

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Engenharia Geográfica Geofísica e Energia



Dopagem de fitas de silício durante a
cristalização a partir de uma zona fundida

José Almeida Silva

Doutoramento em Física

2009

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Engenharia Geográfica Geofísica e Energia



Dopagem de fitas de silício durante a
cristalização a partir de uma zona fundida

José Almeida Silva

Tese orientada pelo Professor Doutor António Vallêra

Doutoramento em Física

2009

Ao meu pai

Agradecimentos

Ao Professor António Vallêra por me proposto este trabalho extremamente estimulante, pela sua orientação científica e sobretudo por ter proporcionado a possibilidade de trabalhar num grupo fantástico.

Ao Miguel por me ter convidado para fazer este doutoramento, por todo o apoio que me deu durante este trabalho, e por ser um grande amigo.

Ao Jorge e ao João pela ajuda que sempre me deram quando a solicitei e por diversas conversas esclarecedoras.

Ao Ivo pelas grandes e diversas ajudas que me deu no laboratório.

Ao David pela grande ajuda com o trabalho de simulação numérica.

Aos sr Carvalho, Machado e Cunha pela disponibilidade para resolver todos os problemas que eu fui tendo.

À Deutsche Solar por ter cedido amostras de silício de elevada resistividade indispensáveis para a execução deste trabalho.

À Catarina pelo apoio que me deu e também pela ajuda na elaboração e tratamento de algumas imagens.

A todos os que me ajudaram em diversos momentos: Alexandra, António Jorge, José Braz, Franck, Joana, João Paula, Killian, Manuel, Miguel Ângelo, Pedro e Sara.

Ao meus pais e a todos os meus amigos que me apoiaram sempre que deles precisei.

Resumo

Nesta tese descreve-se o desenvolvimento de um novo método de dopagem de silício com boro, para aplicações fotovoltaicas. Este novo método de dopagem em volume baseia-se na pulverização de uma folha de silício com uma solução de ácido bórico, seguida de recristalização da folha através do método da zona fundida. Este tese demonstra a adequação deste método para a dopagem de fitas de silício que requerem um passo de recristalização por zona fundida.

No primeiro capítulo desta tese é discutido o papel a desempenhar pela energia fotovoltaica na produção de energia eléctrica a nível mundial. De modo a enquadrar este trabalho no contexto da indústria fotovoltaica actual, e em particular das tecnologias de produção de silício para aplicações fotovoltaicas, é efectuada uma revisão bibliográfica dos diferentes métodos de produção de silício para aplicação fotovoltaica, e dos diferentes métodos de dopagem de silício em volume.

No segundo capítulo descreve-se em detalhe o método de dopagem, e é efectuado o enquadramento teórico deste método. Neste capítulo são também apresentados alguns resultados preliminares.

No terceiro capítulo apresentam-se os resultados obtidos para a distribuição de boro nas amostras dopadas com o novo método de dopagem e discutem-se os mecanismos de incorporação de boro nas amostras de silício.

Para avaliar a qualidade das amostras obtidas com o novo método de dopagem fabricaram-se células solares utilizando substratos de silício dopados com este método; no quarto capítulo é descrito o processamento efectuado e são apresentados e discutidos os resultados obtidos com estas células.

Em seguida são apresentadas as conclusões deste trabalho e é perspectivado o trabalho futuro.

Apresenta-se em anexo um método de dopagem alternativo baseado na utilização de uma fonte sólida de boro.

Palavras chave: silício, dopagem, zona fundida, energia fotovoltaica.

Abstract

This thesis describes the development of a new doping method of silicon with boron, for photovoltaic applications. This new method of bulk doping is based on the spraying of a silicon sheet with a boric acid solution followed by recrystallization of the sheet using the floating zone method. This thesis proves the suitability of this method for the doping of silicon ribbons that require a floating zone crystallization step.

The first chapter of this thesis discusses the role to be played by the photovoltaic energy in electricity production at world level. In order to place this work in the context of the current photovoltaic industry, particularly in the technologies of production of silicon for photovoltaic application, we make a review of different methods of producing silicon for photovoltaic applications, and different methods of silicon bulk doping.

In the second chapter the doping method is described in detail, and the theoretical framework of this method is presented. In this chapter some preliminary results are also shown.

In the third chapter the results of the boron distribution in the samples doped with new doping method are presented and the boron incorporation mechanisms are discussed.

To assess the quality of the samples doped with the new doping method, solar cells were made using as substrates silicon wafers doped with this method; in the fourth chapter the solar cell processing is described and solar cells results are presented and discussed.

Next the conclusions of this work are presented and a view of the future work is proposed. Finally it is presented in appendix an alternative doping method based on the use of a boron solid source.

Key words: silicon, bulk doping, floating zone, photovoltaic energy.

Conteúdo

Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
Lista de símbolos	xi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Métodos de produção de silício cristalino	3
1.2.1 Métodos de produção tradicionais	3
1.2.2 Crescimento de silício em fita	7
1.3 Dopagem	15
1.3.1 Formação de uma junção pn	15
1.3.2 Dopagem ideal	16
1.3.3 Métodos de dopagem em volume	17
1.4 Âmbito deste trabalho	22
2 Descrição experimental do processo SBA	23
2.1 Introdução	23
2.2 Procedimento experimental	26
2.2.1 Processo de dopagem	26
2.2.2 Determinação da fracção de área da amostra coberta por B_2O_3	39
2.3 Recristalização	42
2.3.1 Caracterização das amostras	45

2.4	Resultados experimentais preliminares	50
2.4.1	Variação da fracção incorporada	50
2.4.2	Distribuição de boro ao longo da espessura da amostra	51
2.5	Conclusões	53
3	Modelação do processo SBA	55
3.1	Evaporação e difusão de óxido de boro	55
3.1.1	Perfil de temperatura no forno	56
3.1.2	Evaporação do óxido de boro	59
3.1.3	Difusão sólida de boro	62
3.2	Mecanismos de incorporação de boro	65
3.2.1	Simulação CFD do forno de recristalização	67
3.2.2	Mecanismo de evaporação-transporte-deposição	76
3.2.3	Efeito de arrefecimento da extremidade superior	78
3.2.4	Distribuição de incorporação de boro ao longo das amostras	79
3.3	Conclusões	89
4	Células solares em substratos SBA	93
4.1	Oxigénio intersticial	94
4.1.1	Compostos de boro oxigénio	94
4.1.2	Incorporação de oxigénio no silício	95
4.1.3	Descrição do método	96
4.2	Tempos de vida dos portadores	97
4.3	Células em substratos SBA	102
4.3.1	Processamento das células	103
4.3.2	Caracterização das células	107
4.4	Produção de células em amostras SDS	128
4.4.1	Descrição do método SDS	128
4.4.2	Células solares SDS	130
4.5	Conclusões	132
	Conclusões	136

Trabalho futuro	140
A Dopagem a partir de uma fonte sólida de boro	145

Lista de Figuras

1.1	Método de Czochralski	5
1.2	Técnica de Bridgman	5
1.3	Recristalização por zona fundida	6
1.4	Processo RGS	9
1.5	Processo CDS	9
1.6	Processo EFG	11
1.7	Processo String Ribbon	12
1.8	Processo Ez Ribbon.	13
1.9	Dopagem óptima	18
1.10	Arrefecimento normal	19
2.1	Método de dopagem por pulverização com ácido bórico.	23
2.2	Diagrama de solubilidade do sistema H_3BO_3 - B_2O_3	24
2.3	Pressão de vapor do óxido de boro	25
2.4	Sistema de pulverização.	30
2.5	Variação espacial da massa depositada na pulverização	31
2.6	Pulverização anisotrópica de uma amostra.	32
2.7	Massa de solução evaporada ao longo do tempo.	33
2.8	Sistema de pulverização móvel.	34
2.9	Velocidade do porta-amostras	36
2.10	Fotografia de amostra pulverizada	41
2.11	Forno de recristalização óptica	42
2.12	Zona fundida	44
2.13	Perfil de subida tensão utilizado.	44

2.14	Esquema da configuração do método das 4 pontos	45
2.15	Sistema de 4 pontos com ponta de prova SP4 Probe Head.	46
2.16	Sistema para medir a espessura das amostras.	48
2.17	Variação da concentração de portadores com a resistividade	49
2.18	Variação de quantidade de boro incorporada	51
2.19	Variação da resistividade ao longo da espessura	52
3.1	Perfil de temperatura no forno	56
3.2	Componentes radiativas	57
3.3	Exemplo de perfil de incorporação de boro numa amostra	66
3.4	Distribuição de temperatura na amostra	69
3.5	Distribuição de temperatura na atmosfera	71
3.6	Diagrama da parte central do forno de recristalização	72
3.7	Distribuição de temperaturas em torno da amostra.	73
3.8	Distribuição de velocidades em torno da amostra.	74
3.9	Distribuição de velocidades junto à superfície frontal da amostra	75
3.10	Perfil de incorporação de boro de amostras parcialmente pulverizadas . . .	80
3.11	Perfil de incorporação de boro de amostras parcialmente pulverizadas II . .	81
3.12	Comprimento característico de decaimento	82
3.13	Perfil de incorporação de boro para amostras Silso	84
3.14	Variação da quantidade de boro incorporada por unidade de comprimento .	85
3.15	Perfil de incorporação de boro numa amostra de elevada resistividade I . .	86
3.16	Perfis de incorporação de boro de amostras de elevada resistividade II . . .	87
3.17	Perfis de incorporação de boro de amostras de elevada resistividade III . .	87
4.1	Espectro de absorção infravermelha	98
4.2	Tempo de vida efectivo	100
4.3	Processo de definição da mesa.	105
4.4	Desenho da máscara para a formação do contacto frontal.	106
4.5	Sistema de medida da resposta espectral.	108
4.6	Respostas espectrais para os três conjuntos de células processados.	110

4.7	Reflectância de uma amostra de silício dopada pelo método SBA.	111
4.8	Rendimento quântico interno	113
4.9	Gráfico de RQI^{-1} em função de $1/\alpha$	114
4.10	Curva IV no escuro para uma amostra dopada com o método SBA.	116
4.11	Gráfico logarítmico da curva IV no escuro	117
4.12	Curva de IV de uma amostra dopada com o método SBA.	119
4.13	Valores normalizados de J_{sc} e de V_{oc}	120
4.14	Valores normalizados de FF e de η	120
4.15	Modelo de dois díodos para uma célula solar.	122
4.16	Esquema do processo SDS+SBA	128
4.17	Caracterização da célula SDS	131
A.1	Pressão de vapor do boro	147

Lista de Tabelas

2.1	Concentração máxima de iões dissolvidos para as águas tipo III e tipo I . . .	28
3.1	Tempo e temperatura de evaporação do B_2O_3 para $v= 3,6$ e 9 mm/min. . .	61
3.2	Massa de B_2O_3 que falta evaporar num ponto da amostra	62
4.1	Tempo de vida obtidos para as quatro amostras analisadas.	102
4.2	Espessuras de metais depositadas no contacto frontal.	107
4.3	Reflectâncias médias para os três conjuntos de amostras	111
4.4	Comprimento de difusão médio para os três conjuntos de células	114
4.5	Correntes de saturação para os três conjuntos de células	118
4.6	Parâmetros obtidos para os diferentes conjuntos de células analisados. . . .	123
4.7	Resistência da mesa para os três conjuntos de células	126
4.8	Resultados da caracterização da célula SDS.	131

Lista de símbolos

τ	tempo de vida dos portadores minoritários
τ_{eff}	tempo de vida efectivo dos portadores minoritários
τ_0	tempo de vida dos portadores minoritários no silício intrínseco
τ_b	tempo característico de recombinação em volume
τ_S	tempo característico de recombinação de superfície
τ_{dif}	tempo característico de difusão dos portadores
S	velocidade de recombinação de superfície
σ	condutividade da amostra
N_A	concentração de átomos aceitadores
N	concentração de átomos de boro incorporados
N_{dep}	concentração de átomos de boro depositados
N_{med}	concentração média de átomos de boro incorporados
f_{inc}	fracção de átomos de boro incorporados
k	coeficiente de segregação
k_e	coeficiente de segregação efectivo
C	concentração de dopante no sólido
C_0	concentração de dopante no líquido
C_{sup}	concentração superficial de dopante
D	difusividade do dopante no silício sólido
D_l	difusividade do dopante no silício líquido
D_0	factor de frequência
E_0	energia de activação
m_{dep}	massa de solução depositada

V_{dep}	volume de solução depositado
m_i	massa inicial da amostra
m_f	massa da amostra após pulverização
m_{evap}	massa de solução evaporada
m_{ps}	a massa da amostra depois de pulverizada e seca
m_{seco}	massa do resíduo seco
e	taxa de evaporação de solução
ζ_0	fracção da superfície da amostra coberta por resíduo seco
ζ	fracção da superfície da amostra coberta por óxido de boro
β	fracção de ácido bórico no resíduo seco
A	área da superfície da amostra coberta por óxido de boro
A_{am}	área da superfície da amostra
C_{sol}	concentração da solução de ácido bórico
ρ	resistividade
V	tensão
i	intensidade de corrente
t	espessura da amostra
q	carga do electrão
μ_e	mobilidade dos portadores minoritários (electrões)
μ_p	mobilidade dos portadores maioritários (buracos)
s	distância entre pontas de prova
d	distância ao bordo da amostra
p_v	pressão de vapor
H_{liq}	entalpia do líquido
H_{gas}	entalpia do gás
S_{liq}	entropia do líquido
S_{gas}	entropia do gás
H_{vap}	entalpia de evaporação
S_{vap}	entropia de evaporação
F_C	factor de correcção do método dos quatro pontos

V_{oc}	tensão de circuito aberto
I_L	foto-corrente gerada na célula
I_{sc}	corrente de curto-circuito
J_{oc}	densidade de corrente de curto-circuito
I_0	corrente de saturação
I_{b0}	corrente de saturação de base
I_{e0}	corrente de saturação
FF	factor de preenchimento
η	eficiência de conversão energética
d_{zf}	distância à zona fundida
SR	resposta espectral
RQE	rendimento quântico externo
RQI	rendimento quântico interno
R	reflectância
α	comprimento de absorção de radiação
λ	comprimento de onda da radiação
L_e	comprimento de difusão dos portadores minoritários (electrões)
L_{eff}	comprimento de difusão efectivo dos portadores minoritários

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O papel de energia fotovoltaica no contexto energético mundial

O consumo energético mundial tem aumentado progressivamente ao longo das últimas décadas. Nos últimos 25 anos a procura de energia mundial aumentou mais de 6% ao ano[1]. Este elevado crescimento do consumo tem-se baseado fundamentalmente no consumo de energias não renováveis: actualmente mais de 80% da energia primária consumida provém de fontes de energia fósseis[1]. As fontes de energia fósseis (petróleo, gás natural e carvão) além de terem reservas finitas, têm a importante desvantagem de ao seu consumo estar associada a emissão de elevadas quantidades de CO₂. Sabendo-se que o CO₂ constitui a maior contribuição antropogénica para o aumento efeito de estufa da atmosfera e para o aquecimento médio da temperatura terrestre[2], é cada vez mais importante limitar as suas emissões. A crescente tomada de consciência da limitação das reservas de energia fóssil e a necessidade de limitar as emissões de gases de efeito de estufa tem levado ao aumento do interesse nas energias renováveis.

Pela sua natureza as energias renováveis têm reservas virtualmente inesgotáveis e as quantidades de CO₂ emitidas por kWh de energia produzido são consideravelmente inferiores às quantidades associadas às fontes de energia fósseis[3]. A energia solar fotovoltaica é uma das formas de produção de energia eléctrica com maior potencial em todo o mundo. O seu potencial é tão elevado que poderíamos produzir toda a electricidade consumida

no mundo recorrendo apenas a esta forma de energia[4]. O potencial da energia fotovoltaica está distribuído por todo o mundo, podendo ser aproveitado em todas as regiões do planeta. Este potencial é particularmente elevado no nosso país: Portugal tem o maior número médio de horas de sol por ano da Europa continental[4]. A energia solar fotovoltaica tem ainda a vantagem de poder abastecer sistemas eléctricos isolados da rede eléctrica, podendo levar electricidade a locais remotos sem necessidade de construir uma rede eléctrica até esses locais. Outra vantagem da energia solar fotovoltaica é ser modular, permitindo uma fácil adequação da capacidade instalada às evoluções das necessidades de consumo. Em situações em que o aumento das necessidades energéticas o justifique, é possível aumentar a capacidade de produção de electricidade acrescentando painéis fotovoltaicos aos sistemas previamente existentes. Outro aspecto positivo da energia solar fotovoltaica é o facto de a sua produção ser mais elevada nas horas de maior exposição solar. Há por isso uma coincidência significativa entre horas cheias do diagrama de carga do consumo de energia eléctrica e a produção de energia solar fotovoltaica. Isto é particularmente significativo no Verão pois os períodos de maior produção coincidem com os períodos de maior procura de electricidade que ocorrem nos períodos mais quentes do dia, provocados pelo uso intensivo de aparelhos de climatização. Este facto torna a energia solar fotovoltaica particularmente útil para dar resposta a estes picos de procura. Uma desvantagem importante da energia solar fotovoltaica é o facto de não poder garantir o fornecimento de energia sempre: durante a noite não há sol e em dias nublados a sua produtividade é fortemente reduzida. Para garantir a segurança do abastecimento energético em alguns períodos é pois necessário recorrer a sistemas de acumulação de energia (i.e baterias), ou a outras formas de energia. O principal obstáculo à disseminação da energia solar fotovoltaica é o elevado custo de produção de um sistema fotovoltaico. Apesar do custo de produção de 1kWh de energia fotovoltaica ter diminuído cerca de 15 vezes nos últimos 30 anos[4], o seu preço ainda é demasiado elevado para que possa ser competitivo com as formas de energia convencionais. O mercado fotovoltaico mundial tem mantido taxas de crescimento muito elevadas nos últimos dez anos, prevendo-se que na década de 2010-2020 a taxa de crescimento anual do mercado fotovoltaico seja da ordem dos 20%[5]. É importante referir que este elevado crescimento tem-se baseado em fortes

políticas de incentivo por parte dos governos de diversos países. Para que o mercado fotovoltaico continue a crescer e consiga atingir o estágio em que se torna competitivo com as restantes formas de energia é essencial que os seus custos de produção diminuam. Para alcançar a desejável redução do preço do kWh de energia fotovoltaica há duas estratégias que podem ser seguidas em paralelo: 1) continuação do estímulo ao mercado, com incentivos que permitam o seu crescimento, de modo a que o preço diminua devido ao efeito de escala; 2) investimento em investigação e desenvolvimento para acelerar o desenvolvimento de inovações tecnológicas que originem a redução do custo de produção da energia fotovoltaica. As inovações tecnológicas que conduzem à redução de custos da energia fotovoltaica podem seguir duas estratégias complementares: 1) aumento da eficiência de conversão energética dos sistemas fotovoltaicos sem aumentar o seu custo; 2) produção de sistemas fotovoltaicos com eficiências iguais às dos sistemas actuais a um preço mais baixo. A abordagem do aumento de eficiência requer o desenvolvimento de células em material de elevada qualidade, utilizando processos que requerem elevados investimentos em infra-estruturas e material. A opção do Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas e Semicondutores (LAFS-SESUL) foi concentrar-se no desenvolvimento de processos que permitem a redução do custo de produção, mantendo uma elevada eficiência de conversão energética.

