte protegida pela máscara de alumínio ficou gravada nas superfícies das amostras. Desta forma, resultou o desenho dos contactos, que é desenhado na parte onde não existe verniz. Nas amostras em que a máscara não conseguiu cobrir a sua área na totalidade, pintaram-se também os rebordos com uma camada fina de verniz, para que o desenho dos seus contactos fosse a única zona a descoberto.

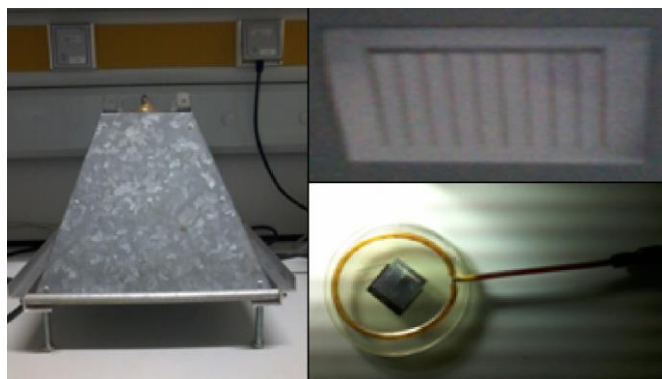


Figura 52: Lâmpada UV, máscara e sistema de vácuo.

Seguidamente, foi necessário definir os contactos, através da deposição de metais por vapor, seguido do seu cozimento. Para isso, foi utilizada uma evaporadora *Balzers*.

Inicialmente, prenderam-se as amostras em discos metálicos com fita-cola resistente a altas temperaturas. Estes discos, por sua vez, foram encaixados no porta-amostras da evaporadora, dispondo-se as faces frontais das amostras voltadas para baixo de maneira a ficarem expostas aos cadinhos que contêm os metais a evaporar (Figura 53).



Figura 53: Porta-amostras da evaporadora.

Este porta-amostras e os cadinhos encontram-se no interior de uma campânula de vácuo (à direita, na Figura 54). Existe também um canhão que liberta um feixe de eletrões, que são mais facilmente transportados quanto mais baixa for a pressão. Esse feixe é controlado por um conjunto de bobinas que permite ajustar o seu foco para os cadinhos. O processo de evaporação começa, então, ao estabelecer-se o vácuo no interior da campânula, após fechá-la. A câmpanula dispõe de uma janela que permite visualizar o posicionamento das peças e o estado físico dos metais em uso. As operações de comando da evaporadora são efetuadas através de um sistema de monitorização e controlo (à esquerda e no centro, na Figura 54).

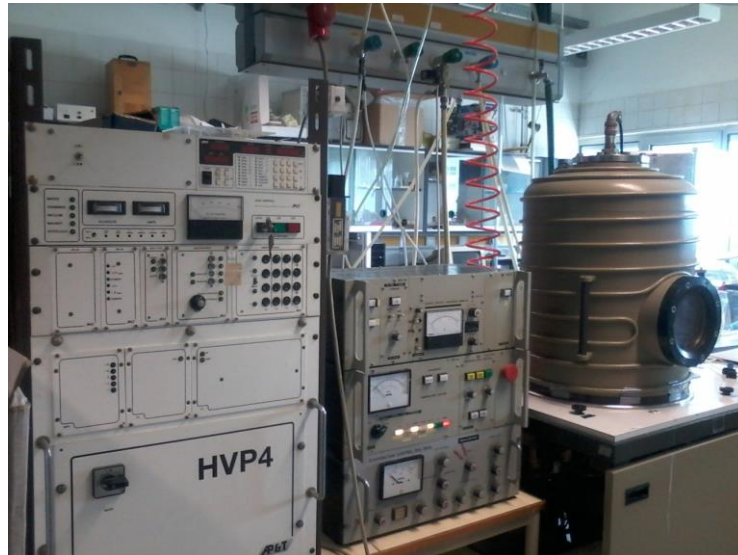


Figura 54: Evaporadora *Balzers* e respetivo sistema de controlo e manutenção.

Uma vez que se pretendem fazer células tipo n, efetuou-se a evaporação de alumínio para se obterem os contactos frontais. A utilização de alumínio deve-se ao facto de o deste elemento ser particularmente adequado para se fazer o contacto de emissores de boro (i.e. zonas p+). Escolheu-se depositar uma espessura de 500 nm, a uma taxa de deposição situada entre 0.1 e 0.2 nm/s. Ao longo do processo de evaporação e deposição do alumínio nas amostras, foi possível observar a fusão do metal dentro do cadinho, através de um espelho refletor interior.

Depois de terminada a evaporação e arrefecimento da evaporadora, retiraram-se as amostras, cujas superfícies se verificaram completamente revestidas por alumínio (Figura 55).

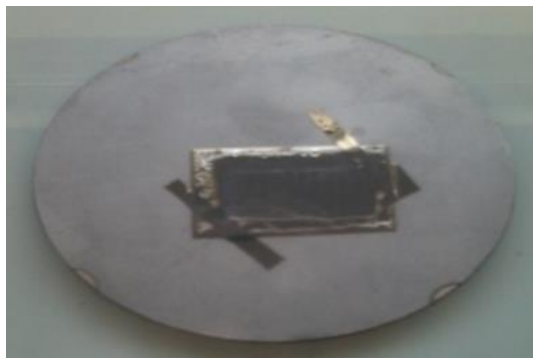


Figura 55: Amostra após evaporação e deposição de alumínio na sua superfície.

De seguida, colocaram-se as amostras num banho de verniz para retirar o alumínio das zonas não correspondentes aos contactos. No entanto, constatou-se que algum do alumínio que deveria permanecer também se descolou das superfícies das amostras. Dado que os dedos e a busbar não podem ficar incompletos, pois isso inibiria a passagem da corrente, repetiu-se todo o processo desde a litografia, começando por se retirar os resíduos de alumínio das amostras, com recurso a acetona e aos ultra-sons. Contudo, após o mesmo ter voltado a acontecer, concluiu-se que esse procedimento não era viável. As causas mais prováveis relacionam-se com o facto de os dedos serem muito estreitos (100  $\mu\text{m}$ ) e existirem óxidos bastante espessos nas superfícies das amostras que não permitem um bom contacto entre o alumínio e o emissor, óxidos esses que não foram possíveis de eliminar, mesmo depois de banhos químicos com HF 5%.

A alternativa que se encontrou foi colocar uma máscara  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  por cima de cada amostra, sustentada por um íman colocado do outro lado da amostra (Figura 56). Esta técnica proporciona melhores resultados e é mais rápida, pois dispensa o processo de litografia, embora represente um

decréscimo na eficiência das células. Esse decréscimo deve-se à maior largura dos dedos destas máscaras, o que implica uma menor área útil no emissor da célula na qual pode ocorrer o efeito fotovoltaico.

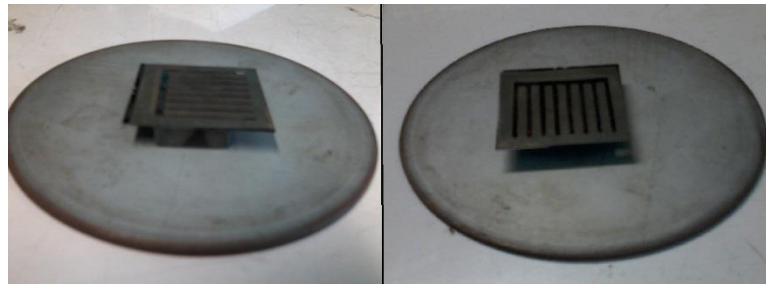


Figura 56: Segunda máscara para evaporação de alumínio nos contactos.

Terminada a evaporação do alumínio, nas mesmas condições das experiências anteriores, e após retirar as amostras, removeu-se o alumínio presente nos rebordos com verniz (no caso das amostras em que a máscara não tinha tamanho suficiente para cobrir toda a área).

Posteriormente, formaram-se os contactos traseiros. Para tal, colaram-se as amostras de novo nos discos, com a fita cola resistente a temperaturas elevadas, desta vez deixando as faces inferiores expostas. Com o vácuo já estabelecido dentro da campânula, efetuou-se a deposição de três metais diferentes, pela seguinte ordem: titânio (200 nm), paládio (200 nm) e prata (500 nm). Cada um deles desempenha uma função diferente na formação do contacto traseiro. Embora a prata tenha uma boa condutividade elétrica, não adere bem ao silício tipo n. Deste modo, surge a necessidade de se colocar titânio para facilitar o contacto ohmico com o silício. No entanto, a união do titânio com a prata promove a sua corrosão, formando-se óxidos que levam ao aumento da  $R_s$ . Para colmatar esse efeito, introduz-se uma camada fina de paládio entre ambos, com a finalidade de passivar eletroquimicamente o titânio [21].

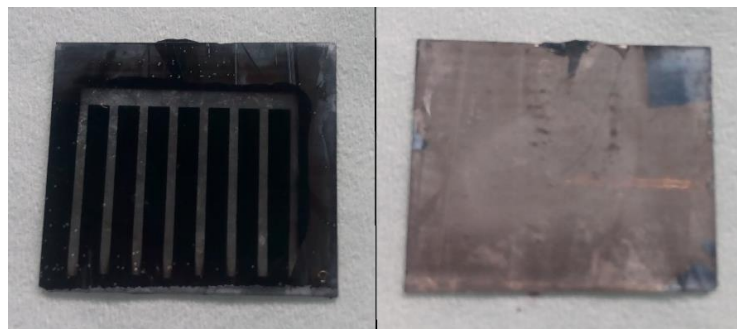


Figura 57: Contactos frontais e traseiros de uma célula.

Por último, depois de depositados os contactos metálicos (Figura 57), procedeu-se ao seu cozimento. As amostras, nove no total, foram de novo introduzidas no forno no qual se efetuaram os processos de difusão, suportadas por uma bolacha de silício, a 450 °C durante vinte minutos.

## 4.2. Caracterização das células

Uma vez obtidas as células solares, procedeu-se à sua caracterização. Deste modo, mediram-se experimentalmente as curvas I-V e a resposta espectral das células.

Para efetuar a medida I-V no escuro, fixou-se cada célula numa base, através de um sistema de vácuo, com duas pontas de prova colocadas em cima de zonas opostas dos contactos metálicos.

Cobriu-se a célula com um manto para se poder retirar valores de tensão e corrente no escuro. Controlando manualmente um sistema de medida de tensões e correntes, retiraram-se vários valores dessas duas grandezas para uma determinada célula.

Posteriormente, para efetuar a medida I-V iluminada, retirou-se o manto e através do sistema *VeraSol* ligou-se uma fonte luminosa, que simula a radiação solar padrão ( $0.1 \text{ W/cm}^2$ ) sobre a célula (Figura 58). Repetiu-se o passo de recolha de dados.

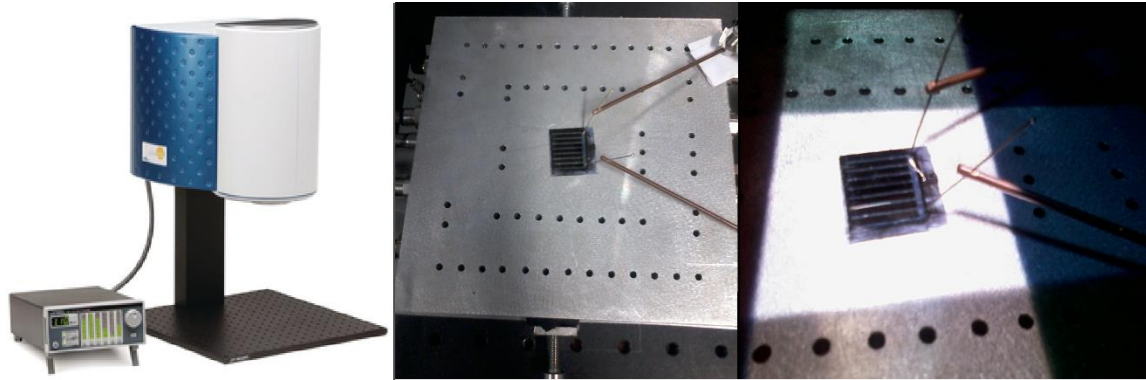


Figura 58: Controlador manual e simulador solar do sistema *VeraSol*, através do qual se efetuam medidas de correntes e tensão numa célula.

Desta forma, após o tratamento dos dados recolhidos, determinaram-se as respetivas curvas I-V, no escuro e iluminadas. A Figura 59 mostra a melhor curva I-V no escuro obtida, em densidades de corrente, entre todas as células caracterizadas ( $A_{\text{célula}} = 2.4 \text{ cm}^2$ ).