1.2 Métodos de produção de silício cristalino

As células solares representam a parte mais dispendiosa de um sistema fotovoltaico[6]; é por isso essencial reduzir o custo de produção das células solares. Apesar de nos últimos anos terem surgido no mercado diversas tecnologias de produção de células fotovoltaicas, o silício cristalino continua a ser a tecnologia dominante, representando cerca de 90% do mercado fotovoltaico.

1.2.1 Métodos de produção tradicionais

Cerca de 95% do silício cristalino é crescido através de métodos de crescimento em lingote[7]. Neste tipo de métodos o silício cristalino é crescido em grandes lingotes que

posteriormente são cortados de modo a obter-se bolachas de silício com espessuras entre 200 a 300 μm . Nesta subsecção descrevem-se os processos mais relevantes para o crescimento de silício na forma de lingote: Método de Czochralski, técnica de Bridgman e da zona fundida.

O método de Czochralski (Cz) é um método de crescimento de silício monocristalino[8]. O equipamento do método de Cz é constituído por uma câmara de vácuo, em que é mantida uma atmosfera de argon, por um cadinho de quartzo que se encontra no seu interior. O cadinho está envolvido por um susceptor de grafite cilíndrico, em torno do qual se encontra um conjunto bobines de indução. As bobines induzem uma corrente eléctrica no susceptor, promovendo deste modo o aquecimento do susceptor e do cadinho. O silício que serve como matéria prima para o crescimento é colocado no cadinho onde é fundido. O processo de crescimento inicia-se colocando um cristal-semente na ponta de uma vareta e mergulhando-o no silício fundido. Em seguida o cristal semente é retirado muito lentamente, puxando a vareta para cima mantendo o cristal de silício em contacto com a superfície de silício fundido e rodando-o, de modo a que o silício cristalize a partir do cristal-semente. Deste modo o lingote cresce com a mesma orientação cristalina que o cristal semente, obtendo-se um cristal de silício monocristalino com uma forma cilíndrica (Figura 1.1). É possível crescer lingotes com diâmetros superiores a 150 mm, com um comprimento superior a 1 metro, e com mais de 200 kg. O método de Cz permite utilizar como matéria prima de silício com uma grande variedade de formas e de concentrações de dopantes, tendo atingido já um elevado grau de maturidade que o torna economicamente competitivo; existem no mercado sistemas de crescimento de cristais semi-automáticos, que permitem que um operador controle várias máquinas em simultâneo.

A técnica mais comum para crescer lingotes de silício multicristalino é a técnica de Bridgman[10] também denominada de *Direct Casting* ou solidificação direccional. Esta técnica consiste em colocar a matéria prima de silício num cadinho de quartzo, que em seguida é colocado num forno aquecido por bobinas de indução. O silício é fundido aproximando o cadinho da zona quente do forno. O cadinho de quartzo é revestido por uma cobertura de SiN_4 que evita a adesão do silício ao quartzo, permitindo retirar o lingote do cadinho sem ter que partir o lingote ou o cadinho. Após a fusão, o cadinho é lentamente

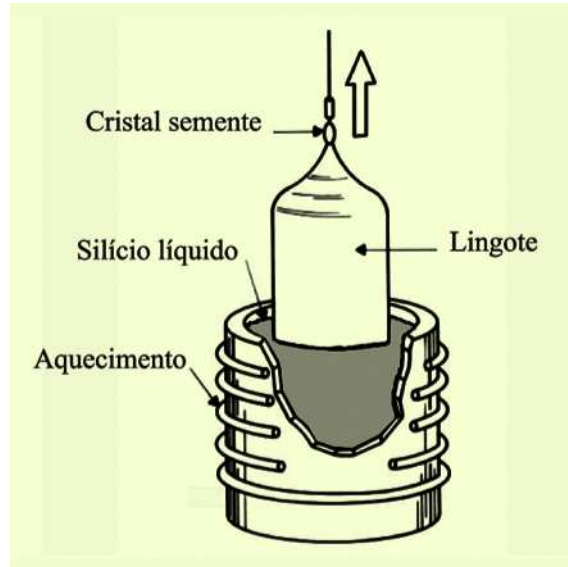


Figura 1.1: Crescimento de silício monocristalino pelo método de Czochralski[9].

afastado da zona de acção da bobinas de indução, iniciando-se a cristalização (Figura 1.2). Este método produz silício cristalino com comprimentos de grão muito elevados na direcção de solidificação. Devido à solidificação direccional do silício, as impurezas presentes no silício fundido ficam concentradas na zona em que termina a solidificação. Esta parte final do lingote é cortada e de novo introduzida no cadinho. O mesmo se faz com as porções de lingote que estão em contacto com o cadinho, pois apesar da elevada pureza do cadinho o silício é fortemente contaminado por este. À semelhança do método

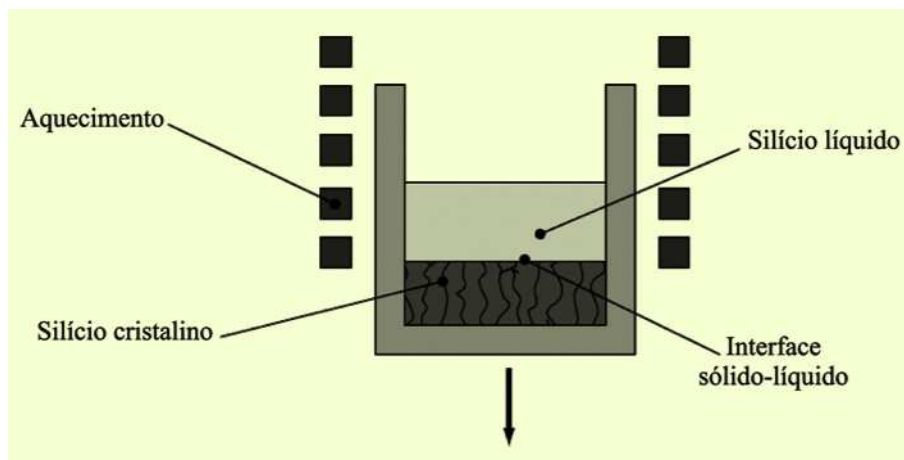


Figura 1.2: Crescimento de silício através da técnica de Bridgman[11].

de Czochralski a técnica de Bridgman permite a utilização de silício com uma grande

variedade de formas e dopantes. Com esta técnica é possível crescer silício multicristalino a uma taxa de 10 kg/hora.

Tanto no processo de Cz como na técnica de Bridgman verifica-se que, durante o crescimento se liberta alguma sílica do cadinho, dissolvendo-se SiO_2 no silício líquido. Por esta razão o silício obtido por estes métodos de crescimento tem elevadas concentrações de oxigénio.

A técnica de crescimento por zona fundida ou zona flutuante evita a utilização de um cadinho e permite cristalizar o material sem contacto com substâncias estranhas; utilizando um cristal semente é mesmo possível obter lingotes de silício monocristalino a partir de lingotes de silício multicristalino[12]. Esta técnica baseia-se na concentração de

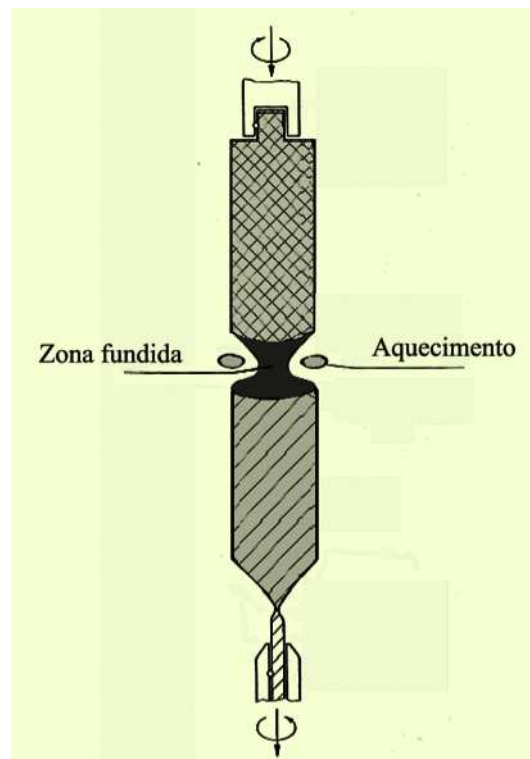


Figura 1.3: Processo de recristalização por zona fundida[13].

uma fonte de calor numa zona da amostra até se atingir a temperatura de fusão do silício, e obter uma zona fundida. Em seguida a zona fundida é deslocada ao longo da amostra permitindo recristalizar a amostra em todo o seu comprimento (Figura 1.3).

A zona fundida pode ser obtida utilizando uma fonte de radio-frequência para induzir uma corrente eléctrica, utilizando uma fonte de luz concentrada, ou introduzindo uma corrente

eléctrica na amostra[14]. Durante o crescimento por zona fundida não existe contacto entre o silício fundido e outros materiais, por isso a contaminação com impurezas durante este processo é reduzida. Além disso as impurezas metálicas presentes na amostra inicial, devido ao facto de terem coeficientes de segregação muito baixos (10^{-4} - 10^{-6})[15], durante o crescimento vão-se concentrar no silício líquido sendo por isso arrastadas para a zona em que termina a recristalização. Deste modo utilizando o método da zona fundida podemos remover a maior parte das impurezas metálicas presentes na amostra inicial.

O crescimento de silício por zona fundida permite obter material com uma elevada qualidade, por isso é uma técnica muito utilizada na indústria electrónica. No entanto a sua utilização na indústria fotovoltaica é limitada devido aos custos inerentes a este processo. Esta técnica é normalmente utilizada para crescer silício em lingotes, mas também pode ser utilizada para recristalizar fitas de silício.

Após a obtenção de um lingote de silício, é necessário cortar o lingote em placas com uma espessura adequada para aplicações fotovoltaicas (cerca de 200-300 μm). Durante o processo de corte as perdas de material são muito significativas, chegando em algumas tecnologias a ser superiores a 50%[16]. Estas perdas de material aumentam significativamente o custo de produção do silício para aplicações fotovoltaicas. Se estas perdas de material forem evitadas é possível reduzir significativamente os custos de um sistema fotovoltaico.

Recentemente tem-se procurado otimizar o processo de corte dos lingotes, de modo a reduzir a quantidade de material perdida neste passo[16, 17, 19].

1.2.2 Crescimento de silício em fita

Uma forma de reduzir a quantidade de silício utilizada para fabricar um painel fotovoltaico e conseguir baixar o custo de produção dos sistemas fotovoltaicos, é efectuar o crescimento do silício em fitas com a espessura adequada para serem utilizadas em aplicações fotovoltaicas, evitando o passo dispendioso do corte do material. Para alcançar este objectivo as duas abordagens mais utilizadas têm sido o crescimento em fita a partir do silício líquido e a deposição química de filmes de silício a partir de fase gasosa.

Crescimento a partir do líquido

O crescimento em fita a partir do silício líquido é uma das formas possíveis de reduzir os custos de um sistema fotovoltaico, pois conseguem-se importantes poupanças de material e evita-se o custo da operação de corte e limpeza associada. O crescimento de silício em fita pode ainda permitir utilizar menos energia que o crescimento em lingote na medida em que se efectua um melhor aproveitamento do material fundido. Apesar de ser uma abordagem muito promissora, o crescimento em fita é muito mais fácil de enunciar do que de executar. De todas as tecnologias de crescimento em fita propostas até hoje só duas chegaram à fase produção em grande escala (EFG, String Ribbon).

As tecnologias de crescimento em fita a partir do líquido dividem-se em dois grandes grupos, as técnicas de crescimento vertical nas quais a frente de solidificação é perpendicular à superfície, e as de crescimento horizontal nas quais a frente de solidificação está (quase) no mesmo plano que a superfície da fita.

(a) Crescimento horizontal

Nas tecnologias de crescimento horizontal a área da interface sólido/líquido é muito extensa o que facilita a remoção do calor latente de fusão e permite obter taxas de crescimento muito elevadas, chegando a atingir-se taxas de crescimento de m^2/min .

A tecnologia de crescimento horizontal mais bem sucedida é a técnica RGS (Ribbon Growth on Substrate). Esta técnica foi desenvolvida pela Bayer nos anos 90 do século XX, e mais recentemente tem sido desenvolvida pela ECN na Holanda. Esta tecnologia iniciou em 2001 a sua fase experimental de produção[16, 18].

O método RGS consiste no deslocamento de uma série de substratos de grafite a alta velocidade (tipicamente 10 cm/s) debaixo de uma moldura que contém silício líquido. As dimensões da moldura definem a largura das fitas e da frente de solidificação (Figura 1.4).

Durante o arrefecimento a diferença do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e a fita de silício provoca a separação da fita de silício do substrato e permite a sua reutilização.

Esta técnica tem como grande vantagem permitir uma elevada velocidade de extracção e tem como principais desvantagens a baixa qualidade do material produzido, e o elevado

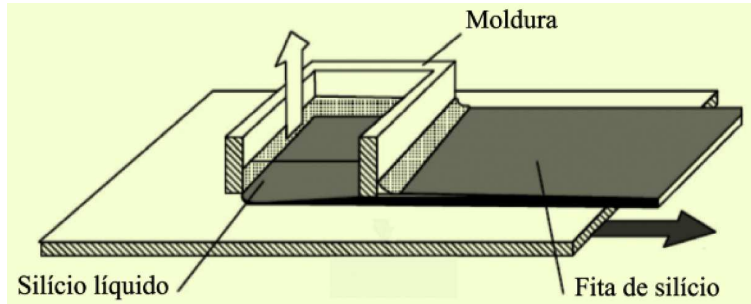


Figura 1.4: Processo RGS[17].

gasto de material; a técnica RGS produz fitas relativamente espessas (300 a 400 μm) com uma superfície superior irregular e com uma forte contaminação de carbono na superfície traseira, o que tem obrigado a remover uma camada de 50 μm na superfície frontal e de 25 μm na superfície traseira. Outra desvantagem do processo RGS é o facto de o material obtido ter elevadas tensões residuais que originam deslocações na rede: a densidade de deslocações de uma fita RGS é de $10^5\text{-}10^7/\text{cm}^2$. As fitas RGS têm também elevadas concentrações de impurezas: a concentração de carbono típica é de $1\text{-}2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ e de oxigénio é de $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ [19]. O rápido crescimento cristalino limita a dimensão do grão cristalino de uma fita RGS a diâmetros típicos de grão é de 0.1 a 0.5 mm.

Recentemente a Sharp apresentou um processo de crescimento de silício em fita denominado CDS (Crystallization on Dipped Substrate)[20]. Este processo consiste em mergulhar um substrato não identificado, num lago de silício líquido de modo que a folha de CDS cresça sobre o substrato (Figura 1.5).

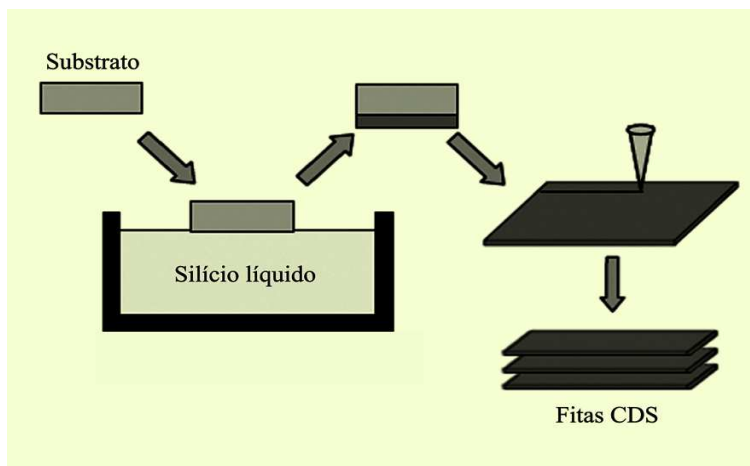


Figura 1.5: Processo CDS[20].

Em seguida a folha é separada do substrato e cortada com um laser. Esta técnica tem como grande vantagem a rapidez do processo e a sua elevada produtividade. A maior desvantagem deste processo parece ser novamente a qualidade do material. A dimensão do grão é pequena, devido à rápida recristalização, o que pode comprometer a qualidade das fitas CDS.

A técnica SSP (Silicon Sheet from Powder) é uma técnica de crescimento horizontal que utiliza um substrato não reutilizável. Esta técnica tem sido desenvolvida através da colaboração dos grupos IMEC (KU Leuven) e do Fraunhofer ISE. A tecnologia SSP baseia-se na compactação de grânulos de silício sobre um substrato, seguido do aquecimento do pó de silício com uma lâmpada de halogéneo. Durante o aquecimento a camada superior dos grânulos de silício funde-se e espalha-se sobre as camadas inferiores, combinando-se com as partículas destas camadas e formando uma pré-fita auto-sustentável. Seguidamente efectua-se uma recristalização por zona fundida da pré-fita, de modo a aumentar o tamanho do grão[21, 19]. Uma das vantagens desta técnica é que o silício líquido não entra em contacto com quaisquer fontes de possível contaminação. Tipicamente as fitas têm $350\mu\text{m}$ de espessura e $80 \times 150 \text{ mm}^2$. Os grãos obtidos têm larguras de alguns milímetros e comprimentos de alguns centímetros.

Crescimento vertical

As técnicas de crescimento vertical não permitem taxas de crescimento tão elevadas como as técnicas de crescimento horizontal mas em contrapartida o material obtido tem uma concentração de impurezas mais baixa, e o grãos cristalinos têm uma dimensão maior. Os dois processos de crescimento vertical de fitas de silício mais bem sucedidos são o EFG e o String Ribbon, já tendo ambos chegado à fase de produção industrial.

A técnica EFG (Edge defined Film Growth) é actualmente comercializada pela RWE Solar[16]. Neste processo o silício líquido sobe através do molde de grafite por capilaridade, solidificando após esta subida, sendo puxado mecanicamente[22]. Num sistema de EFG o molde e o cadinho são de grafite (Figura 1.6).

O molde ajuda a estabilizar as extremidades da fita mas também introduz impurezas[19]. Usando escudos radiativos, partes frias e aquecimento posterior, pode obter-se um gradien-

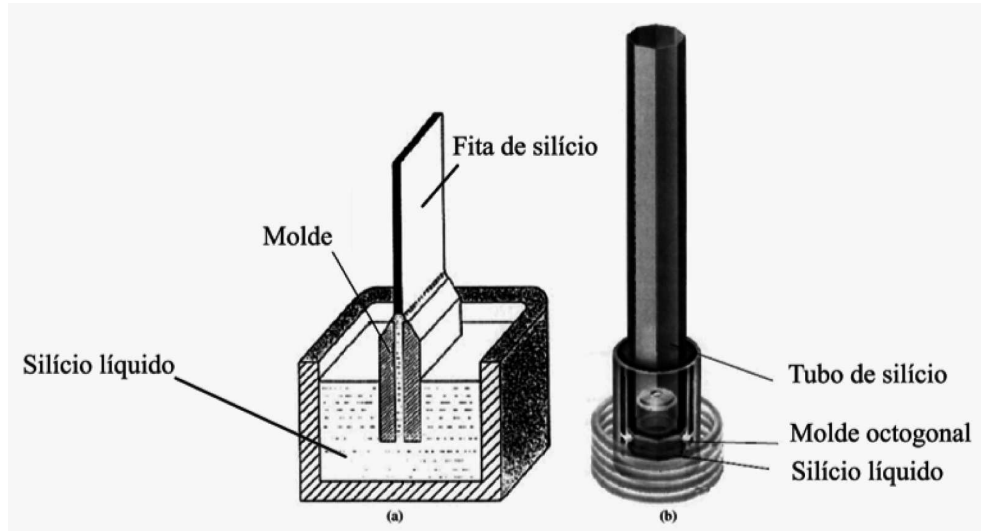


Figura 1.6: Processo EFG[17].

te de temperatura na fita mais apropriado, permitindo a deformação plástica do silício e a obtenção de taxas de crescimento mais elevadas[19]. Durante o crescimento pode ocorrer a dissolução do molde de grafite provocando o aumento da largura e da espessura da fita. As fitas de silício obtidas por EFG estão supersaturadas com carbono mas contém pouco oxigênio[17]. As dimensões dos cristais são tipicamente da ordem de alguns milímetros de largura mas podem atingir comprimentos elevados na direção de crescimento cristalino. Para evitar a existência de problemas de extremidade, o crescimento é efectuado em tubos octogonais. Tipicamente os tubos têm 5 m de altura, faces com mais de 10 cm de largura e $300 \mu\text{m}$ de espessura. Para obter placas de silício os tubos são cortados usando um laser[23].

O processo String Ribbon foi desenvolvido no National Renewable Energy Laboratory e na Arthur D Little, e é comercializado pela Evergreen Solar Inc[16]. Este processo consiste na utilização de dois fios resistentes a altas temperaturas que atravessam o silício contido num cadinho (Figura 1.7).

Mantendo uma distância de 8 cm entre os dois fios, os fios são puxados arrastando o silício líquido que solidifica formando a fita. Na técnica de String Ribbon o controlo de temperatura na interface sólido líquido é muito menos crítico do que na técnica EFG, sendo toleradas variações de $\pm 10 \text{ K}$, o que permite o uso de construções de fornos menos dispendiosas. As fitas String Ribbon têm espessuras de 200 a $300 \mu\text{m}$, e têm uma densidade

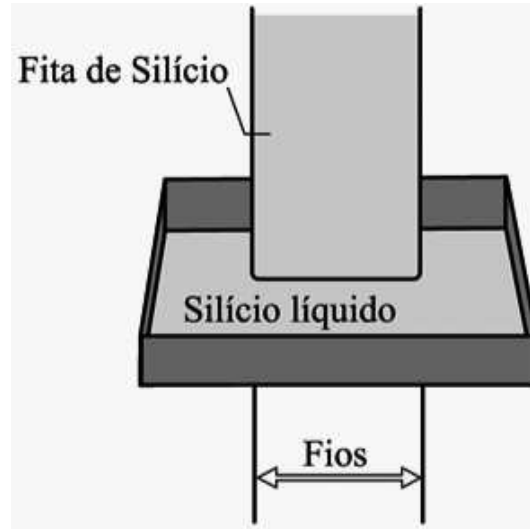


Figura 1.7: Processo String Ribbon[24].

de deslocações da ordem de $10^5/\text{cm}^2$ [25]. A dimensão típica do grão é de cerca de 1 cm para fitas de $300\ \mu\text{m}$, podendo ser superior para fitas mais finas. A concentração de carbono numa fita String Ribbon é da ordem de 7 ppmA e a de oxigénio é inferior a 1 ppmA[25]. Para aumentar a produtividade do processo podem ser crescidas duas a quatro fitas no mesmo forno em simultâneo. Para se obterem taxas de crescimento elevadas é também utilizado um sistema de enchimento do cadinho que permite o crescimento contínuo das fitas que são posteriormente cortadas em placas com $8 \times 15\ \text{cm}^2$.

O EZ Ribbon (*Electric Zone Ribbon*) é um processo que está a ser desenvolvido no LAFS-SESUL com o apoio financeiro da BP Solar e da FCT. Este processo faz uso do facto de a condutividade eléctrica do silício aumentar fortemente com a temperatura e de a condutividade térmica diminuir com a temperatura[26]. Nesta técnica utiliza-se uma fita de silício como molde. O processo de crescimento inicia-se fazendo passar uma corrente eléctrica pelo silício. Devido ao efeito da redução da condutividade eléctrica com a temperatura, a corrente vai concentrar-se na zona da amostra mais quente. Com a passagem da corrente eléctrica esta zona vai sendo cada vez mais aquecida por efeito de Joule. À medida que a temperatura aumenta as linhas de corrente vão-se concentrando cada vez mais nesta zona da amostra, devido à redução da resistividade eléctrica, e as perdas de calor por condução vão sendo cada vez menos importantes, devido à redução da

condutividade térmica. Para correntes eléctricas suficientemente elevadas é estabelecida uma zona fundida linear em toda a largura da amostra. Esta zona fundida divide a amostra em duas partes. Em seguida inicia-se o deslocamento de uma das partes da amostra. A zona fundida é alimentada com silício fundido proveniente de um lago (Figura 1.8). Deste modo inicia-se o crescimento de uma fita de silício entre as duas partes sólidas da fita inicial; a nova fita tem espessura e largura igual à fita inicial, e pode ser crescida em modo contínuo se o lago for realimentado durante o crescimento. Este processo é bastante promissor pois permite grandes poupanças de material e de energia. Além disso como não existe qualquer contacto de silício fundido com outros materiais prevê-se que a concentração de impurezas na fita resultante seja baixa.

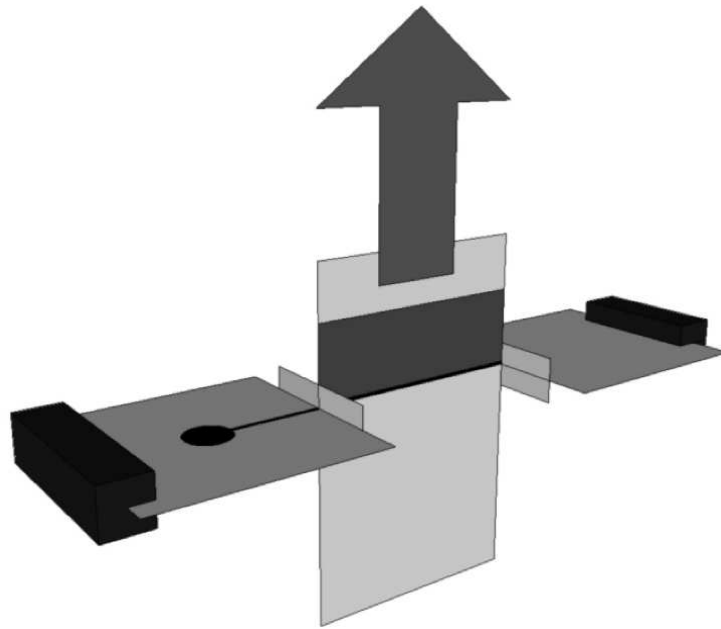


Figura 1.8: Processo Ez Ribbon.

Crescimento a partir de fase gasosa

O crescimento de filmes de silício por deposição química a partir do vapor (CVD) envolve uma tecnologia complexa e dispendiosa. Para obter um processo de crescimento de baixo custo é pois essencial que o aproveitamento dos gases utilizados seja máximo, e que o processo seja facilmente escalável. Para efectuar a deposição química de filmes a partir do vapor é necessário usar um substrato sobre o qual se efectua a deposição. As tecnologias

de deposição de filmes dividem-se em dois grandes grupos: as que utilizam um substrato de baixa qualidade que é incorporado na amostra e aquelas em que é utilizado um substrato de melhor qualidade, que é reutilizado.

Os processos que utilizam substratos reutilizáveis podem fazer uso de substratos de melhor qualidade sem isso implique o encarecimento do processo. O processo de deposição de filmes de silício em substratos reutilizáveis que até agora apresentou melhores resultados foi o processo VEST (Via hole Etching for the separation of thin Films) desenvolvido pela Mitsubishi Electric Corporation[19]. Este processo inicia-se com a deposição de uma camada fina de SiO_2 sobre o substrato de silício cristalino (c-Si). Em seguida efectua-se uma recristalização por zona fundida para promover o contacto entre o substrato de c-Si e a camada de SiO_2 . O passo seguinte é efectuar a deposição de uma camada espessa de silício (camada activa) sobre a camada de SiO_2 . Em seguida utiliza-se uma máscara para efectuar um ataque químico selectivo, de modo a criar uma matriz de buracos de $100 \mu\text{m}^2$ (via holes) que atravessam a camada activa de silício até à camada de SiO_2 [27, 28]. Introduzindo HF através destes buracos remove-se a camada de SiO_2 e promove-se a separação da camada activa do substrato, que pode ser reciclado. O processo VEST permite obter filmes de silício policristalino com $77 \mu\text{m}$ de espessura, com grãos de elevadas dimensões.

O processo SDS (Silicon on Dust) está a ser desenvolvido no LAFS-SESUL. O SDS é um processo de CVD de baixa temperatura[29, 30]. A abordagem SDS consiste na utilização de um substrato de baixo custo formado por uma cama de pó de silício, sobre o qual é efectuada um passo de CVD rápido durante o qual é depositado um filme de silício. Durante a deposição uma parte do pó de silício é incorporada, sendo a parte restante posteriormente separada obtendo-se uma pré-fita de silício espessa e auto-sustentável. Dado que o processo de CVD efectuado é rápido, de baixa temperatura e à pressão ambiente, o grão que se obtém na pré-fita tem dimensões microcristalinas. Para obter fitas com uma maior dimensão cristalina, e também para efectuar segregação de impurezas, é efectuado um passo de recristalização por zona fundida utilizando um forno de recristalização óptica. Após a recristalização obtém-se uma fita com dimensões de grão da ordem de vários milímetros.

1.3 Dopagem

1.3.1 Formação de uma junção pn

Numa célula fotovoltaica típica é formada uma junção p-n. Um semiconductor do tipo p é um semiconductor com excesso de portadores positivos, ou buracos. O silício tipo p é tipicamente (propositadamente) contaminado (dopado) por um material que tem menos electrões de valência que o silício, contribuindo para que a rede do semiconductor tenha falta de electrões e excesso de carga positiva. Um semiconductor do tipo n tem excesso de portadores negativos, ou electrões; o silício tipo n é tipicamente (propositadamente) contaminado por um material que tem mais electrões de valência que o silício, contribuindo para que a rede do semiconductor tenha excesso de electrões. Como já foi referido a maior parte das células fotovoltaicas produzidas a nível mundial usam como material de base o silício. O método usual para fabricar uma célula fotovoltaica é dopar todo o volume de uma amostra de silício com uma determinada concentração de impurezas, obtendo-se silício tipo n ou tipo p consoante o tipo de impurezas introduzidas. Em seguida, para formar a junção, introduz-se numa das superfícies da amostra uma elevada concentração de um dopante de sinal contrário. Isto é, se o material de base for silício tipo p a amostra é dopada com uma elevada concentração (tipicamente até cinco ordens de grandeza acima da concentração da dopagem em volume) de uma impureza com excesso de electrões de valência, formando-se junto a essa superfície a zona n, obtendo-se assim uma junção pn. No caso de o semiconductor ter uma dopagem em volume tipo n, introduz-se numa das superfícies uma elevada concentração de uma impureza com menos electrões que o material semiconductor base, formando a zona p, e obtém-se uma junção np. O coeficiente de segregação do boro no silício[31] é muito próximo de 1, o que facilita a obtenção de distribuições homogéneas deste dopante nas amostras. Por esta razão o método mais comum de fabrico de células solares consiste em introduzir uma concentração uniforme (da ordem de 10^{16}cm^{-3}) de boro, obtendo-se uma amostra de silício do tipo p, contaminando em seguida a superfície superior da amostra com uma concentração de fósforo muito superior à concentração de boro anteriormente introduzida (até aproximadamente 10^{21}cm^{-3}). Ao efectuar a difusão de fósforo forma-se uma camada junto à superfície difundida em que se verifica um excesso

de electrões. Com a formação desta camada com excesso de electrões numa amostra previamente dopada com buracos, formam-se na amostra duas zonas com dopagens muito diferentes, a zona em que há excesso de electrões junto à superfície em se efectuou a difusão de fósforo, denominada zona n, e a zona com excesso de buracos, denominada zona p. Quando se forma a zona n, a parte da amostra onde não houve difusão de fósforo constitui a zona p. Ao formar-se a zona n na vizinhança de uma zona p vão ocorrer dois fenómenos de difusão: os electrões vão-se difundir para fora da zona n em direcção à zona p deixando na zona n iões positivos não compensados, e os buracos vão-se difundir para fora da zona p em direcção à zona n deixando na zona p iões negativos não compensados. Os electrões e os buracos vão encontrar-se numa região entre a zona n e zona p e recombinar-se sendo assim criada uma região intermédia em que não há portadores de carga livres, que se denomina zona de depleção.

1.3.2 Dopagem ideal

Quando se efectua a dopagem em volume do silício, a concentração de dopante que se pretende introduzir é aquela que permita maximizar a eficiência das células feitas com esse material. Consideremos uma amostra de silício dopada com boro. Esta amostra forma a zona p ou base da célula, sobre a qual será depositada a zona n que constitui o emissor da célula. A dopagem de base que otimiza a eficiência da célula, a dopagem ideal, resulta do compromisso entre a diminuição da corrente de saturação de base da célula e da majoração do tempo de vida dos portadores de carga. A corrente de saturação de uma célula solar é uma medida da quantidade de corrente que atravessa a célula solar em sentido contrário ao da corrente fotogerada. A corrente de saturação limita a eficiência da célula, pelo que para maximizar a eficiência da célula devemos garantir a obtenção de uma baixa corrente de saturação. A corrente de saturação de uma célula solar resulta do contributo das correntes de saturação de base, do emissor e da zona de depleção.

A corrente de saturação de base de uma célula solar diminui linearmente com o aumento da concentração de átomos aceitadores de carga na base N_A (i.e. concentração de boro) e portanto aumentando esta concentração estamos a diminuir a corrente de saturação de base e também da célula, contribuindo para o aumento da eficiência da

célula[32]. A partir de um determinado valor de concentração de dopante na base a eficiência da célula começa a diminuir. Esta diminuição ocorre devido à diminuição do tempo de vida dos portadores de carga. O tempo de vida dos portadores de carga obedece à expressão[33]:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \frac{N_A}{7 \times 10^{15}}} \quad (1.1)$$

em que τ_0 é o valor do tempo de vida dos portadores em silício não dopado. O valor de τ_0 depende da qualidade do material, em particular do seu nível de impurezas e de defeitos. O valor de dopagem ideal para uma amostra depende da sua espessura, sendo mais elevado para amostras menos espessas[33].

Considerando uma célula solar típica com uma espessura de $300\mu\text{m}$, com uma concentração de dopante no emissor otimizada e taxas de recombinação de superfície constantes, usou-se o programa PC1D[34] para estudar a variação da eficiência da célula com a dopagem de base. Neste estudo consideram-se dois valores para τ_0 , 20 e $200\mu\text{s}$ (Figura 1.8). $\tau_0 = 20\mu\text{s}$ é um valor típico para amostras de silício multicristalino, enquanto que o valor de $200\mu\text{s}$ só pode ser obtido tipicamente em amostras de silício monocristalino. Para amostras em que $\tau_0 = 20\mu\text{s}$ a dopagem que maximiza a eficiência da célula é da ordem de $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, enquanto que para amostras em que $\tau_0 = 200\mu\text{s}$ a dopagem óptima é de $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$.

Este pequeno estudo teve como objectivo balizar os níveis de dopagem pretendidos, e sobretudo entender a sua influência na qualidade das células.

1.3.3 Métodos de dopagem em volume

Existem diversos métodos para dopar silício de uma forma homogénea. Naturalmente que o método de dopagem utilizado deve adequar-se ao método de crescimento de silício utilizado. Vamos descrever em seguida alguns dos métodos utilizados para introduzir dopantes em silício crescido a partir do líquido (em lingote ou em fita), CVD e por zona fundida.

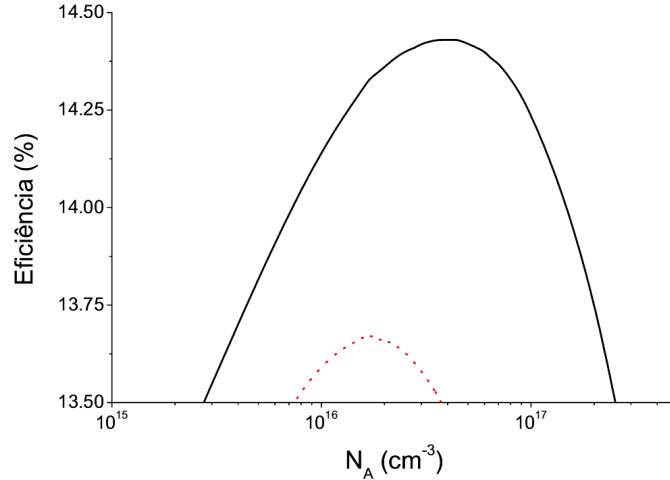


Figura 1.9: Dopagem óptima para dois valores de τ_0 ; Linha a cheio $\tau_0 = 20 \mu s$, Linha a tracejado $\tau_0 = 200 \mu s$.