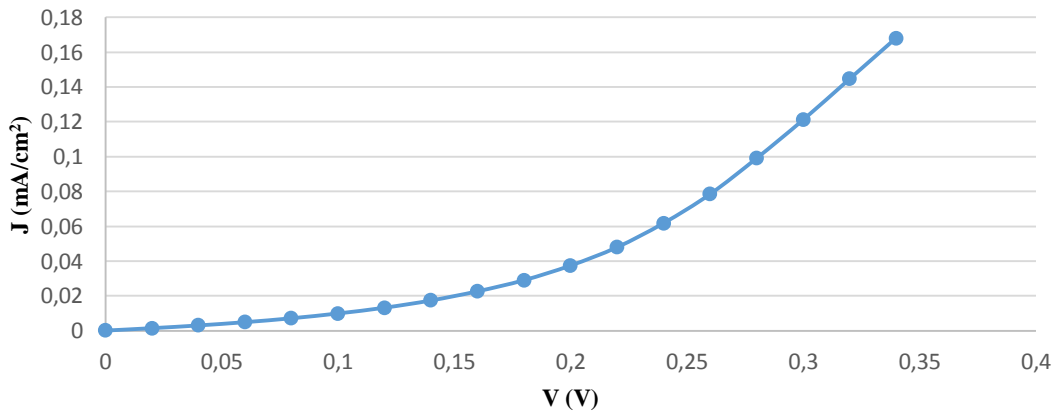


Figura 59: Curva I-V no escuro de uma das células solares caracterizadas.

Partindo da equação (17) e sabendo que sem iluminação se tem  $J_L=0$ , aplica-se a função logaritmo aos dois membros da equação, determinando-se  $J_0$  (Figura 60).

$$\ln J = - \ln J_0 + \frac{qV}{\beta kT} \quad (34)$$

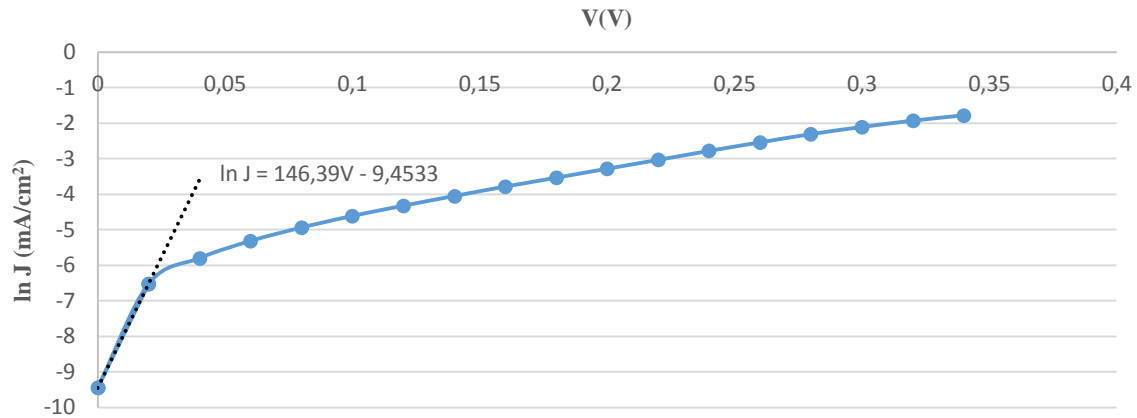


Figura 60: Curva I-V no escuro na escala logarítmica para determinação de  $J_0$ .

Uma vez que perto de  $V=0$  se verifica  $\ln(J) \approx \ln(J_0)$ , fez-se uma regressão linear nessa zona do gráfico para se obter o valor da ordenada na origem,  $\ln(J_0)$ . Deste modo, chegou-se a um valor de  $J_0 = 0,08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Trata-se de um valor elevado, indicador da existência de elevados níveis de recombinação na célula.

Seguidamente, obteve-se a curva I-V iluminada da mesma célula, através do sistema *Suns Voc*, que não considera o efeito da resistência série. Tal se deve ao facto de não ser induzida nenhuma corrente na célula. Este sistema dispõe de uma lâmpada que emite um lampejo de luz sobre uma célula disposta na base do aparelho, estabelecendo-se o contacto com a célula através de uma ponta de prova sobre os seus contactos. Trata-se de um processo simples e rápido, uma vez que calcula de imediato a curva I-V e os respetivos parâmetros, à exceção de  $I_{SC}$  (Figura 61).



Figura 61: Sistema de determinação de curvas I-V, *Suns Voc*.

Na Figura 62 comparam-se as duas curvas I-V, em densidades de corrente, obtidas com os sistemas mencionados.

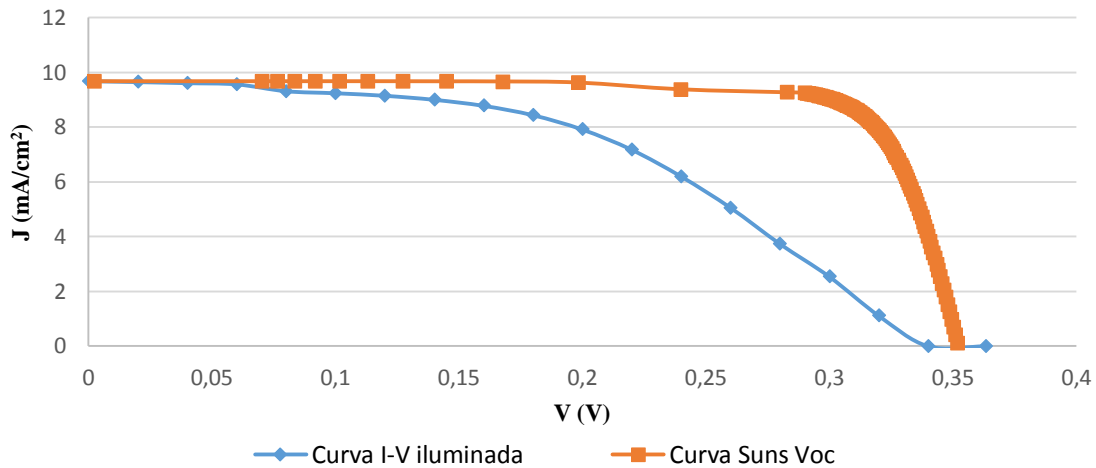


Figura 62: Curvas I-V de uma célula solar fotovoltaica caracterizada por dois sistemas distintos.