Dopagem no líquido

Nos métodos de crescimento de silício a partir de silício fundido num cadinho, como sejam o método de Czochralski, a técnica de Bridgman, RGS, EFG, entre outros, a dopagem em volume do silício efectua-se introduzindo a substância dopante no silício fundido. As quantidades de dopante a introduzir no silício líquido são muito pequenas, por isso a substância dopante não é introduzida no seu estado puro. Habitualmente introduzem-se no silício líquido pequenas esferas de silício sólido com uma elevada concentração de dopante[35]. As esferas dissolvem-se no silício líquido obtendo-se uma boa mistura do dopante no silício fundido.

O elemento mais utilizado para a dopagem de silício em volume é o boro. Como já foi referido, uma das razões para isso é o facto de o coeficiente de segregação, k , do boro no silício ser muito próximo de 1 (para o boro tem-se $k=0.8$ [31]). Considerando que durante o crescimento do lingote de silício a partir do líquido se verifica o denominado arrefecimento normal, a concentração de dopante $C(x)$, varia ao longo do comprimento do lingote segundo a relação de Pfann[36, 37]:

$$C(x) = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (1.2)$$

em que C_0 é a concentração de dopante no líquido e g é fracção de silício incorporada. Esta expressão determina que a concentração inicial de dopante no sólido é de kC_0 , aumentando

ao longo do comprimento do lingote (Figura 1.10).

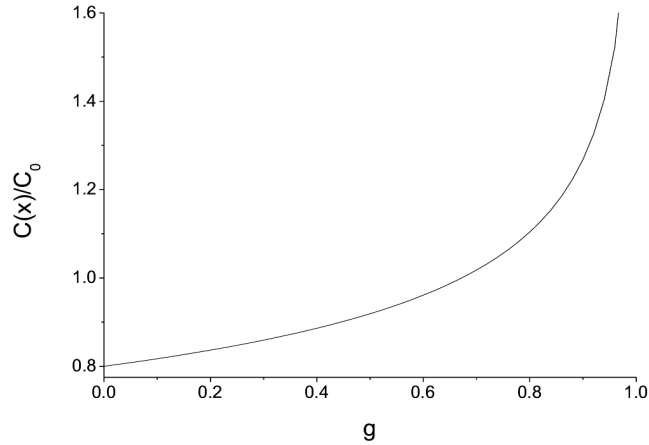


Figura 1.10: Variação da concentração de dopante ao longo de um lingote, com $k=0.8$.

Para as elevadas velocidades de crescimento habitualmente utilizadas, a taxa de rejeição de dopante para o líquido é mais elevada do que a taxa de transporte de dopante da camada de líquido junto à interface sólido-líquido para o volume do silício fundido. Por essa razão não se verifica uma mistura completa entre a zona de interface e o líquido restante, tendo-se uma camada de espessura δ junto à interface sólido-líquido em que a concentração de dopante é superior à concentração no líquido restante. O efeito da existência desta camada junto à zona de solidificação, com uma concentração de dopante superior, é a obtenção de um coeficiente de segregação efectivo k_e dado por[35]

$$k_e = \frac{k}{k + (1 - k)e^{-R\delta/D}} \quad (1.3)$$

em que R é a taxa de crescimento do cristal e D é a difusividade dos átomos dopante no silício. No caso do boro, para taxas de crescimento elevadas, vem $k_e \cong 1$, pelo que a concentração de boro varia muito pouco ao longo do comprimento do lingote. Para elevadas taxas de crescimento cristalino verifica-se também que a variação radial da concentração de boro é pouco significativa[35] pelo que se obtém uma concentração de boro praticamente uniforme ao longo do lingote.

Quando se utilizam como dopantes elementos cujo coeficiente de segregação é muito menor do que 1 (exemplos: As, Ga, P[31]), é mais difícil obter distribuições homogêneas,

sendo necessário introduzir algumas alterações no processo de crescimento, como sejam a utilização de um cadinho duplo, ou a variação da velocidade de recristalização[15, 13].

Dopagem no vapor

A dopagem de silício crescido por deposição a partir de fase gasosa, ou vapor (CVD) é normalmente efectuada introduzindo no vapor uma substância que contém a impureza a introduzir[38]. A concentração de superfície da impureza é mantida de forma dinâmica e depende linearmente da pressão parcial da substância dopante. Um átomo de impureza ao depositar-se no silício em crescimento, liga-se aos átomos da camada superior, de modo que fica aprisionado quando a camada seguinte é depositada. Como todos os elementos utilizados para dopar silício são difusores lentos[38], os átomos de impureza não têm tempo de se difundir para o interior da fita, antes da deposição da camada seguinte. Assim, a concentração de dopante incorporado é uma função linear da concentração à superfície, e consequentemente da pressão parcial da espécie dopante.

A concentração de dopante no silício é determinada pela probabilidade de um átomo de impureza formar uma ligação química com os átomos de silício que chegam à camada superior, por isso o valor da concentração de dopante na fita de silício é bastante inferior ao da concentração de superfície.

As substâncias mais utilizadas para dopar silício crescido por CVD são o diborano (B_2H_6) e a fosfina (PH_3), consoante se quiser depositar boro e obter silício do tipo p, ou fósforo e obter silício do tipo n. Ambas as substâncias são altamente tóxicas e explosivas pelo que a sua utilização requer cuidados especiais. Durante o processo de CVD estas substâncias dopantes devem ser fortemente diluídas (cerca 99.9%) sendo essencial ventilar fortemente a instalação, de forma a remover reagentes não gastos. Para aumentar a segurança da instalação são ainda colocadas nas linhas de entrada de gás armadilhas com soluções ácidas, de HF no caso do diborano e de CuCl no caso da fosfina, que removem moléculas dos gases dopantes que não se tenham dissociado.

Dopagem na zona fundida

Recentemente Ciszek[39] propôs um método de dopagem de silício com boro na zona fundida, utilizando uma fonte sólida de BN. Este método foi utilizado para introduzir uma concentração uniforme de boro num lingote de silício monocristalino recristalizado com o método da zona fundida. A fonte sólida utilizada foi uma fonte de nitreto de boro (BN) de elevada pureza. O processo de dopagem consistiu em mergulhar pequenos pedaços desta fonte na zona fundida, dissolvendo boro no silício líquido. A concentração de boro que entra no silício líquido, C_0 , é dada por

$$C_0 = \frac{4AS}{\pi d^2 v} \quad (1.4)$$

em que A é a superfície de BN imersa no silício líquido, S é a taxa a que o boro se dissolve dos pedaços de BN na zona fundida, d é o diâmetro do cristal (i.e do lingote), e v é a velocidade de crescimento cristalino. Dado que o coeficiente de segregação efectivo para o boro é muito próximo de 1, após alguns centímetros de crescimento a concentração de boro incorporado no cristal, N_B , é muito próxima da concentração de boro no silício líquido, ou seja

$$N_B \approx C_0$$

O valor da taxa de dissolução de boro na zona fundida S foi determinado obtendo-se $S \approx 3.3 \times 10^{19}$ átomos.cm⁻².min⁻¹. Fazendo uso deste valor e crescendo um cristal com um diâmetro conhecido a uma velocidade fixa, é possível controlar a concentração de boro incorporada no cristal variando a área de BN mergulhada no silício líquido. Introduzindo um tubo de BN com uma secção de 0.01×0.015 cm², num cristal fundido com 3.4 cm de diâmetro, crescido a uma velocidade constante e variando a profundidade a que este tubo foi introduzido entre 0.14 e 0.19 cm, obtiveram-se concentrações de boro no cristal entre 7×10^{16} e 1×10^{17} cm⁻³. Este método mostrou ser eficaz na obtenção de dopagens em volume uniformes para silício crescido em lingote, tendo-se demonstrado o controlo do nível de dopagem através da variação da área da fonte de BN mergulhada.

No entanto a aplicação deste método à dopagem de fitas de silício crescidas pelo método da zona fundida não é viável, visto que para obter uma concentração volúmica de boro da ordem de 10^{16} cm⁻³, adequada para aplicações fotovoltaicas, a área de BN a

mergulhar no silício líquido seria da ordem do μm^2 , o que torna o controlo do processo muito difícil.

1.4 Âmbito deste trabalho

Durante este trabalho procurou-se desenvolver um processo de dopagem de fitas de silício intrínseco, que introduza uma concentração de boro uniforme em todo o volume da amostra. Um dos processos analisados consistiu na dopagem de silício por aquecimento de grânulos de boro; o desenvolvimento experimental deste processo de dopagem foi efectuado pela aluna de Mestrado Ana Isabel Ferreira, e os detalhes deste processo são apresentados no anexo A.

O processo de dopagem desenvolvido neste trabalho baseou-se na pulverização das amostras de silício com uma solução de ácido bórico, seguida de uma recristalização da amostra através do método da zona fundida. Este processo é particularmente adequado para dopar amostras que necessitam, durante o seu crescimento, de um passo de recristalização por zona fundida. As fitas produzidas com o processo SDS necessitam durante o seu crescimento de um passo de recristalização por zona fundida, pelo que o processo de dopagem desenvolvido é particularmente indicado para dopar estas amostras[30]. O desenvolvimento deste método de dopagem teve em vista a sua fácil integração num processo industrial; como tal, procurou desenvolver-se um método simples, reprodutível e pouco dispendioso.

Capítulo 2

Descrição experimental do processo SBA

2.1 Introdução

O objectivo deste trabalho é desenvolver um método de dopagem em volume de fitas de silício intrínseco que durante a sua produção necessitem de um passo de recristalização por zona fundida[30]. Pretendeu-se desenvolver um método de dopagem que seja simples de implementar, e que efectue dopagens de forma homogénea e reprodutível.



Figura 2.1: Método de dopagem por pulverização com ácido bórico.

O método denominado SBA (*sprayed boric acid*) consiste na contaminação superficial da amostra com uma solução de ácido bórico. Após secar, a amostra é introduzida num

forno de recristalização, onde é recristalizada usando o método da zona fundida[40](figura 2.1).

Durante o aquecimento da amostra a solução de ácido bórico sofre várias transformações físicas e químicas que conduzem à incorporação de boro nas amostras.

A uma temperatura de 100°C toda a água da amostra já se evaporou, ficando apenas H_3BO_3 . Continuando a aumentar a temperatura inicia-se a dissociação da molécula de ácido bórico.

No diagrama de solubilidade do sistema $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (figura 2.2) podemos ver que a molécula de H_3BO_3 ao ser aquecida vai sendo desidratada formando ácido metabórico (HBO_2) e óxido de boro (B_2O_3) consoante a temperatura a que nos encontramos. Por sua vez a molécula de HBO_2 ao ser aquecida vai também ser desidratada formando B_2O_3 .

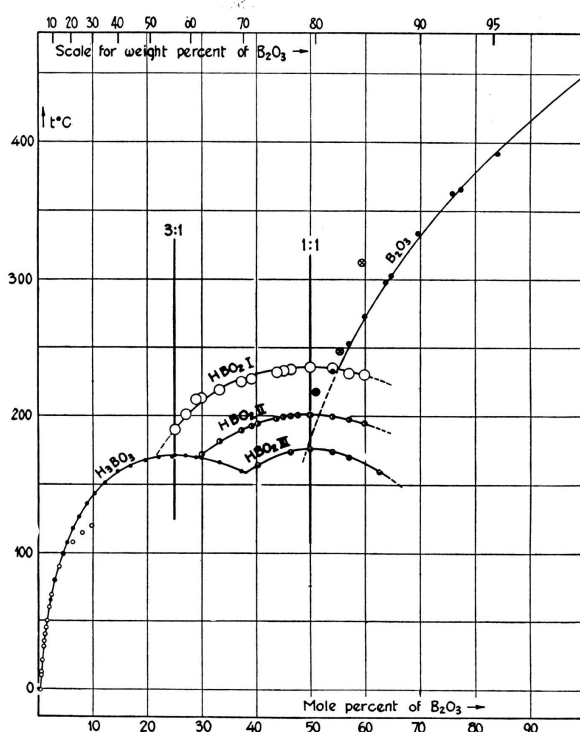


Figura 2.2: Diagrama de solubilidade do sistema $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [41].



A desidratação de H_3BO_3 segundo a equação (2.1), dá origem a três formas cristalinas de

HBO₂[41]: HBO₂III que se forma a 159°C, HBO₂I e HBO₂II que se formam a 169°C. Para esta gama de temperaturas, a formação de B₂O₃ através da equação (2.3) é competitiva com a formação de HBO₂, sendo que para 171°C já todo o H₃BO₃ se transformou em HBO₂ ou B₂O₃, verificando-se uma proporção 3:1 entre estas duas substâncias.

Continuando a aumentar a temperatura, vai ocorrer a transformação de HBO₂ em B₂O₃ através de (2.2), tendo-se a 200°C quantidades iguais de HBO₂ e B₂O₃. A 450°C já só existe B₂O₃, sendo esta também a temperatura de fusão desta substância.

Com o aumento da temperatura aumenta também a pressão de vapor do óxido de boro com a temperatura¹ (Figura 2.3). A 900°C a evaporação de óxido de boro da superfície da amostra começa a ser relevante.

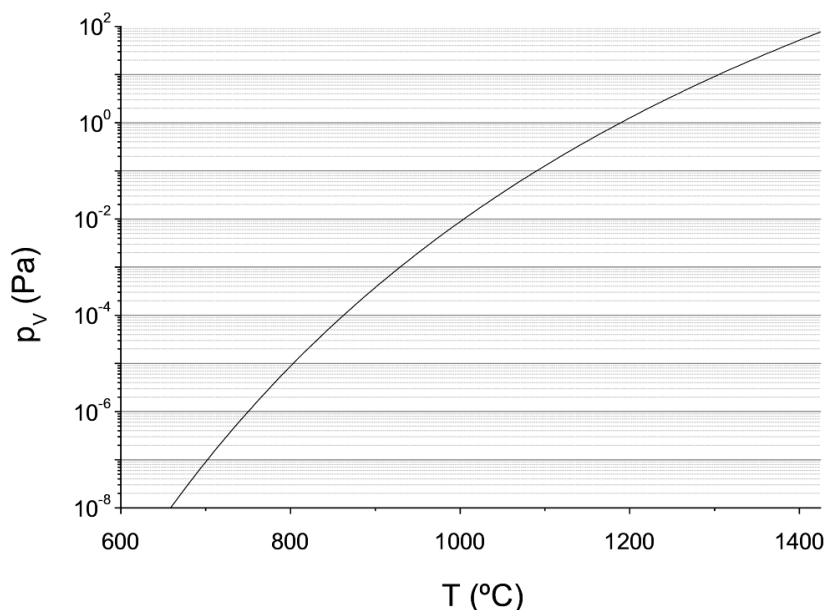
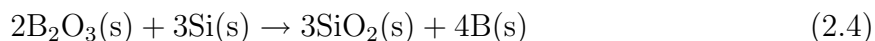


Figura 2.3: Pressão de vapor do óxido de boro[42].

A esta temperatura começa também a ser significativa a difusão de boro para o interior do silício segundo a reacção[43]



Por isso, a partir de T= 900°C verifica-se uma competição entre os processos de difusão de boro e de evaporação do óxido de boro.

¹O cálculo da variação da pressão de vapor do óxido de boro com a temperatura é efectuado na subsecção 3.1.2.

Quando se atinge 1200 °C, como se demonstra adiante, já todo o óxido de boro se encontra no estado gasoso. Para temperaturas superiores a 1200 °C todos os átomos de boro disponíveis encontram-se na forma de óxido de boro gasoso. Uma parte deste óxido de boro gasoso vai depositar-se numa região mais fria da superfície da amostra, podendo ser incorporada. Quando se atinge a temperatura de fusão do silício (1412 °C[44]) todo o boro difundido para o interior da amostra vai dissolver-se no silício líquido. A convecção do silício líquido durante a fusão promove a homogeneização da concentração de boro no silício e garante uma distribuição homogénea do boro ao longo da espessura da amostra.

Para determinar a quantidade de boro incorporada nas amostras mediu-se a sua resistividade superficial (de folha) usando o método dos quatro pontos (subsecção 2.3.1).

Na fase inicial dos trabalhos o método de dopagem por pulverização com ácido bórico foi aplicado a fitas de silício já dopadas com boro, com uma concentração de portadores da ordem de 10^{16} átomos/cm³, pelo que se efectuaram dopagens entre 10^{17} e 10^{18} átomos/cm³. A eficácia do método de dopagem foi demonstrada, e verificou-se uma dependência da quantidade incorporada (subsecção 2.4.1), na quantidade de boro depositada na amostra[45]. Verificou-se também a uniformidade da distribuição de boro ao longo da espessura das amostras(subsecção 2.4.2).

2.2 Procedimento experimental

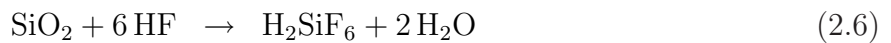
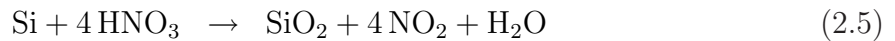
Nesta secção são descritos os processos de dopagem e caracterização das amostras dopadas. São também apresentados os cálculos que se efectuaram para determinar a taxa de incorporação de boro nas amostras.

2.2.1 Processo de dopagem

Ao longo deste trabalho foram dopados por pulverização com ácido bórico dois tipos de amostras: amostras de silício previamente dopado com boro (Silso), de dimensões $100 \times 30 \times 0.3$ mm³; e amostras de silício de elevada resistividade (gentilmente cedidas pela Deutsche Solar) de dimensões $156 \times 35 \times 0.27$ mm³ nas quais a concentração de boro é inferior a 1×10^{14} cm⁻³.