A curva obtida com o sistema *VeraSol* representa a curva I-V iluminada, de onde se constata que a resistência série na célula é bastante significativa. Por sua vez, nota-se também que na curva I-V iluminada a resistência paralela medida é menor que na curva do *Suns Voc*. Esta diferença deve-se à má qualidade da célula, o que faz com que o sistema de medida *Suns Voc* não se consiga ajustar a uma curva com tantos problemas.

Devido a uma anomalia no sistema de medida *VeraSol*, verificou-se que os valores de corrente, para uma dada tensão, diminuam ao longo do tempo. Como tal, o  $V_{OC}$  foi registado em primeiro lugar, para que se obtivesse o valor verdadeiro, o que explica o final atípico da curva. Verifica-se também que o  $V_{OC}$  é aproximadamente igual ao medido pelo sistema *Suns Voc*. Neste último, foi introduzido previamente o valor de  $J_{SC}$  para que este determinasse a respetiva curva, uma vez que não existe passagem de corrente entre os terminais da célula.

A Tabela 2 reúne os parâmetros calculados a partir das curvas anteriores.

Tabela 2: Parâmetros retirados das curvas I-V obtidas pelos sistemas *VeraSol* e *Suns Voc*.

	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	$J_{MP}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{MP}$ (V)	FF	Eficiência (%)	$R_S$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_P$ (Ωcm <sup>2</sup> )
<b>I-V iluminada</b>	9.68	0.36	7.91	0.20	0.45	1.58	8.82	285.71
<b>Suns Voc</b>	9.68	0.35	9.01	0.30	0.80	2.71	2.89	1167.80

Os valores de  $R_S$  obtidos são bastante elevados, e os valores de  $R_P$  muito baixos, o que evidencia a má qualidade da célula. Em comparação com os resultados obtidos com o sistema *Suns Voc*, que excluem o efeito da resistência série e se aproximam mais da idealidade, conclui-se que os valores de resistências encontrados limitam bastante o FF e reduzem a eficiência da célula. Uma possível justificação para o valor da  $R_S$  assenta na fraca adesão dos contactos frontais e traseiros à célula, o que pressupõe um mau contacto óhmico entre os metais e a base e o emissor da célula. No caso da  $R_P$ , o seu valor reduzido deve-se a eventuais curto-circuitos entre a base e o emissor da célula, resultantes de um processo de difusão de boro pouco eficaz. Também pelo facto de a célula em questão apresentar um canto partido, a separação entre a base e o emissor, feita pela definição da mesa, deixa de existir nesse local, o que contribui para aumentar os curto-circuitos entre a base e o emissor. O banho de CP4 durante o processo de definição da mesa poderá ter danificado também a camada p da célula e criado curto-circuitos entre o emissor e a base.

Posteriormente, efetuaram-se medidas de eletroluminescência para avaliar as regiões nas quais se verifica um melhor comportamento em cada célula, para nesses pontos fazer o estudo da resposta espectral. Na Figura 63 apresenta-se a eletroluminescência da célula referente às curvas anteriores. É possível verificar a luminiscência reduzida, essencialmente nas proximidades dos dedos da célula, indicativas da recombinação não radiativa dos portadores de carga. Este facto pressupõe um comprimento de difusão baixo dos portadores, na medida em que não conseguem difundir a corrente eficientemente pela área da célula. A luminiscência mais acentuada, na extremidade direita do emissor, resulta da injeção de corrente nesse local.

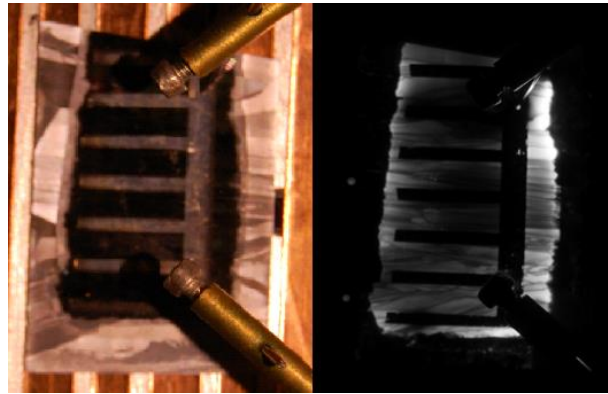


Figura 63: Eletroluminescência de uma célula solar.

Após esta análise, mediu-se por fim a resposta espectral. Utilizou-se um sistema capaz de seleccionar, através de um monocromador, os comprimentos de onda do feixe de radiação proveniente de uma lâmpada de halógeno, cuja intensidade foi mantida constante. Essa radiação é captada por duas fibras óticas, que a fazem incidir, respetivamente, sobre a célula em estudo e uma célula de referência.

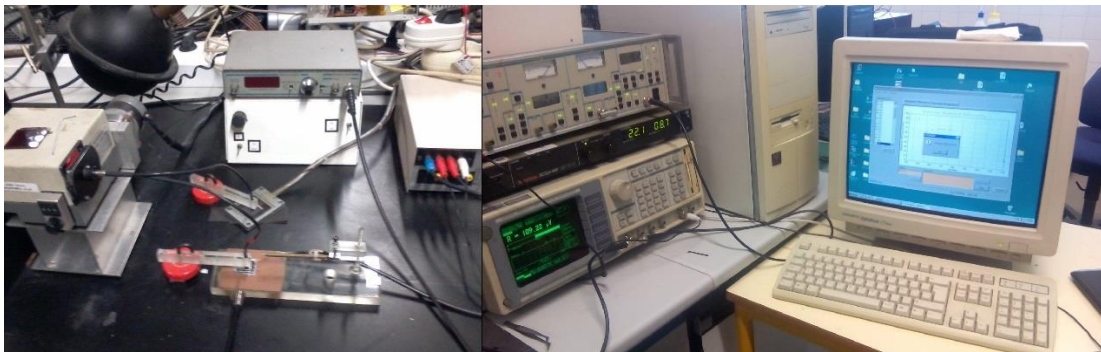


Figura 64: Sistema de medida da RE e da EQE.

Os sinais das fotocorrentes medidas, para comprimentos de onda entre 400 e 1200 nm, passam por dois amplificadores *lock-in* e são adquiridos por um programa do computador agregado (Figura 64), que calcula a resposta espectral segundo a equação (35).

$$RE(\lambda) = RE_{ref}(\lambda) \frac{a(\lambda)}{a_{ref}(\lambda)} \quad (35)$$

Em que  $a(\lambda)$   $a_{ref}(\lambda)$  são, respetivamente, a amplitude do sinal na célula estudada e na célula de referência.

Simultâneamente, foi calculada a EQE a partir da equação (22), mencionada no Capítulo 1. As curvas relativas à referida célula apresentam-se na Figura 65.

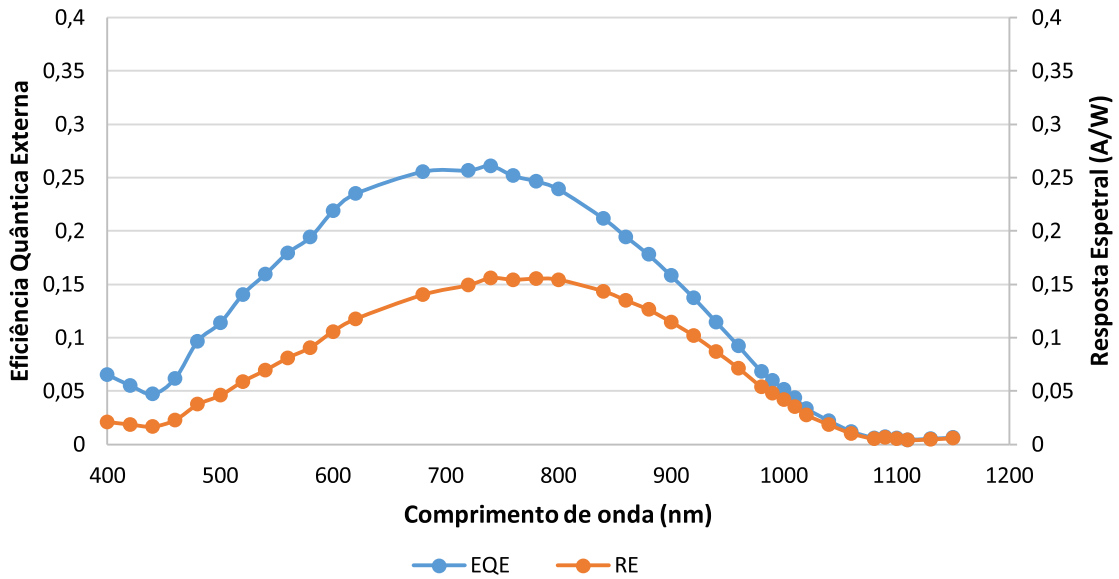


Figura 65: Curvas de RE e e EQE de uma célula solar fotovoltaica.

A curva da EQE apresenta valores baixos para todos os comprimentos de onda. Nos comprimentos de onda mais curtos esse facto é mais evidente, indicando uma elevada recombinação de superfície frontal. Tal poderá dever-se ao facto de não existir nenhuma camada passivadora na célula. O pico da curva é inferior a 30%, justificado por perdas óticas (elevados índices de reflexão, dado que a célula não possui camada anti-refletora). Para comprimentos de onda mais elevados, a EQE diminui de novo, devido à recombinação de superfície na face posterior da célula. No entanto, é evidente um decréscimo da curva muito antes de se observar esse efeito, o que é indicador de elevados níveis de recombinação no volume da célula.

Os fatores enunciados anteriormente exercem influência na curva da RE, onde se confirma que a resposta de uma célula para cada comprimento de onda da radiação incidente não é linear. Uma vez que o coeficiente de absorção de radiação,  $\alpha$ , diminui para comprimentos de onda mais elevados, o número de fótons absorvidos é menor. As cargas geradas encontram-se muito longe da zona da junção pn e o seu comprimento de difusão não é suficiente para a alcançar antes de se recombinarem.

Com vista a determinar os comprimentos de difusão dos portadores minoritários nesta célula, foi previamente calculada a EQI. Assim, começou por se medir a refletância na superfície da célula, num espectrofotómetro (Figura 66). Nas medições efetuadas, recorreu-se a um espelho de alumínio como amostra de referência e à equação (36) para a determinação da refletância:

$$R = \frac{R^{med}}{R_{ref}^{med}} R_{ref} \quad (36)$$

Onde  $R_{med}$  é a refletância medida na célula em estudo,  $R_{ref}^{med}$  é a refletância medida na amostra de referência e  $R_{ref}$  é o valor tabelado de refletância do alumínio para o respetivo comprimento de onda. Este estudo cingiu-se apenas ao intervalo de comprimentos de onda entre 700 e 1100 nm, correspondentes aos valores tabelados de refletância de alumínio de que se dispunha.



Figura 66: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600.

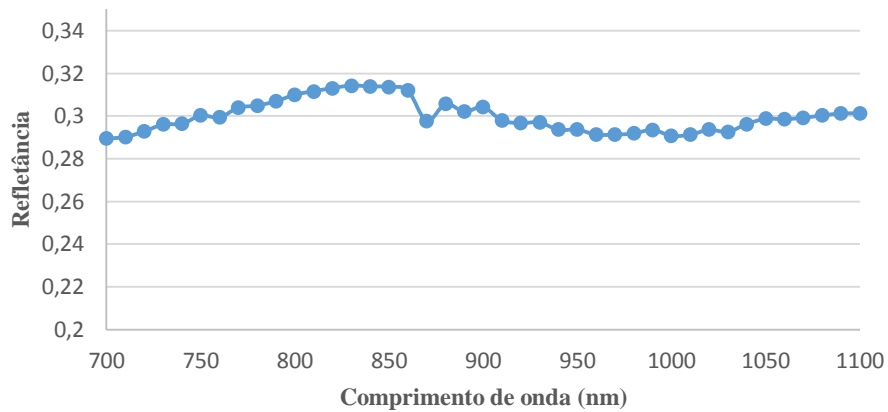


Figura 67: Refletância de uma célula solar fotovoltaica.

Da Figura 67, conclui-se que, nesta gama de comprimentos de onda, a radiação refletida pela superfície da célula é aproximadamente constante e representa cerca de 30% da radiação incidente.

Desta forma, através da equação (23), chegou-se ao comportamento da EQI da célula, observável na Figura 68. A EQI desta célula apresenta-se semelhante à EQE, para a região do espectro eletromagnético considerada, embora com valores um pouco superiores, uma vez que apenas engloba a radiação absorvida pela superfície da célula.