O processo de dopagem destes dois tipos de amostras foi semelhante, tendo como principal diferença o método de pulverização utilizado; para as amostras Silso foi usado um sistema de pulverização estático, enquanto que para as amostras de silício de elevada resistividade foi usado um sistema de pulverização móvel. A escolha de um sistema de pulverização móvel para depositar ácido bórico nas amostras de elevada resistividade deveu-se ao facto de o comprimento destas amostras ser demasiado elevado para permitir que a pulverização estática cobrisse, de forma homogénea, toda a superfície. O sistema de pulverização móvel permite pulverizar de forma homogénea amostras de qualquer comprimento, e é portanto mais compatível com um processo de dopagem industrial.

Os restantes passos do processo de dopagem foram iguais para os dois tipos de amostras. O processamento das amostras inicia-se com uma limpeza com solução de POLISH (75% de ácido nítrico (HNO_3), 15% de solução de ácido hidrofúorídrico ($\text{H}_2\text{O}+\text{HF}$) e 10% de ácido acético (CH_3COOH)) para remoção de impurezas metálicas e de óxido da superfície da amostra [46, 47]. O processo baseia-se nas reacções[46]



O ácido nítrico oxida a amostra, sendo o óxido de silício removido pelo HF; o papel do CH_3COOH é diluir a solução[48] de forma a que o processo seja mais controlado². Em seguida, a solução de POLISH é removida com água destilada e é feita uma passagem em HF para remover o óxido que ainda se encontre na superfície da amostra. A amostra é lavada com água destilada e seca, ainda dentro da *hotte*, usando uma pistola de pressão de azoto.

O passo seguinte é a deposição de uma solução aquosa de ácido bórico na superfície da amostra. Esta solução é preparada dissolvendo uma determinada massa de H_3BO_3 sólido em água destilada.

A água destilada utilizada é obtida purificando água corrente, usando um sistema de filtragem e de troca iónica que remove os iões da água. Numa primeira fase a água destilada utilizada nas experiências era do tipo III. Esta água é obtida fazendo passar a

²Também se poderia usar H_2O mas é preferível CH_3COOH porque H_2O é um dos produtos das reacções (2.28) e (2.29).

água corrente através de um filtro de pregas que elimina partículas em suspensão, de um filtro de carvão activado que elimina a matéria orgânica, cloro e matérias em suspensão que não tenham sido eliminadas no primeiro filtro. Em seguida a água atravessa um módulo de resinas que promove uma permuta iónica removendo iões da água. Por último a água atravessa um filtro de polipropileno de $10\ \mu\text{m}$ que remove pequenas partículas que ainda se encontrem em suspensão[49]. Mais tarde foi possível utilizar água destilada do tipo I. Esta água para além de atravessar os filtros de pregas, de carvão activado e de polipropileno referidos anteriormente, é tratada usando o sistema de purificação Direct-Q 3. No interior deste sistema a água atravessa uma membrana de osmose inversa que remove partículas, iões e bactérias, e um filtro de membrana de $0.22\ \mu\text{m}$ que remove partículas de tamanho superior aos poros do filtro[50]. Esta água tem uma concentração de iões inferior à água do tipo III, pelo que passou a ser a utilizada.

A condutividade eléctrica EC da água destilada é medida à saída do sistema de purificação, podendo-se obter a concentração máxima de iões dissolvidos na água TDS , através da expressão[51]

$$TDS = 500 EC\ \text{mg.l}^{-1} \quad (2.7)$$

em que EC é expresso em $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Na tabela 2.1 apresentam-se os valores de condutividade eléctrica e de concentração máxima de iões para as águas tipo III e tipo I.

Água	$EC\ (\mu\text{S.cm}^{-1})$	$TDS\ (\text{mg.l}^{-1})$
tipo III	0.1	50
tipo I	0.05	25

Tabela 2.1: Condutividade eléctrica e concentração máxima de iões dissolvidos para as águas tipo III e tipo I.

Apresentam-se em seguida os dois métodos de pulverização estática e móvel.

Pulverização estática

Para estudar a viabilidade deste método de dopagem, o método de pulverização estática foi utilizado na dopagem de amostras Silso com uma concentração inicial de boro de $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, procurando-se introduzir nestas amostras uma concentração de boro da ordem

de $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. De modo a garantir que as amostras eram pulverizadas com soluções de igual concentração, foi preparada uma solução de H_3BO_3 com uma concentração de $C_{\text{sol}} = 8.44 \text{ g.l}^{-1}$, com cerca de dois litros, que foi usada para todas as amostras pulverizadas³. Antes de se efectuar o depósito, a amostra é colocada na horizontal debaixo do pulverizador. A solução de H_3BO_3 é depositada na face superior da amostra.

Numa fase inicial do presente trabalho utilizou-se um pulverizador de aerossol para fazer o depósito de solução de ácido bórico. Verificou-se no entanto que as pulverizações obtidas não eram suficientemente homogéneas pelo que se passou a utilizar um aerógrafo. Foi utilizado um aerógrafo Badger 250 ligado a uma torneira de azoto, que fornece a pressão (constante) de gás necessária ao seu funcionamento.

Antes de cada pulverização a amostra é colocada debaixo do pulverizador, que se encontra a 80 cm de altura relativamente à amostra (figura 2.4). Entre o pulverizador e a amostra é colocado um tubo, com 22 cm de diâmetro, para reduzir perturbações da pulverização provocadas por correntes de ar. O tubo encontra-se a cerca de 10 cm da amostra, para que exista alguma circulação de ar, de modo a facilitar a dispersão da solução pulverizada.

Para comparar a variação espacial da massa depositada pelo aerossol e do aerógrafo, foram pulverizadas com água oito tiras de silício de 3 cm de comprimento e 0.5 cm de largura colocadas lado a lado, medindo-se a variação de massa das tiras quando pulverizadas. Foi usada uma balança digital, com uma resolução⁴ de 0.1 mg.

Na figura 2.5a podemos observar o resultado deste estudo⁵. O desvio padrão obtido foi

³A solução utilizada tem uma concentração de H_3BO_3 muito inferior ao limite de solubilidade desta substância à temperatura ambiente[52]. Não existindo qualquer precipitação, sabemos que a concentração se mantém constante ao longo do tempo.

⁴Inicialmente procurou-se fazer a calibração do pulverizador de aerossol pulverizando as tiras de silício com uma solução com uma elevada concentração de cloreto de sódio e medindo a variação de massa depois das tiras secarem. No entanto as variações de massa obtidas eram da ordem de grandeza da resolução da balança, não podendo por isso ser determinadas com rigor.

⁵Quando se efectuou este estudo surgiram alguns problemas ao pesar as fitas depois de molhadas pois estas frequentemente colavam-se umas às outras. Para evitar este problema, ao efectuar o mesmo estudo para o aerógrafo optou-se por deixar um intervalo de 2 mm entre as fitas. Este espaço é representado no gráfico por um intervalo entre as barras (figura 2.5b). Esta modificação não influencia os resultados da experiência, apenas facilita a sua execução.

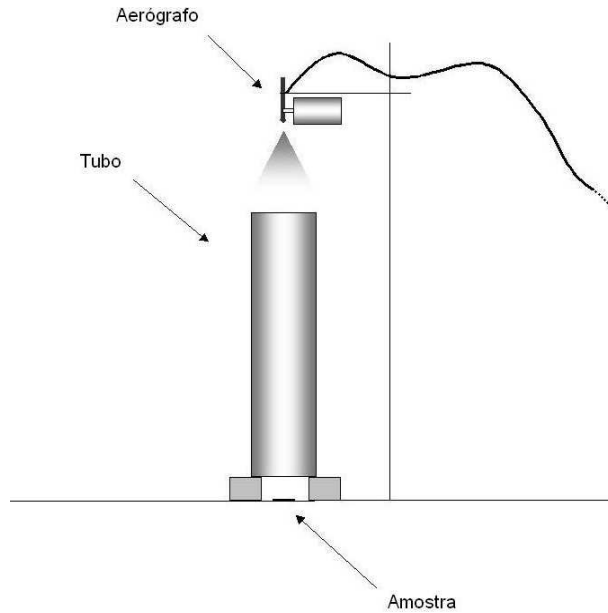


Figura 2.4: Sistema de pulverização.

de $\sigma = 16.8\%$; ao efectuar o mesmo estudo para o aerógrafo obteve-se um desvio padrão de $\sigma = 2.4\%$ (figura 2.5b).

A amostra é pulverizada durante um intervalo de tempo Δt definido para cada pulverização consoante a concentração da solução de ácido bórico utilizada e a concentração de portadores pretendida. Foram usados intervalos de tempo entre 1 e 5 segundos. A escolha do intervalo de tempo a utilizar resulta do compromisso entre os seguintes factores:

- i. Quanto menor for o tempo de pulverização mais importante se torna o erro introduzido pelo sistema de disparo.
- ii. Quanto maior for o tempo de pulverização (para a mesma abertura do aerógrafo), maior a quantidade de água sobre a amostra; o excesso de água sobre a amostra tem três inconvenientes:
 - (a) Coalescência das gotas de solução pulverizada, o que provoca um aumento da anisotropia da distribuição devido à formação de cristais na secagem (ver figura 2.6).
 - (b) Aumento da quantidade de impurezas introduzidas na amostra através da água.
 - (c) Aumento da quantidade de óxido na amostra, originado pelo maior volume de água.

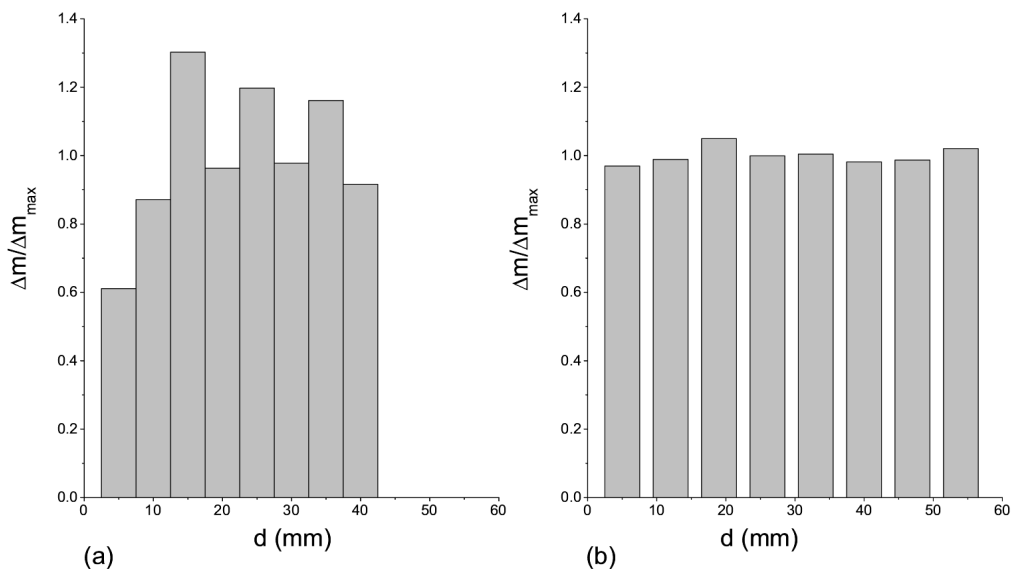


Figura 2.5: Variação espacial da massa depositada na pulverização; (a) com aerossol, (b) com aerógrafo.

Verificou-se que o fluxo do aerógrafo é menos homogêneo no início e no final de cada pulverização pelo que foi usado um sistema de disparo constituído por um obturador accionado por um relé. Quando se inicia a pulverização, a amostra encontra-se tapada pelo obturador; 2 s depois o obturador é deslocado, descobrindo a amostra e permitindo a sua pulverização; terminado o tempo de pulverização estipulado, o obturador volta a cobrir a amostra e só então termina a pulverização. Deste modo os períodos de inhomogeneidade inicial e final do fluxo são evitados, não contribuindo para a pulverização da amostra, o que garante uma maior homogeneidade e reprodutibilidade das pulverizações.

Os intervalos de tempo que o obturador demora a tapar e a destapar a amostra, ambos de 0.4 s, não são desprezáveis quando comparados com os tempos de pulverização utilizados (1 a 5 s) mas dado que o tempo de pulverização é medido entre a abertura do relé e o fecho deste, o atraso na abertura é igual ao atraso no fecho, pelo que o tempo efectivo de pulverização é igual ao tempo medido. Durante este período, o obturador descreve um ângulo de 34° . Tomando como raio da trajectória descrita pelo obturador, a distância do eixo de rotação ao centro do obturador, $r = 20.5$ cm, posso estimar o tempo que um ponto no obturador demora a percorrer a largura de 3 cm da amostra como sendo de 8 ms. O intervalo de tempo que decorre entre o (des)tapar de um bordo da amostra e o (des)tapar do outro bordo origina uma inhomogeneidade da pulverização visto que um dos bordos é



Figura 2.6: Pulverização anisotrópica de uma amostra.

pulverizado durante mais 16 ms do que o outro. Esta inhomogeneidade, que corresponde a 0.4% para uma pulverização de 5 s, poderia ser eliminada usando um obturador que, em lugar de rodar num sentido na abertura e no sentido oposto no seu fecho, fizesse uma rotação completa tapando e destapando de forma uniforme toda a superfície da amostra. Dado que existem outros erros mais significativos, como por exemplo o erro resultante de (des)ligar o sistema de disparo que se estima ser de 0.25 s, optou-se por não introduzir esta modificação no sistema⁶.

A quantidade de solução depositada na amostra depende de diferentes factores tais como o tempo de pulverização, a abertura do aerógrafo, a posição do aerógrafo relativamente à amostra e o fluxo de azoto que alimenta o aerógrafo. Depois de uma fase preliminar de exploração da técnica, determinou-se para cada ensaio a quantidade de solução depositada, pesando a massa da amostra antes e depois da pulverização.

Determinação da quantidade de boro depositada

Para determinar a quantidade de solução de ácido bórico depositada numa pulverização mediu-se com uma balança digital a massa da amostra a pulverizar antes e imediatamente depois da pulverização. A massa de solução depositada sobre a amostra m_{dep} , é calculada

⁶O período de tempo associado ao accionamento do sistema de disparo foi estimado usando duas metodologias distintas; primeiro foi cronometrado o tempo que demora a (des)ligar o sistema de disparo, depois foi medido o tempo de reacção do utilizador; os resultados foram concordantes.

usando

$$m_{\text{dep}} = m_f - m_i + m_{\text{evap}} \quad (2.8)$$

em que m_i é a massa inicial da amostra, m_f é a massa da amostra após a pulverização e m_{evap} é a massa de solução evaporada durante o percurso entre o sistema de pulverização e a balança. As massas m_i e m_f são medidas com um erro máximo de 0.1 mg e o valor de m_{evap} é calculado usando

$$m_{\text{evap}} = e \Delta t \quad (2.9)$$

em que $e = (6.4 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ mg/s é a taxa de evaporação de solução da amostra e $\Delta t = (7 \pm 0.6)$ s é o intervalo de tempo decorrido entre pulverização e pesagem. O valor de e foi obtido pulverizando a amostra com uma grande quantidade de solução, e pesando-a várias vezes durante alguns minutos; e é o declive da recta deste modo obtida (figura 2.7).

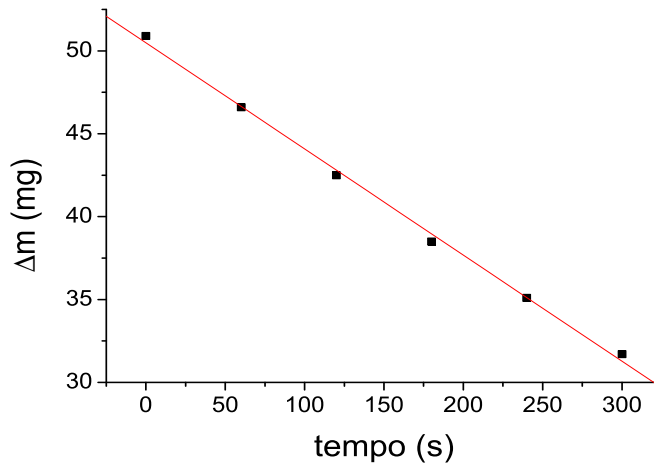


Figura 2.7: Massa de solução evaporada ao longo do tempo.

O valor de Δt foi obtido medindo cinco vezes o tempo de transporte da amostra, e calculando a média obteve-se

$$m_{\text{evap}} = (0.45 \pm 0.05) \text{ mg.}$$

O erro associado à medida da massa depositada m_{dep} é

$$\delta m_{\text{dep}} = \delta m_f + \delta m_i + \delta m_i = 0.25 \text{ mg} \quad (2.10)$$

Pulverização móvel

As amostras de silício de elevada resistividade, devido ao seu elevado comprimento (15.56 cm), não podem ser pulverizadas de forma homogénea com um sistema de pulverização estático. Foi por isso desenvolvido um sistema no qual a amostra se desloca relativamente ao pulverizador durante a pulverização, permitindo a cobertura homogénea da sua superfície com solução de ácido bórico.

O sistema de pulverização é constituído por um aerógrafo alimentado por um fluxo de azoto. O fluxo de azoto que alimenta o aerógrafo pode ser controlado variando a pressão de entrada do circuito de azoto. Após efectuar algumas experiências variando a pressão de entrada de azoto, conclui-se que introduzindo uma pressão 2.4 Bar de azoto na entrada do aerógrafo se obtinham pulverizações homogéneas e reprodutíveis, pelo que se utilizou esta pressão de azoto em todas as experiências. O sistema de pulverização é ainda constituído por uma cobertura de metal e por um porta-amostras com uma base de $25 \times 12 \text{ cm}^2$ que se desloca num sistema de translação, com a ajuda de um motor dc. A cobertura de metal tem uma ranhura de $0.5 \times 5 \text{ cm}^2$, sobre a qual é colocado o aerógrafo (figura 2.8).



Figura 2.8: Sistema de pulverização móvel.

O porta-amostras desloca-se num eixo transversal à direcção de pulverização. Antes de se iniciar a pulverização o aerógrafo é colocado na abertura apropriada. A amostra é colocada e centrada na base do porta-amostras, e o porta-amostras é colocado de modo que a sua extremidade frontal se encontre debaixo da ranhura. Uma vez posicionados a amostra e o porta-amostras, inicia-se a pulverização e o movimento do porta-amostras. Quando se atinge a posição definida para terminar a pulverização o aerógrafo é desligado

e o porta-amostras é parado.