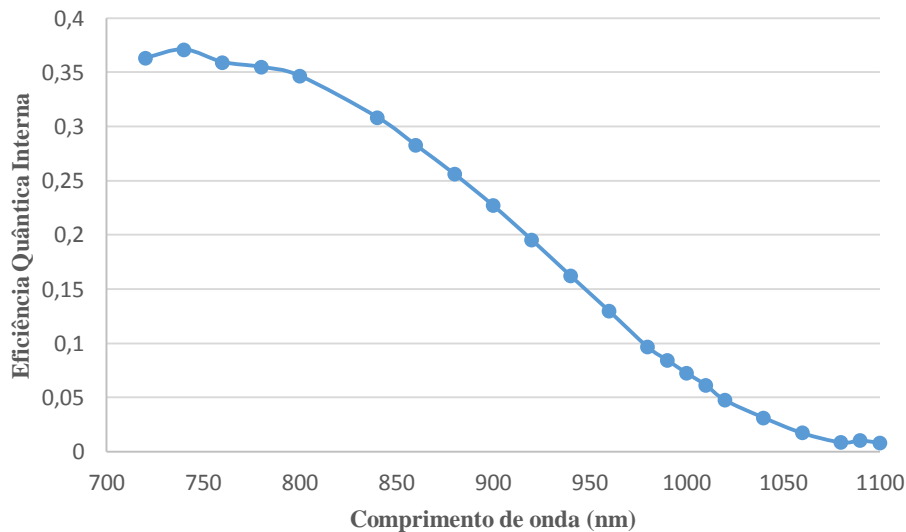


Figura 68: Curva da EQI de uma célula solar fotovoltaica.

Para a gama de comprimentos de onda entre 800 e 1000 nm, o coeficiente de absorção é descrito pela equação (37) [51].

$$\alpha(\lambda) = \left( \frac{85.9}{\lambda} - 77.9 \right)^2 \quad (37)$$

Determinou-se, deste modo, o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários através de  $EQI^{-1}$  em função do inverso de  $\alpha$  (Figura 69). Recorreu-se à seguinte expressão, aplicável a células com  $L_e$  menor que a sua espessura e fez-se uma regressão linear:

$$EQI^{-1} = 1 + \frac{1}{\alpha L_e} \quad (38)$$

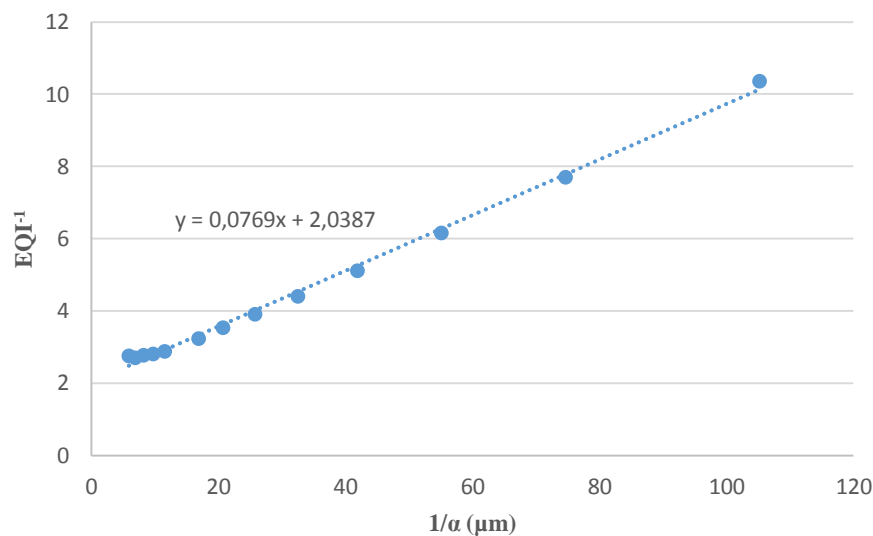


Figura 69: Gráfico de  $EQI^{-1}$  em função de  $\alpha^{-1}$  para determinação de  $L_e$ .

Determinando o inverso do declive da reta obtida chega-se, assim, ao valor de  $L_e=13\mu\text{m}$ . Este resultado baixo já era expectável, dado que o valor de  $J_0$  obtido anteriormente já indicava índices de recombinação elevados. Desta forma, a distância que os portadores de carga minoritários percorrem a célula é necessariamente pequena. Tal implica que o desempenho desta célula seja modesto.

Perante estes resultados, as causas prováveis que os justificam são as difusões efetuadas que se revelaram pouco eficazes na definição da junção np, aliadas a uma formação inadequada dos contactos das células. Esta formação inadequada está relacionada com os problemas observados no emissor, nomeadamente a camada de óxido que não foi possível remover. Este óxido dificultou a formação do contacto frontal e eleva o valor de  $R_s$  para todas as células caracterizadas. O baixo valor de  $R_p$  parece indicar a existência de defeitos na junção np. A agravante de a melhor célula se encontrar partida reforça a redução de  $R_p$ , que indica a ocorrência de curto-circuitos na célula. A corrente de saturação obtida é indicativa da existência de elevados níveis de recombinação na célula. Também o efeito do curto comprimento de difusão é visível no declínio das curvas da eficiência quântica e resposta espectral para comprimentos de onda mais elevados.

## Capítulo 5 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

O método de dopagem das amostras de silício, por pulverização de ácido fosfórico, desenvolvido neste trabalho, foi modelado para conceber fitas de silício tipo n com concentrações de dopante específicas. A recristalização por zona fundida a que se submeteram as amostras serviu para purificar os seus cristais, bem como incorporar o fósforo depositado na superfície das mesmas. Apesar de o fósforo se poder difundir no silício sólido, é na região da passagem da ZF que se mistura completamente no silício líquido. Os fatores que exercem influência sobre a forma como as impurezas se distribuem ao longo de uma amostra, durante a recristalização, são: a sua concentração inicial, que é determinante na quantidade de dopante que se incorpora no cristal; o coeficiente de segregação, que define a distribuição do dopante; o sentido da recristalização, que é responsável pela maior ou menor homogeneidade da distribuição da dopagem, resultante da compensação do efeito da segregação com o mecanismo ETD; e as dimensões da ZF e da amostra.

As resistividades das amostras medidas posteriormente revelaram que é possível obter perfis homogêneos de dopagem, partindo de condições de recristalização adequadas. Tal representa um bom indicador para o uso das fitas produzidas, como substratos de células solares fotovoltaicas. Em determinadas fitas chegaram a obter-se tempos de vida de recombinação dos portadores de carga minoritários da ordem dos 20  $\mu$ s.

Após se terem efetuado as curvas I-V das células obtidas, verificou-se que apenas uma das nove células que foram produzidas apresentava características de uma célula solar fotovoltaica. As medidas de resposta espectral e eficiência quântica também se revelaram razoáveis apenas para a célula cujos resultados se apresentaram nesta tese. Constatou-se que para esta célula, a recombinação é muito elevada, tanto na superfície frontal como traseira, o que aliado às perdas óticas (como a reflexão da radiação pela superfície frontal) resulta em poucos fotões absorvidos capazes de contribuir para a geração de corrente elétrica. A confirmar esse facto têm-se os pequenos comprimentos de difusão e a elevada corrente de saturação obtidos. As medições de eletroluminescência efetuadas na célula em causa também evidenciaram a baixa eficiência dos portadores no transporte da corrente, uma vez que se recombinam logo nas proximidades dos contactos da célula.

Perante tais resultados, conclui-se que poderão ser diversos os motivos que comprometeram a qualidade das células. Tais poderão advir de: camadas de óxido presentes nas superfícies das amostras que, mesmo após ataques químicos com HF, não se conseguiram remover; má formação da junção pn durante o processo de difusão, devido às dimensões irregulares das amostras usadas que, por não encaixarem da maneira mais correta na barquinha, se sujeitaram a exposições inadequadas às fontes sólidas de boro; a degradação do emissor da célula, aquando da definição da mesa; a má formação dos contactos, que provocam resistências óhmicas e curto-circuitos na junção pn; as dimensões demasiado grandes dos dedos e da busbar, que diminuiu a área útil das células para captação da radiação e reduziu fortemente as eficiências.

Genericamente, a questão mais importante a destacar é que os processos de definição da junção np e formação dos contactos das células não estão otimizados, uma vez que foi a primeira vez que se efetuaram células do tipo n no LAFS. De salientar ainda que o procedimento realizado para obtenção de células foi dos mais simples, uma vez que não se efetuou qualquer texturização da superfície frontal, nem passivação de ambas as superfícies. Tal ajudaria a reduzir, respetivamente, os índices de reflexão da radiação incidente e a recombinação dos portadores de carga nas duas faces, o que teria repercussões positivas na eficiência de conversão das células. Estes fatores devem ser tidos em conta em trabalhos futuros. Para além disso, no decorrer do trabalho, conseguiram-se fitas com melhores recristalizações do que aquelas que se utilizaram para fazer células, que poderão ser ainda aproveitadas para fazer uma nova série de células fotovoltaicas.

## Referências Bibliográficas

- [1] APREN, "Estudo do Impacto Macroeconómico do Setor das Energias Renováveis em Portugal," Lisboa, 2015.
- [2] APREN, "Boletim das Energias Renováveis 2015 - A eletricidade de origem renovável em Portugal."
- [3] A. Goetzberger and V. U. Hoffmann, "Photovoltaic Solar Energy Generation," New Delhi, India, Springer Series in Optical Sciences, 2005.
- [4] M. D. Archer and R. Hill, Clean Electricity form Photovoltaics, London: Imperial College Press, 2001.
- [5] R. M. Swanson, "A Vision for Crystalline Silicon Photovoltaics," *Progress in Photovoltaics*, vol. 14, no. 5, 2006.
- [6] M. D. Archer and M. A. Green, Crystalline Silicon Solar Cells, vol. Chapter 4, London: Imperial College Press, 2014.
- [7] S.W.Glunz, R.Preu and D.Biro, "Chapter 1.16: Crystalline Silicon Solar Cells - State-of-the-Art and Future Developments," in *Comprehensive Renewable Energy, Vol.1*, Freiburg, Germany, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2012.
- [8] J. A.Silva, B.Platte, J. M.Pó, J. M.Alves, M. C.Brito, A. M.Vallêra and J. M.Serra, "Sprayed Phosphoric Acid As A Dopant Source For N-type Silicon Ribbons," *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2014.
- [9] A. Goetzberger, J. Knobloch and B. Voss, Crystalline Silicon Solar Cells, England: John Wiley & Sons, 1998.
- [10] C. Honsberg and S. Bowden, "PV CDROM," [Online]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom>. [Acedido em Dezembro 2015].
- [11] Doos, "The Gemology Project," GemologyOnline.com, 28 Março 2007. [Online]. Available: [http://gemologyproject.com/wiki/images/3/3b/Semiconductor\\_bandgap.png](http://gemologyproject.com/wiki/images/3/3b/Semiconductor_bandgap.png). [Acedido em Novembro 2015].
- [12] "Fundamentals of Semiconductor Physics," [Online]. Available: [http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_02.html](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02.html). [Acedido em Dezembro 2015].
- [13] S. M.Rezende, Materiais e Dispositivos Eletrónicos, 3ª Ed., São Paulo, Brasil: Livraria da Física, 2014.
- [14] B. V. Zeghbroeck, "Principles of Semiconductor Devices - Chapter 4: p-n Junctions," 2011. [Online]. Available: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>. [Acedido em Dezembro 2015].
- [15] J. L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," Indiana, USA, John Wiley & Sons, 2003.
- [16] K. Mertens, Photovoltaics - Fundamentals, Technology and Practice, John Wiley & Sons Ltd, 2014.