O facto de se fazerem pulverizações consideravelmente longas (cerca de 120s), pode originar problemas de homogeneidade da pulverização. Verificou-se que o fluxo de solução emitido pelo pulverizador depende do nível da solução no seu depósito. Para efectuar pulverizações homogéneas e reprodutíveis é pois essencial fazer uma boa escolha do nível de enchimento do depósito do aerógrafo. Após uma série de experiências com o sistema de pulverização, concluiu-se que enchendo o depósito do pulverizador até sensivelmente metade da sua capacidade se obtinham pulverizações homogéneas e reprodutíveis.

Durante as pulverizações verificou-se frequentemente a queda de gotas grossas, o que obrigava a repetir a pulverização das amostras. Para resolver este problema foi introduzida uma alteração ao sistema de pulverização, colocando o pulverizador numa posição oblíqua, sendo a amostra pulverizada por um fluxo que faz um ângulo de 70° com a sua superfície⁷. A alteração introduzida no sistema de pulverização cumpriu dois objectivos: por um lado, com esta configuração, o pulverizador (aerógrafo) passa a estar numa posição mais próxima da sua posição normal de funcionamento (a vertical), tornando o seu funcionamento mais fiável e caindo menos gotas; por outro lado, as gotas grossas que ainda caírem durante a pulverização, ficam retidas no obturador, não atingindo a amostra.

Dado que nesta montagem o aerógrafo está muito mais próximo da amostra (35 cm) do que na montagem experimental utilizada na pulverização estática, verifica-se que a amostra está sob uma forte acção do fluxo de azoto que alimenta o aerógrafo. Este fluxo tem o efeito de acelerar a evaporação da solução da superfície da amostra, não sendo de excluir que o fluxo de azoto retire também uma parte da solução depositada na superfície da amostra. Este fenómeno dificulta a determinação da quantidade de boro depositada, que só pode ser feita de forma indirecta como veremos mais à frente.

Antes de iniciar as pulverizações com o sistema de pulverização móvel efectuou-se a calibração da velocidade de deslocamento do porta-amostras. Para calibrar a velocidade de deslocamento do porta-amostras fez-se variar a tensão no motor dc e mediu-se o tempo que o porta-amostras demorou a efectuar um determinado deslocamento. Verificou-se que

⁷Após a alteração do ângulo de pulverização repetiram-se estudos de homogeneidade, que demonstraram a homogeneidade das pulverizações efectuadas com a nova configuração.

para tensões entre 14 e 30 V a velocidade de deslocamento varia de forma linear com a tensão aplicada (Figura 2.9), obtendo-se a expressão para velocidade v (cm/min) em função da tensão V (V):

$$v = (0.50 \pm 0.01) V - (2.05 \pm 0.10)$$

Durante as pulverizações optámos por aplicar ao motor, uma tensão de $V=18$ V, obtendo-se uma velocidade de pulverização de $v=7.3$ cm/min.

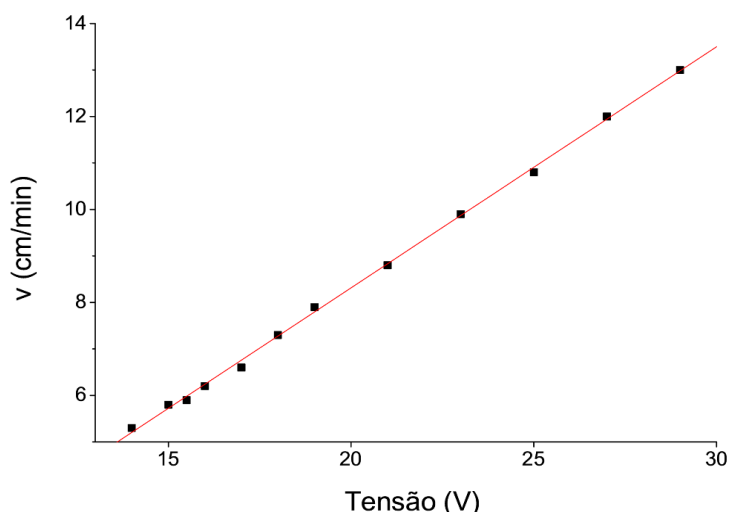


Figura 2.9: Velocidade do porta-amostras em função da tensão aplicada ao motor dc.

Determinação da quantidade de boro depositada

O tempo de duração das pulverizações efectuadas com este sistema e a rapidez do processo de evaporação da solução devido à acção do fluxo de azoto, não nos permite medir directamente a quantidade de massa de solução depositada. A determinação desta quantidade foi feita através de dois métodos indirectos. O primeiro baseou-se em pulverizações estáticas de uma amostra e o segundo consistiu em colocar uma caixa com água no porta-amostras, efectuar uma pulverização dessa caixa e medir a variação da massa da caixa durante a pulverização.

Para efectuar as medições da massa depositada em pulverizações estáticas, a amostra foi pesada e colocada sobre o porta-amostras, que se encontra imobilizado, numa posição em que o centro se encontra alinhado com a ranhura. O aerógrafo foi colocado na menor abertura para a qual a mancha de solução depositada cobre homogeneamente toda a

largura da amostra. Para esta abertura a solução pulverizada cria uma mancha com cerca de 5 cm de diâmetro. Foi utilizado um obturador para tapar a ranhura antes e depois de cada pulverização, de modo a eliminar as instabilidades iniciais e finais.

A amostra foi pulverizada durante 10 s e pesada em seguida, num processo muito semelhante ao efectuado com o sistema de pulverização estático. A massa depositada m_{dep} , foi determinada usando a expressão (2.8). O valor da massa evaporada m_{evap} , no percurso entre o sistema de pulverização e a balança, foi obtido de modo semelhante ao do sistema de pulverização estático. Primeiro foi cronometrado o tempo de deslocamento Δt , entre o porta-amostras e a balança, obtendo-se $\Delta t = 10.4 \pm 0.5$ s. Depois utilizou-se o valor da taxa de evaporação de água de uma amostra pulverizada⁸ e, previamente obtido e substituindo em (2.9) obteve-se o valor da massa evaporada

$$m_{\text{evap}} = 0.7 \pm 0.1 \text{ mg.}$$

O valor de m_f foi determinado fazendo quinze pulverizações consecutivas de 10 s (i.e. sem encher o depósito do aerógrafo), pesando a amostra após cada pulverização. Verificou-se que durante as primeiras doze pulverizações o valor de Δm toma um valor aproximadamente constante, começando a diminuir a partir da décima terceira pulverização. Tendo em conta que uma pulverização com este sistema demora cerca de 120 s, para calcular a massa média depositada numa pulverização de 10 s considerámos apenas os doze primeiros ensaios, obtivemos

$$m_f - m_i = 6.7 \pm 0.4 \text{ mg.}$$

Usando (2.8) obtemos o valor da massa depositada numa pulverização de 10 s

$$m_{\text{dep}} = 7.4 \pm 0.5 \text{ mg.}$$

Para uma velocidade de pulverização $v=7.3$ cm/min, a massa depositada numa amostra típica é

$$M = 94.4 \pm 6.4 \text{ mg.}$$

⁸Este valor de massa evaporada está subestimado pois foi obtido medindo a evaporação de água de uma amostra dentro da balança, não tendo portanto em conta o efeito do fluxo de azoto sobre a solução depositada que para este sistema é, como veremos adiante, muito importante.

O segundo método para determinar a quantidade de solução depositada pelo sistema de pulverização móvel baseou-se na análise da variação da massa de uma caixa com água quando pulverizada com este sistema. Nestas medições, além do sistema de pulverização foi utilizada uma caixa de dimensões $6 \times 10.9 \text{ cm}^2$, cheia com água destilada, tendo-se pulverizado a caixa também com água destilada. Tal como no método anterior, a massa de solução efectivamente depositada foi obtida usando (2.8). Numa primeira fase, a quantidade de massa evaporada durante o processo de pulverização foi obtida tendo em conta a taxa de evaporação de água de uma caixa dentro da balança. Verificou-se que a estimacção da quantidade de água evaporada era demasiado baixa, muito inferior à diminuição de massa da caixa verificada durante a pulverização. A evaporação de água de uma caixa durante a pulverização com o aerógrafo é muito superior à evaporação de uma caixa em repouso dentro da balança, pois para além da caixa se estar a mover sobre o porta-amostras, está também sujeita ao fluxo de azoto que alimenta o aerógrafo, que aumenta significativamente a taxa de evaporação.

Para determinar o valor da massa de água que se evapora durante a pulverização, mediu-se a variação de massa da caixa durante um ensaio em que esta foi sujeita a uma pulverização sem água, isto é, a caixa com água foi pulverizada pelo aerógrafo tendo este o depósito vazio. Deste modo a caixa foi submetida ao efeito conjunto do deslocamento no porta-amostras e do fluxo de azoto (de longe o efeito mais importante) sem ser pulverizada com água, permitindo-nos medir a quantidade de água evaporada durante uma pulverização:

$$e = 0.77 \pm 0.04 \text{ mg/s}$$

Efectuaram-se em seguida três pulverizações da mesma caixa. Para cada pulverização foi medida a variação da massa entre o início e o final da pulverização e cronometrado o tempo de pulverização. Tendo em conta o valor de e , obteve-se que durante uma pulverização de uma caixa de dimensões $6 \times 10.9 \text{ cm}^2$ é depositada uma massa de $63.4 \pm 4.0 \text{ mg}$ de solução. A quantidade de massa depositada por unidade de comprimento é $5.8 \pm 0.4 \text{ mg/cm}$ pelo que para uma amostra típica ($L=15.56 \text{ cm}$) a quantidade de solução depositada é

$$M = 89.9 \pm 6.2 \text{ mg.}$$

Os valores de massa depositada durante uma pulverização com $v = 7.3 \text{ cm/min}$, são

muito semelhantes, apesar de os métodos utilizados para determinar a quantidade de solução evaporada se basearem em hipóteses distintas. Dado o acordo entre os resultados obtidos por dois métodos independentes, vamos considerar que numa pulverização a esta velocidade, mantendo constantes a abertura do aerógrafo e o fluxo de azoto que o alimenta, a massa de solução de ácido bórico depositada, M , é dada pelo valor médio entre valores obtidos pelos dois métodos, ou seja admitimos que $M = 92$ mg, e tomamos este valor para determinar a concentração de solução de ácido bórico a utilizar na dopagem das amostras.

2.2.2 Determinação da fracção de área da amostra coberta por B_2O_3

Como já foi referido, as amostras de silício depois de pulverizadas com uma solução de H_3BO_3 e secas, são colocadas no forno de recristalização óptica onde são aquecidas até à temperatura de fusão ($1412^\circ C$ [44]). A $450^\circ C$ já só se encontra óxido de boro na superfície da amostra; com o aumento de temperatura no interior do forno vai iniciar-se uma competição entre evaporação de óxido de boro e difusão de boro através da reacção (2.4). Para podermos determinar a quantidade de óxido de boro evaporada e a quantidade de boro difundida para o interior da amostra, precisamos de saber qual a área da amostra que se encontra coberta por óxido de boro, antes de os processos de evaporação de B_2O_3 e de difusão de boro se iniciarem. Definimos o coeficiente ζ como representando a fracção de área da amostra que a $450^\circ C$ se encontra coberta por óxido de boro. Vamos agora determinar o valor de ζ para uma pulverização típica.

A dopagem de uma amostra de silício inicia-se com a sua pulverização com uma solução de ácido bórico com uma concentração C_{sol} . Após a secagem, a amostra fica com um depósito seco de massa m_{seco} , sendo que uma fracção β desta massa é ácido bórico (H_3BO_3), e o restante é água (H_2O). Em seguida a amostra é aquecida até à sua temperatura de fusão.

A uma temperatura de $100^\circ C$ já toda a água da amostra se evaporou, ficando apenas o H_3BO_3 . Quando se atinge a temperatura de $450^\circ C$, todo o ácido bórico se transformou em óxido de boro mais água segundo as reacções (2.1)-(2.3); toda a água terá então abandonado a amostra, ficando apenas o óxido de boro.

A área da amostra que a 450 °C se encontra coberta por óxido de boro é

$$A = \zeta A_{\text{am}} \quad (2.11)$$

em que A_{am} é a área total da superfície da amostra.

Considerando por simplicidade que o óxido de boro se encontra na amostra sob a forma de gotas achatadas em que a coberta por óxido de boro é proporcional à massa de B_2O_3 presente, $m(B_2O_3)$, isto é

$$A \propto m(B_2O_3)$$

O coeficiente ζ pode ser escrito como

$$\zeta = \zeta_0 \beta \gamma \quad (2.12)$$

em que ζ_0 é a fracção da superfície da amostra coberta pelo resíduo seco ($H_2O + H_3BO_3$), β é a fracção de massa do resíduo seco constituída por H_3BO_3 e γ é a fracção de massa de H_3BO_3 que fica na amostra sob a forma de B_2O_3 .

Da equação (2.3) resulta que

$$\gamma = \frac{\frac{1}{2}M(B_2O_3)}{M(H_3BO_3)} \quad (2.13)$$

em que $M(B_2O_3)$ e $M(H_3BO_3)$ são respectivamente as massas molares do óxido de boro e do ácido bórico. Como $M(H_3BO_3) = 61.83$ g, e $M(B_2O_3) = 69.62$ g vem

$$\gamma = 0.563.$$

Para obter os coeficientes ζ_0 e β fizeram-se várias pulverizações de uma amostra com uma solução de ácido bórico de concentração $C_{\text{sol}} = 8.44$ g/l. A massa da amostra foi medida antes de cada pulverização e imediatamente depois, obtendo-se a quantidade de solução depositada m_{dep} usando a equação (2.8). Após secar, a amostra foi de novo pesada obtendo-se a massa de resíduo seco, m_{seco} , através de

$$m_{\text{seco}} = m_{\text{ps}} - m_i \quad (2.14)$$

em que m_{ps} é a massa da amostra depois de pulverizada e seca. Admitindo que a solução depositada tem a densidade da água, o volume de solução depositado V_{dep} vem

$$V_{\text{dep}} = \rho(H_2O) m_{\text{dep}} \quad (2.15)$$

Usando o valor da concentração de solução de ácido bórico utilizada, C_{sol} , obtemos a massa ácido bórico depositada na amostra $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$

$$m(\text{H}_3\text{BO}_3) = C_{\text{sol}} V_{\text{dep}} \quad (2.16)$$

Pelo que a fracção de ácido bórico no resíduo seco β é dada por

$$\beta = \frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{m_{\text{seco}}} \quad (2.17)$$

Para as pulverizações analisadas obtivemos

$$\beta = 0.86 \pm 0.03 \quad (2.18)$$

Para determinar a fracção da superfície da amostra coberta por resíduo seco, ζ_0 , a amostra foi fotografada com o auxílio de um microscópio, obtendo-se fotografias ampliadas de zonas pulverizadas da amostra. Nestas fotografias podemos observar algumas manchas mais escuras que correspondem a zonas ocupadas por gotas de resíduo seco (figura 2.10).

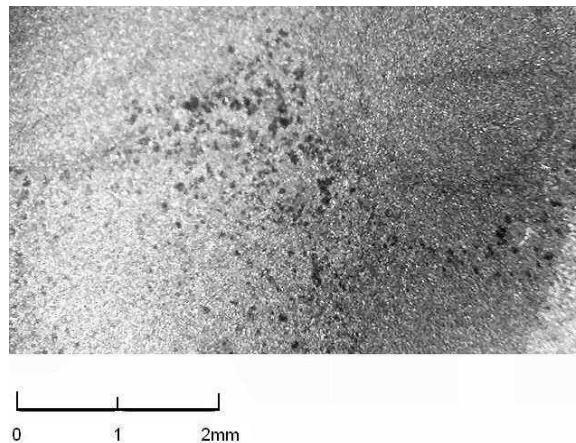


Figura 2.10: Fotografia de amostra analisada; as manchas escuras constituem o resíduo seco (i.e. $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

Com a ajuda de um programa de análise de imagem determinou-se para cada fotografia o número de gotas de resíduo seco e a sua respectiva área, obtendo-se deste modo a área de amostra coberta com resíduo seco, e o valor de ζ_0 . Neste estudo foram também determinadas as dimensões médias de uma gota obtendo-se uma área média de $40 \mu\text{m}$ e uma altura média de $5 \mu\text{m}$. O valor obtido para ζ_0 foi

$$\zeta_0 = 0.027 \pm 0.004 \quad (2.19)$$

Usando os valores de β , γ e ζ_0 , obtém-se

$$\zeta = \zeta_0 \beta \gamma = 0.013 \pm 0.002. \quad (2.20)$$

O que significa que numa experiência típica aos 450°C, cerca de 1.3% da superfície da amostra está coberta com gotas de óxido de boro.

2.3 Recristalização

Após a secagem, a amostra é introduzida no forno de recristalização óptica, onde ocorrerá a fusão e a mistura de boro no silício.

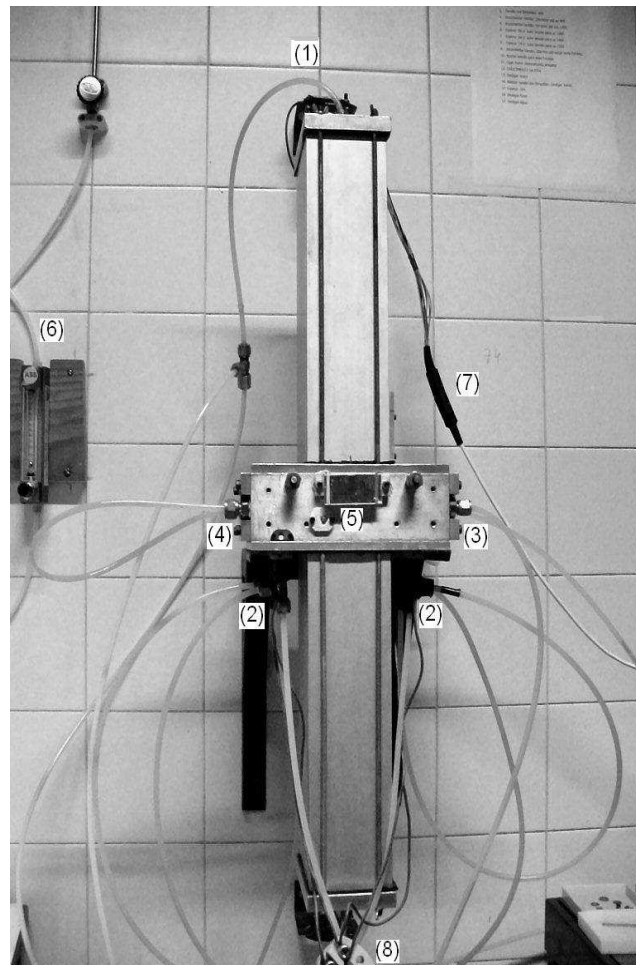


Figura 2.11: Forno de recristalização óptica: (1) entrada de árgon, (2) eléctrodos, (3) entrada de água, (4) saída de água, (5) janela, (6) fluxómetro, (7) alimentação do motor, (8) alimentação dos eléctrodos.

A amostra é aquecida por duas lâmpadas de halogéneo de 1000 W que são alimentadas por um Variac, que permite controlar facilmente a tensão aplicada.

Após efectuar a focagem das lâmpadas, de modo a que a radiação se concentre numa zona com uma largura aproximada de 2 mm, a amostra é colocada no porta-amostras⁹, o forno é fechado e inicia-se a lavagem da sua atmosfera, introduzindo um fluxo de árgon constante, para que o oxigénio inicialmente presente no interior do forno seja expulso para o seu exterior. O tempo de lavagem típico é de 20 min (para um volume interno de 6.3l). O fluxo de árgon utilizado nestas experiências variou entre 1.1 e 3l/min, e em cada experiência foi mantido sempre constante até ao final do processo de recristalização. O árgon é introduzido no forno por duas entradas que se situam nas tampas, inferior e superior, e é retirado por duas saídas situadas na parte de trás do corpo do forno (Figura 2.11).

A amostra é aquecida aumentando a tensão aplicada nas lâmpadas, até que se funda a zona da amostra onde a radiação está concentrada, formando-se a denominada zona fundida (figura 2.12); a amostra é então deslocada com o auxílio de um motor passo-a-passo, fazendo a zona fundida percorrer toda a amostra, que é assim recristalizada. O corpo do forno e os eléctrodos das lâmpadas são arrefecidos através de dois circuitos de água independentes.

Após a lavagem da atmosfera do forno, o Variac é ligado com uma tensão de 40 V, subindo-se 10 V em cada 2 minutos até se chegar os 90 V. Considerando que na fase de aquecimento a temperatura dentro do forno é aproximadamente proporcional ao quadrado da tensão aplicada, estima-se que entre os 90 e os 130 V, o silício tem a sua transição frágil-dúctil[53]. Nesta fase o risco de ocorrerem fracturas internas na amostra é elevado, razão

⁹A amostra é presa ao porta-amostras por uma extremidade ficando na vertical, para verificar se existe alguma perda de solução de ácido bórico por deslizamento quando esta é colocada na vertical, pulverizaram-se duas amostras de silício com uma solução de ácido bórico. Após a secagem estas amostras foram colocadas num forno, uma colocada na horizontal e a outra colocada na vertical. As amostras foram aquecidas as 200 °C durante 10 min numa atmosfera de azoto. Verificou-se que a variação da massa de solução depositada nas duas amostras foi semelhante, correspondendo à evaporação da água presente na solução e à desidratação da molécula de ácido bórico segundo as equações (2.1) a (2.3), mostrando que após a secagem, o escorregamento de solução para fora de uma amostra colocada na vertical não é significativo.

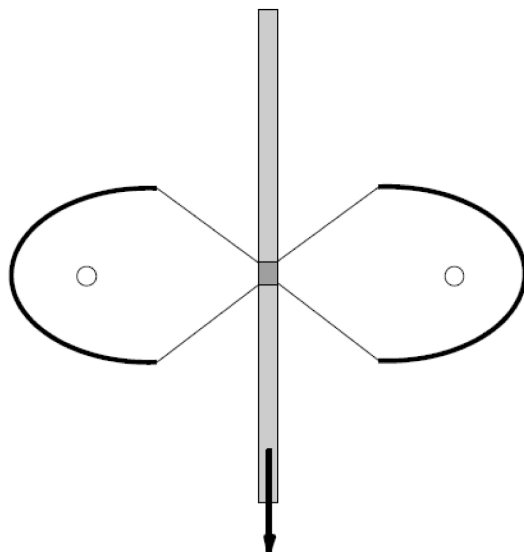


Figura 2.12: Zona fundida (região mais escura).

pela qual se efectua uma subida mais lenta, 5 V/2 min, entre os 90 e os 130 V. Acima dos 130 V a tensão é aumentada com maior rapidez até surgir zona fundida (tipicamente aos 200 V); a tensão é ainda reajustada para que a zona estabilize. Na figura 2.13 podemos observar o perfil típico de subida de tensão das lâmpadas que aquecem o forno.

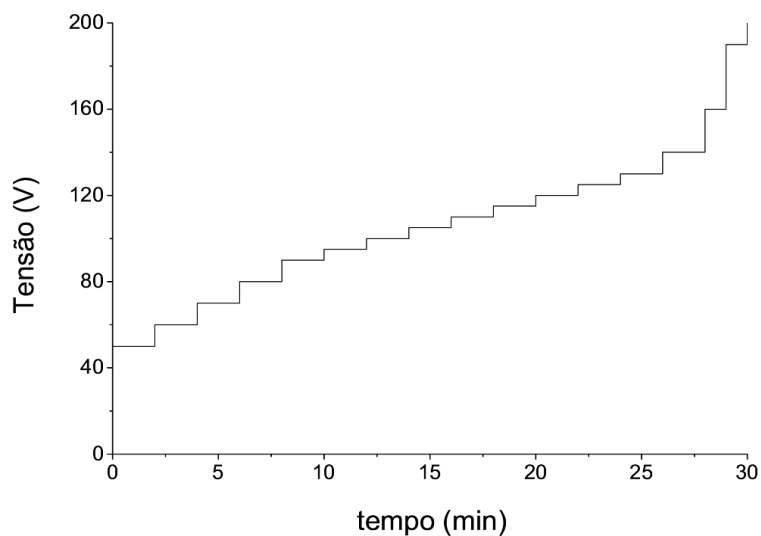


Figura 2.13: Perfil de subida tensão utilizado.

Depois de surgir a zona fundida utiliza-se o motor passo-a-passo para deslocar a amostra, que é deste modo recristalizada. A recristalização pode ser feita de cima para baixo, ou de baixo para cima, consoante o movimento da amostra é efectuado de baixo

para cima, ou de cima para baixo, respectivamente.

Terminada a recristalização reduz-se a tensão nas lâmpadas de forma gradual e, desliga-se o Variac, mantendo-se o árgon e a água ligados durante mais 15 minutos. Deste modo o forno irá arrefecer, mantendo-se a atmosfera limpa de oxigénio durante o arrefecimento do forno. Após este período de arrefecimento é fechada a torneira de árgon. Fecha-se também a água na mesma altura.

Depois de arrefecer, a amostra é retirada e limpa com uma solução de HF que remove o óxido que estiver à superfície.

2.3.1 Caracterização das amostras

Determinação da resistividade

Na figura 2.14 podemos observar um esquema da configuração utilizada para medir a resistividade. A corrente circula entre as pontas dos extremos, e a tensão é medida entre as pontas intermédias; utilizaram-se distâncias entre pontas, s , de 1 e 2 mm.

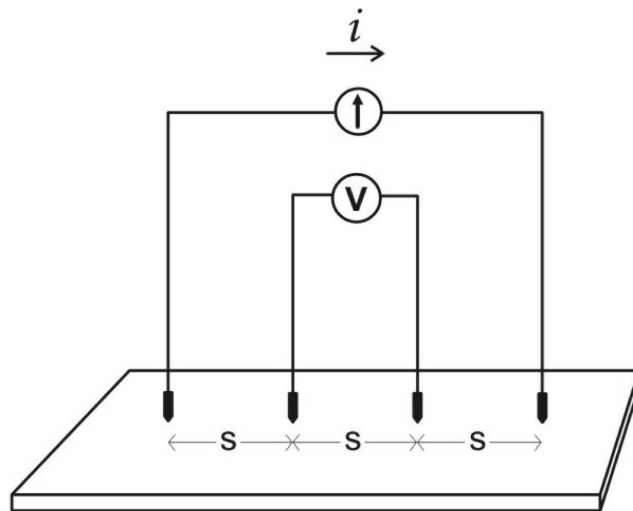


Figura 2.14: Esquema da configuração do método dos 4 pontos utilizada.

A resistividade é obtida usando o método dos quatro pontos com[54, 55]

$$\rho = F_C \frac{V}{i} t \quad (2.21)$$

em que i é a corrente introduzida, V é a diferença de potencial medida, t é a espessura da amostra, e F_C é um factor de correcção. Sempre que a espessura da amostra t é inferior a

metade da distância entre pontas de prova (i.e. $t \leq s/2$), e a distância do pontas de prova ao bordos da amostra d é superior a quatro vezes a distância entre as pontas s ($d \geq 4s$) podemos considerar a aproximação infinita[54] para F_C^{10} pelo que temos $F_C = 4.532$.

Apesar de ser de implementação mais difícil do que os métodos de dois pontos, a interpretação de resultados é muito mais directa. No método dos quatro pontos as pontas de prova medem a resistividade para áreas relativamente grandes da amostra, o que limita a sua resolução espacial.

Numa fase inicial foram testados dois sistemas para medir a resistividade. O primeiro constituído por quatro pontas de tungsténio maleáveis que quando sujeitas a forças de pressão muito elevadas (por vezes necessárias para promover o contacto eléctrico entre a ponta e a amostra) se dobravam sobre si, não garantindo que a distância entre as pontas se mantivesse constante. O segundo sistema de medição testado era constituído por quatro alfinetes de aço, separados entre si por 2 mm, pressionados contra a amostra por duas molas, estabelecendo de uma forma eficiente o contacto eléctrico ponta-amostra, e mantendo constante a distância entre as pontas de prova. Este sistema tinha como grande inconveniente o facto de com frequência as amostras se partirem durante as medições.

Numa terceira fase foi adquirido um dispositivo SP4 Probe Head da Lucas Labs, com pontas de tungsténio rígidas que distam entre si 1 mm (figura 2.15).

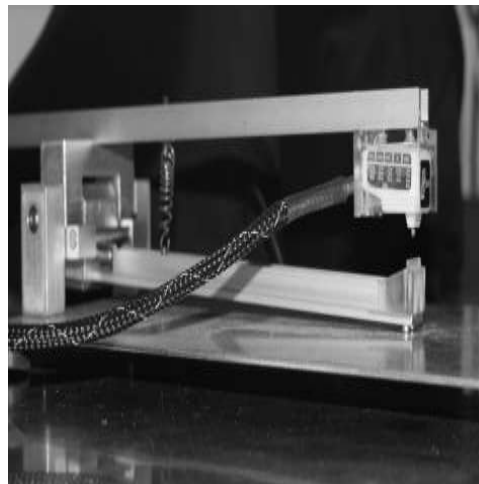


Figura 2.15: Sistema de 4 pontos com ponta de prova SP4 Probe Head.

Este sistema produz resultados fiáveis e não põe em risco as amostras a caracterizar,

¹⁰O erro máximo cometido para $d = 4s$ é de 8%, e de 6% para $d = 5s$.

pelo que passou a ser utilizado.

Algumas amostras que tinham sido caracterizadas com o sistema de medição com pontas de alfinete aço foram de novo caracterizadas com o sistema SP4. Dado que os valores de resistividade obtidos pelos dois sistemas foram idênticos, conclui-se que estes produzem resultados equivalentes pelo que os valores de resistividade obtidos com os dois sistemas são apresentados de forma indiferenciada.

Tipicamente a resistividade foi medida em ambos os lados da amostra, sendo feitas medições que distam entre si de 4 a 5 mm⁽¹¹⁾.

Usando um espessómetro desenvolvido no laboratório[56], é determinada a espessura da amostra nos pontos onde previamente foi medida a resistividade. Esta medição é indispensável para amostras recristalizadas, uma vez que a recristalização pode fazer variar a espessura da amostra. São também eliminados erros devidos à não uniformidade da espessura das amostras originais. O sistema é composto por dois transdutores de movimento fixos a um suporte de alumínio em forma de U e por um circuito que soma electronicamente os sinais dos dois transdutores e amplifica o sinal resultante (figura 2.16). A tensão de saída deste circuito é proporcional à espessura da amostra, e pode produzir resultados com uma precisão de $2\mu\text{m}$ (no entanto, as medidas foram feitas com uma precisão de $10\mu\text{m}$).

As dimensões das amostras caracterizadas, e a distância ao bordo d a que as medições foram efectuadas ($d \geq 8\text{ mm}$ no caso do sistema com pontas de aço, $d \geq 4\text{ mm}$ no caso da cabeça SP4) verificam as condições necessárias para que se possa considerar a aproximação infinita para F_C .

Determinação do número de portadores

Num semiconductor do tipo p, a resistência eléctrica diminui quando se aumenta a concentração de portadores maioritários (buracos). Para determinar a concentração de dopante introduzida, calculou-se a resistividade em função da concentração de portadores N

¹¹Nalguns casos em que se pretendeu fazer um estudo local mais detalhado, foram feitas medições de 2 em 2 mm.

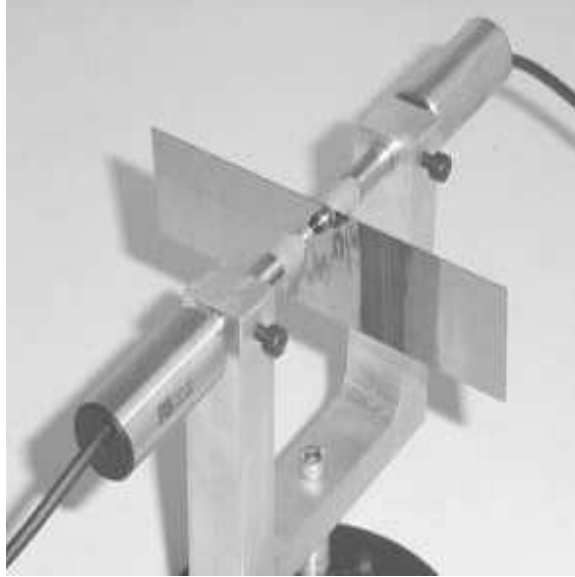


Figura 2.16: Sistema para medir a espessura das amostras.

(Figura 2.17) utilizando a relação[57]

$$\rho = \frac{1}{qN\mu_p} \quad (2.22)$$

em que q é a carga do electrão, μ_p é a mobilidade dos portadores maioritários. Neste cálculo utilizaram-se valores de μ_p obtidos experimentalmente para diferentes valores de concentração[58].

Fazendo uma regressão linear obteve-se uma expressão que permite calcular a concentração de portadores a partir da resistividade:

$$\log(N) = m \log(\rho) + b \quad (2.23)$$

em que $m = -1.051$ e $b = 16.177$.

Quando N se encontra no intervalo $10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, esta expressão permite determinar a concentração de portadores com um erro máximo inferior a 10%. Como neste trabalho nos interessa sobretudo conhecer a ordem de grandeza da concentração final de portadores, a precisão de N obtida através de (2.23) é suficiente.

Determinação da fracção de boro incorporada

Para obter a taxa de incorporação de boro nas amostras assumimos que o número de átomos de boro é igual ao número de portadores de carga positiva existentes na amostra,

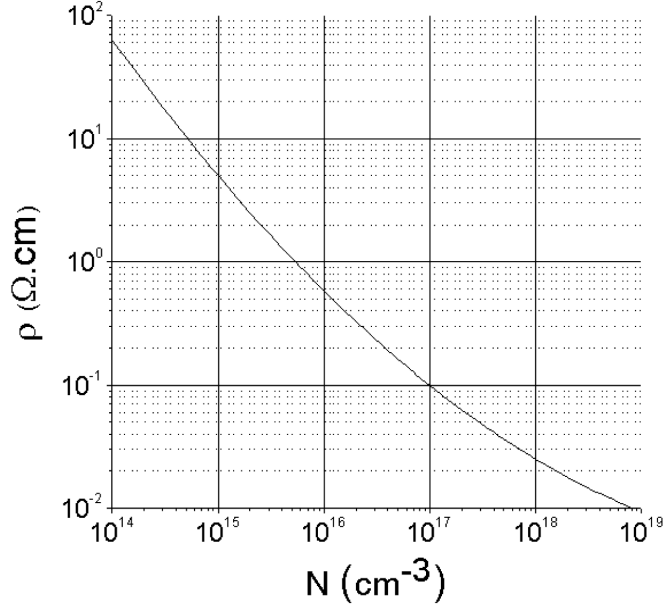


Figura 2.17: Variação da concentração de portadores com a resistividade para silício dopado com boro.

ou seja consideramos que todos os átomos de boro incorporados são electricamente activos. A taxa de incorporação, f_{inc} , é dada por

$$f_{inc} = \frac{N}{N_{dep}} \quad (2.24)$$

em que N é a concentração de portadores que se obtém e N_{dep} é a concentração de portadores que se obteria se a totalidade de átomos de boro depositada fosse incorporada. O erro associado a f_{inc} é dado por

$$\delta f_{inc} = N_{dep} \delta N + \frac{N}{N_{dep}^2} \delta N_{dep}. \quad (2.25)$$

em que δN e δN_{dep} são, respectivamente, os erros associados a N e a N_{dep} . A concentração de portadores N é calculada a partir de (2.23) e a concentração N_{dep} é dada por

$$N_{dep} = \frac{C_{sol} N_A V}{M(\text{H}_3\text{BO}_3)} = \frac{C_{sol} N_A m_{dep}}{M(\text{H}_3\text{BO}_3) \rho(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.26)$$

em que $C_{sol} = 8.44 \pm 0.01 \text{ g/l}$ é a concentração da solução utilizada, V e m são respectivamente, o volume e a massa de solução depositada, $\rho(\text{H}_2\text{O})$ é a densidade da água, e N_A é o número de Avogrado.

A solução de H_3BO_3 utilizada é bastante diluída, por isso consideramos que a densidade desta solução é igual à da água. A massa de solução depositada sobre a amostra m_{dep} , é calculada usando (2.8). Obtendo-se, como vimos na secção 2.2, $\delta m_{\text{dep}} = 0.25 \text{ mg}$.