- [17] F. H. Alharbi and S. Kais, "Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence," *Elsevier*, vol. 43, no. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015.
- [18] "The Quartz Corporation," 2014. [Online]. Available: <http://www.thequartzcorp.com/en/blog/2014/09/15/cell-lifetime-and-recombination-part-i/91>. [Acedido em Dezembro 2015].
- [19] S. Páscoa, "Tese de Mestrado: Oxigen and related defects in Czochralski silicon crowns," Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 2014.
- [20] I. o. Micoreletronics, "3.1 Silicon Dangling Bonds," Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, [Online]. Available: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/entner/node14.html>. [Acedido em Janeiro 2016].
- [21] J. A. Silva, "Tese de Doutoramento: Dopagem de fita de silício durante a cristalização a partir de uma zona fundida," Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 2009.
- [22] D. Bruschi, A. Moehlecke, I. Zanesco and R. Costa, "Desenvolvimento De Células Solares Em Silício Tipo N Com Emissor Formado Com Boro," *Matéria (Rio J.)* vol.16 no.3 , Rio de Janeiro , 2011.
- [23] L. Ricardo, "Tese de Mestrado: Transístores de efeito de campo de silício cristalino obtidos pelo método de pré-deposição de dopante a baixa temperatura," Universidade Nova de Lisboa, Caparica, 2014.
- [24] J. F. Shackelford, *Introduction To Materials Science For Engineers*, Ch. 5, USA: Prentice Hall; 8 edition , 2014.
- [25] A. J. Clark, "Electrical & Computer Engineering," Univeristy of Maryland - School of Engineering, 2015. [Online]. Available: <http://www.ece.umd.edu/class/enee416/ENEE416%20Diffusion.pdf>. [Acedido em Dezembro 2015].
- [26] L. d. M. D. Multimídia, "Ciência dos Materiais Multimídia," [Online]. Available: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=19&top=107>. [Acedido em Fevereiro 2016].
- [27] "Physics and Radio Eletronics," 2013-2015. [Online]. Available: <http://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/depletion-region.html>. [Acedido em Novembro 2015].
- [28] NREL, "Best Research-Cell Efficiencies," 2015. [Online]. Available: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg). [Acedido em Fevereiro 2016].
- [29] T. Solar. [Online]. Available: [http://media.corporate-ir.net/media\\_files/IROL/20/206405/Trina\\_Solar\\_2014.pdf](http://media.corporate-ir.net/media_files/IROL/20/206405/Trina_Solar_2014.pdf).
- [30] P. E. -. E. Renováveis, "Principais tipos de células fotovoltaicas constituintes de paineis solares," 2011. [Online]. Available: <http://www.portal-energia.com/principais-tipos-de-celulas-fotovoltaicas-constituientes-de-paineis-solares/>. [Acedido em Fevereiro 2016].
- [31] R. Silicon, "Glossary," [Online]. Available: <http://www.recsilicon.com/technology/glossary/>.
- [32] A. Goodrich, P. Hacke, Q. Wang, B. Sopori, R. Margolis, T. L. James and M. Woodhouse, "A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology

- improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs," *Solar Energy Materials & Solar Cells* 114, 2013.
- [33] D. Darling, "Encyclopedia of Alternative Energy," The Worlds of David Darling, [Online]. Available: [http://www.daviddarling.info/encyclopedia/S/AE\\_silicon.html](http://www.daviddarling.info/encyclopedia/S/AE_silicon.html). [Acedido em Novembro 2015].
- [34] "Chemistry Book Contents," [Online]. Available: <http://philschatz.com/chemistry-book/contents/m51160.html>. [Acedido em Novembro 2015].
- [35] R. S. Feigelson, "Handbook of Crystal Growth - Volume 1, Part A," Tokyo, Tatau Nishinaga, 2015.
- [36] J. K. Kennedy, "Continuous Zone Refining," USA, Parke Mathematical Laboratories, Inc., 1965.
- [37] J. Silva, B. Platte, M. C. Brito and J. Serra, "New doping method to obtain n-type silicon ribbons," *Journal of Crystal Growth* 428, pp. 29-34, 2015.
- [38] G. Hahn and A. Schönecker, "New Crystalline Silicon Ribbon Materials For Photovoltaics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004.
- [39] T. Kieliba, "Master Dissertation: Zone-Melting Recrystallization for Crystalline Silicon Thin-Film Solar Cells," Universitat Konstanz, Germany, 2006.
- [40] K.-H. Remmers, "Engeneering the Solar Age - Suppliers for Photovoltaics," 2012. [Online]. Available: <http://www.suppliers-pv.com/2616/>. [Acedido em Novembro 2015].
- [41] "Isotofon - the sun for the benefit of mankind," [Online]. Available: <http://www.ecobuildsupply.com/Solar%20Panels.htm>. [Acedido em Fevereiro 2016].
- [42] R. A. e. Silva, "Tese de Mestrado: Empirical Optimization and Implementation of a Boron Emitter on N-type Silicon Solar Cells Using a BBr<sub>3</sub> Liquid Source," Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 2014.
- [43] M. Frazão, "Tese de Mestrado: Eletroluminescência de células solares," Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 2016.
- [44] R. Hull, Properties of Crystalline Silicon, London, United Kingdom: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [45] J. Alves, M.C.Brito, J.M.Serra and A.M.Vallêra, "Review of Scientific Instruments," vol. 75, no. 12, 2004.
- [46] C. H. Museum, "William Gardner Pfann and Henry Theurer develop zone refining techniques for production of ultra-pure semiconductor materials.," Alcatel-Lucent, 2006-2007.
- [47] J. A. Silva, M. C. Brito, I. Costa, J. M. Alves, J. M. Serra and A. M. Vallêra, "Sprayed Boric Acid As A Dopant Source For Silicon Ribbons," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 20, 2007.
- [48] J. A. Silva, J. Pereira, I. Costa, M. Brito and J. Serra, "Progress in the Use of Phosphoric Acid as Dopant Source for Silicon Ribbons", *Proceedings 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*.

- [49] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Arizona State University: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [50] B. J. V. Zeghbroeck, "2.4.7.9 The "hot-probe" experiment," 1997. [Online]. Available: <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/hotprobe.htm>. [Acedido em Janeiro 2016].
- [51] R. Swimm and K. Dumas, *Journal of Applied Physics* 53, 7502, 1982.

## Anexos

Tabela A1: Valores médios de resistividade e de incorporação de fósforo de todas as amostras dopadas.

	Amostra	Face dianteira		Face traseira	
		Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )	$N_D$ ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	Resistividade ( $\Omega\text{cm}$ )	$N_D$ ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
Dopadas com boro	1	0.32	2.00	-	-
	2	0.41	1.48	-	-
	3	0.24	2.53	-	-
	4	0.42	1.56	-	-
	5	0.36	1.85	-	-
	6	0.19	3.71	0.21	3.46
	7	0.18	3.50	0.20	3.60
	8	1.81	0.35	-	-
	9	0.13	6.62	0.13	6.19
	10	0.18	3.86	0.19	3.50
	11	0.14	5.54	0.15	5.85
	12	0.22	4.92	0.20	6.86
	13	0.14	5.95	0.15	5.47
	14	0.54	1.08	0.59	1.10
Alta resistividade	15	0.31	3.24	-	-
	16	0.41	1.42	-	-
	17	0.42	1.51	-	-
	18	0.13	6.70	0.17	6.25
	19	0.18	4.88	0.21	3.55
	20	0.29	2.48	0.25	2.87
	21	0.16	6.44	0.21	10.46
	22	0.40	1.63	-	-
	23	0.20	4.24	0.16	6.85
	24	0.24	11.17	0.17	7.16
	25	0.61	11.91	1.45	1.20
	26	0.28	2.12	0.26	6.95
	27	0.14	6.73	0.12	8.69
	28	0.15	5.21	0.15	5.36
	29	0.22	3.39	0.18	3.88