Assumindo que as únicas fontes de erro de N_{dep} são δm_{dep} e δC_{sol} vem

$$\delta N_{\text{dep}} = \frac{N_A m_{\text{dep}}}{M(\text{H}_3\text{BO}_3) \rho(\text{H}_2\text{O})} \delta C_{\text{sol}} + \frac{C_{\text{sol}} N_A}{M(\text{H}_3\text{BO}_3) \rho(\text{H}_2\text{O})} \delta m_{\text{dep}} \quad (2.27)$$

2.4 Resultados experimentais preliminares

Nesta secção são apresentados os primeiros resultados da caracterização do método de dopagem por pulverização de ácido bórico (SBA). É analisada a dependência da quantidade de boro incorporada com os diversos parâmetros de recristalização e é demonstrada a possibilidade de controlar a quantidade de boro incorporada fazendo variar estes parâmetros. São também apresentados os resultados da medição da resistividade em profundidade de uma amostra Silso dopada com ácido bórico.

2.4.1 Variação da fracção incorporada

O método de dopagem por pulverização com ácido bórico foi inicialmente aplicado a amostras de silício, com concentrações de boro da ordem de 10^{16} cm^{-3} , procurando-se introduzir concentrações de boro superiores a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Estas amostras foram dopadas usando o sistema de pulverização estático.

Numa primeira fase analisou-se a variação da quantidade de boro incorporada quando se variavam diversos parâmetros tais como:

- tempo de pulverização
- concentração de solução de ácido bórico utilizada
- abertura do aerógrafo

Verificou-se que quando se aumenta qualquer um destes parâmetros a quantidade de boro incorporada nas amostras também aumenta, pelo que foi demonstrado que a quantidade de boro incorporada é maior quando a quantidade de ácido bórico depositada

é mais elevada, podendo-se controlar a quantidade de boro introduzida variando um dos parâmetros referidos.

Na figura 2.18 apresentam-se os gráficos da variação da quantidade de boro incorporada com a quantidade depositada para os dois sentidos de recristalização, de baixo para cima e de cima para baixo. A fracção de boro incorporada nas amostras recristalizadas de baixo para cima é de $(16.5 \pm 3.8\%)$, sendo de $(12.8 \pm 4.2)\%$ para as amostras recristalizadas de cima para baixo.

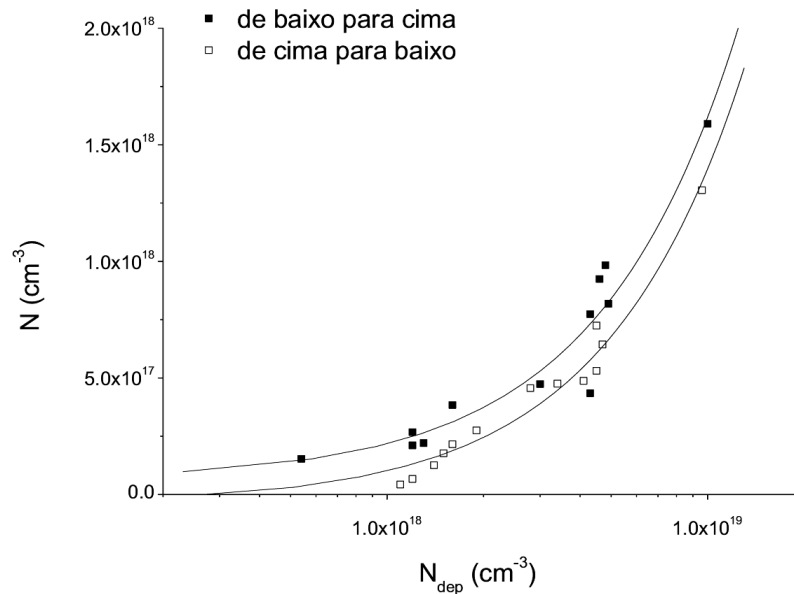


Figura 2.18: Variação de quantidade de boro incorporada (N) com a quantidade depositada (N_{dep}) para amostras Silso; ■ recristalização de baixo para cima, □ recristalização de cima para baixo.

2.4.2 Distribuição de boro ao longo da espessura da amostra

Embora a pulverização com ácido bórico seja feita só num lado da amostra é de esperar que devido à convecção do líquido a mistura na zona fundida distribua de forma eficiente os átomos de boro ao longo da espessura amostra. Esta hipótese foi confirmada pela obtenção em inúmeras amostras de distribuições de boro iguais em ambos lados.

Para analisar a distribuição de boro ao longo da espessura de uma amostra dopada com ácido bórico, mediu-se a resistividade em ambos os lados de uma amostra com $380 \mu m$ de

espessura dopada com ácido bórico, utilizando o método dos quatro pontos. Em seguida submeteu-se a amostra a um ataque químico mergulhando-a numa solução de POLISH (75% de ácido nítrico (HNO_3), 15% de solução de ácido hidrófluorídrico ($\text{H}_2\text{O}+\text{HF}$) e 10% de ácido acético (CH_3COOH)) até a sua espessura diminuir cerca de $10\ \mu\text{m}$. Após o ataque químico mediu-se de novo a resistividade nas duas faces da amostra, fazendo-se em seguida um novo ataque químico. Este procedimento foi repetido até a amostra atingir uma espessura de $210\ \mu\text{m}$. Na figura 2.19 apresentam-se os resultados das medições de resistividade. Os resultados são apresentados em duas séries que representam os conjuntos de medições efectuadas em cada um dos lados da amostra, denominados lado A e lado B.

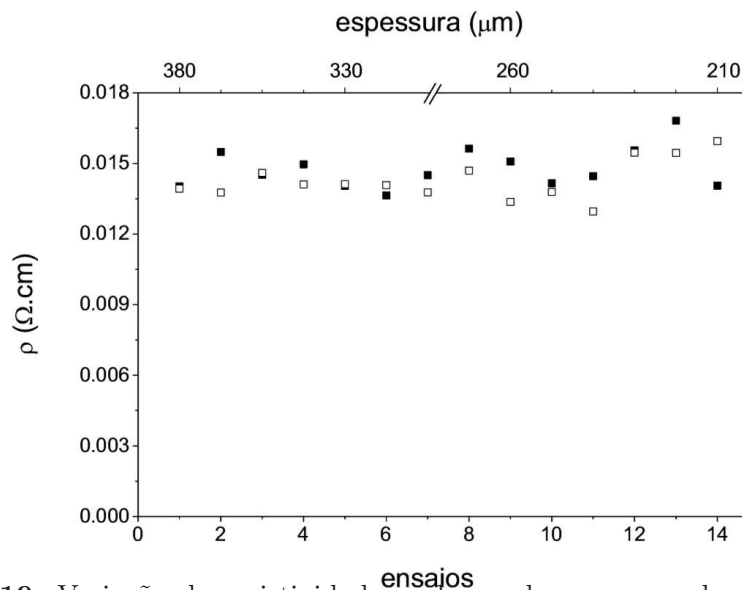


Figura 2.19: Variação da resistividade ao longo da espessura de uma amostra dopada com H_3BO_3 ; (■) lado A, (□) lado B.

Podemos verificar que a distribuição de resistividade ao longo da espessura da amostra é aproximadamente constante. Os resultados obtidos têm uma dispersão compatível com os erros associados às medições de resistividade e de espessura, pelo que se conclui que o boro se distribui de forma homogénea ao longo da espessura da amostra.

2.5 Conclusões

Neste capítulo foi determinada a fracção de área coberta por ácido bórico para uma pulverização típica. Determinou-se também a fracção de área da amostra que posteriormente fica coberta por óxido de boro. Calculou-se que, para uma pulverização típica, quando se atinge a temperatura de 450°C, 1.7% da superfície da amostra encontra-se coberta com óxido de boro.

Neste capítulo foi também efectuada uma caracterização preliminar do método de dopagem SBA. Nesta caracterização mostrou-se que a quantidade de boro incorporada depende linearmente da quantidade de ácido bórico depositada. A fracção de boro incorporada é diferente para cada um dos sentidos de recristalização, sendo de 16.5% nas amostras recristalizadas de baixo para cima, e de 12.8% nas amostras recristalizadas de cima para baixo.

Nesta caracterização preliminar verificou-se também que a resistividade de uma amostra dopada com o método SBA, varia muito pouco ao longo da espessura da amostra, mostrando que o boro incorporado se distribui de forma uniforme ao longo da espessura.

Capítulo 3

Modelação do processo SBA

Neste capítulo são apresentados os modelos teóricos que permitem descrever o processo de dopagem SBA, e entender os seus resultados.

Na primeira secção deste capítulo é descrito o perfil de temperatura do forno de recristalização óptica. São também apresentados os modelos que descrevem a evaporação de óxido de boro (B_2O_3) no interior do forno, e a difusão sólida de boro para o interior da amostra. Na segunda secção deste capítulo são apresentados os resultados de uma simulação de dinâmica de fluidos computacional (CFD) do forno de recristalização óptica. São também discutidos os mecanismos que determinam a variabilidade da incorporação de boro ao longo das amostras, e são apresentados resultados de distribuições de boro ao longo das amostras.

3.1 Evaporação e difusão de óxido de boro

O processo de dopagem inicia-se com a pulverização das amostras com uma solução aquosa de ácido bórico de concentração C_{sol} . Após secar, a amostra fica com um depósito seco de massa m_{seco} , sendo que uma fracção β desta massa é ácido bórico (H_3BO_3), e o restante é água (H_2O). A amostra é então aquecida até fundir. Vimos no capítulo anterior que durante o aquecimento da amostra até à sua fusão, ocorre a evaporação de toda a água presente, verificando-se também a desidratação progressiva da molécula de ácido bórico, segundo as reacções (2.1)-(2-3), de modo que a $450^\circ C$ o único composto que se encontra

na superfície da amostra é o óxido de boro.

Embora a temperatura de ebulição de B_2O_3 seja de cerca¹ de $2000^\circ C$, a sua taxa de evaporação começa a ser significativa para $T > 900^\circ C$. Para esta ordem de temperaturas começa também a ser relevante a difusão de boro para interior da amostra segundo a reacção (2.4).

Para determinar a variação da taxa evaporação de B_2O_3 e da difusão de boro com a temperatura é necessário conhecer o perfil de temperatura no interior do forno de recristalização.

3.1.1 Perfil de temperatura no forno

O sistema de aquecimento do forno de recristalização é constituído por duas lâmpadas de halogéneo de 1000 W e por dois espelhos elípticos que focam a radiação numa zona sobre a amostra onde ocorrerá a fusão. A amostra é posteriormente deslocada usando um motor passo-a-passo, de modo a que zona fundida percorra a amostra.

Durante a recristalização o perfil de temperatura no interior do forno tem a forma apresentada na figura 3.1.

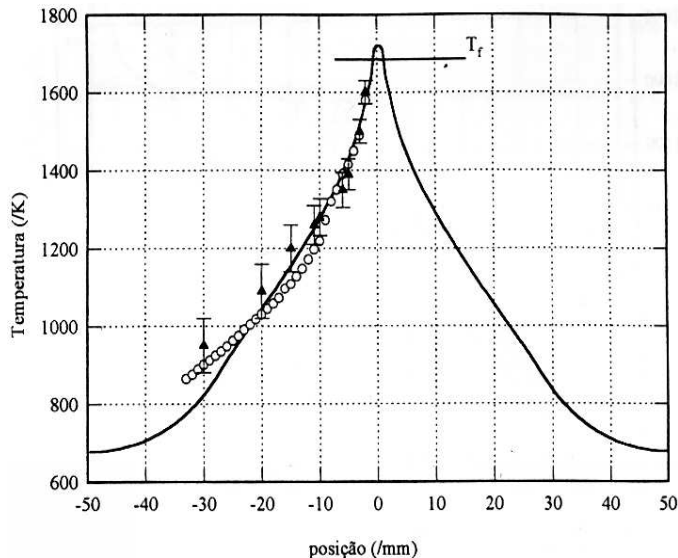


Figura 3.1: Perfil de temperatura no forno: Simulação numérica (curva), valores experimentais obtidos por método directo (círculos) e por método indirecto (triângulos)[61].

¹A literatura apresenta algumas incongruências no valor para a temperatura de ebulição do B_2O_3 , variando entre 1860 e $2065^\circ C$ [59, 60].

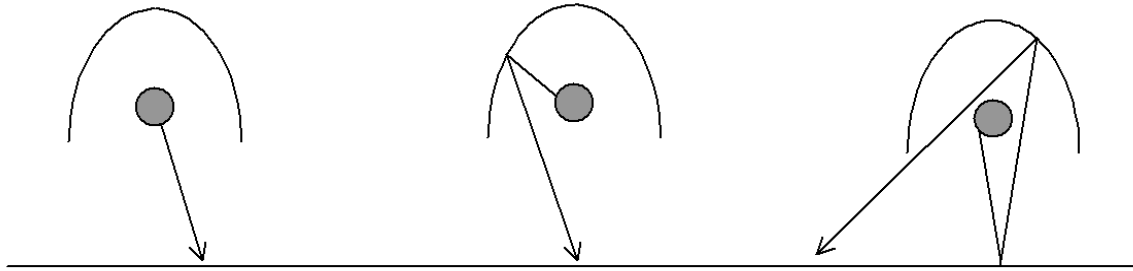


Figura 3.2: Componentes consideradas para a radiação; (a) componente difusa, (b) componente focada, e (c) componente redistribuída.

A curva representada foi obtida numericamente por J. M. Serra[61] considerando três contribuições diferentes para a radiação sobre a amostra (figura 3.2):

- contribuição da componente difusa (proveniente das lâmpadas);
- componente focada (proveniente dos espelhos);
- componente redistribuída (radiação que depois de emitida pela amostra, volta ao espelho e é novamente redistribuída pela fita).

São também apresentados valores de temperatura no interior do forno, obtidos usando dois métodos distintos, um directo e outro indirecto. O método directo consistiu em colar um termopar de Pt/PtRd (i.e Platina/Platina Rádio 10%) na zona central da fita e efectuar um varrimento da amostra com uma lâmpada ligada, do lado oposto ao lado que foi montado o termopar, evitando deste modo que o termopar receba radiação directa. O método indirecto baseou-se na relação conhecida entre a temperatura e a espessura da camada de óxido de silício (SiO_2) sobre a amostra[62]. Para determinar o perfil de temperatura no interior do forno de forma indirecta, foi colocada uma amostra no seu interior e durante cinco horas foi mantida uma zona fundida imóvel com 2mm largura, em atmosfera oxidante. Seguidamente obteve-se a distribuição de SiO_2 sobre a amostra, inferindo-se o perfil de temperatura no interior do forno usando a relação atrás referida. Para amostras sem óxido, obteve-se um gradiente de temperatura junto à zona fundida de cerca de $50^\circ\text{C}/\text{mm}$.

Foram também analisados os estudos do perfil de temperatura efectuados por J. C. Henriques[63], neste caso o gradiente de temperatura obtido junto à zona fundida foi de $84^\circ\text{C}/\text{mm}$. As medições de temperatura foram efectuadas fazendo um varrimento com

um termopar de Ni/NiCr(Níquel/Níquel Crómio) colocado sobre a amostra. Este método tem no entanto três desvantagens importantes:

- o facto do termopar não ser colado provoca uma deficiência no acoplamento térmico entre o termopar e a amostra, não se podendo por isso garantir que a temperatura medida pelo termopar seja de facto a temperatura da amostra;
- o termopar utilizado não é o mais adequado para fazer estas medições, visto ter uma temperatura máxima de operação de 1367 °C;
- o termopar estava exposto à radiação directa das lâmpadas, o que induz um erro importante nas medidas efectuadas. Os resultados deste método deveriam ter sido validados por medições efectuadas com o forno aquecido com uma só lâmpada, focando a radiação do lado oposto ao do termopar evitando assim a radiação directa sobre o termopar.

Dado que todas as experiências foram efectuadas com velocidades de recristalização inferiores a 10 mm/min, e para estas velocidades não existir qualquer efeito da velocidade na distribuição de temperatura[64, 65], assumimos que para todas as recristalizações efectuadas o gradiente de temperatura na vizinhança da zona fundida é dado por

$$\frac{dT}{dx} = 50 \text{ }^\circ\text{C/mm} \quad (3.1)$$

Considerando agora que a evaporação e difusão de B₂O₃ só se tornam relevantes para temperaturas superiores a T= 927 °C, e dado que na maior parte das experiências se utilizou uma velocidade de recristalização de 3 mm/min, utilizando o gradiente de temperatura junto à zona fundida apresentado podemos obter um perfil de temperatura que varia linearmente com o tempo,

$$T = 927 + 2.5 t \quad (3.2)$$

t é o tempo em segundos, e T é a temperatura em °C. Daqui em diante este perfil de temperatura será utilizado nos nossos cálculos, excepto quando houver indicação em contrário.

3.1.2 Evaporação do óxido de boro

A variação da massa, m , de óxido de boro que se encontra na amostra é dada por

$$\frac{dm}{dt} = -A\mu \quad (3.3)$$

em que A é a área da amostra coberta por óxido de boro e μ é a taxa de evaporação de óxido de boro por unidade de área, que varia com a temperatura. Já vimos que

$$A = \zeta A_{\text{am}} \quad (3.4)$$

em que A_{am} é a área da superfície da amostra e ζ é a fracção da superfície da amostra coberta por óxido de boro. Na secção 2.2 determinou-se o valor do coeficiente ζ para uma pulverização típica, obtendo-se $\zeta = 0.013$. O que significa que depois de se ter evaporado toda a água da amostra e de terem decorrido as reacções (2.1)-(2.3) cerca de 1.3% da superfície da amostra está coberta por óxido de boro.

Taxa de evaporação

A taxa de evaporação de óxido de boro por unidade de área μ , é dada por[66]

$$\mu = p_v \sqrt{\frac{M(\text{B}_2\text{O}_3)}{2\pi RT}} \quad (3.5)$$

em que $p_v(T)$ é a pressão de vapor de B_2O_3 à temperatura T .

Assim a massa de B_2O_3 que se evapora por unidade de tempo é dada por

$$\frac{dm}{dt} = -A\mu = -Ap_v \sqrt{\frac{M(\text{B}_2\text{O}_3)}{2\pi RT}} \quad (3.6)$$

A pressão de vapor, $p_v(T)$, obtém-se usando a equação de van't Hoff[67]:

$$\ln(p_v) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}(T)}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}(T)}{R} + \ln(p_0) \quad (3.7)$$

em que p_0 é a pressão de referência, R é a constante dos gases perfeitos e ΔH_{vap} e ΔS_{vap} são, respectivamente, as variações de entalpia e de entropia na transição de fase do estado líquido para o estado gasoso:

$$\Delta H_{\text{vap}}(T) = H_{\text{gas}}(T) - H_{\text{liq}}(T) \quad (3.8)$$

$$\Delta S_{\text{vap}}(T) = S_{\text{gas}}(T) - S_{\text{liq}}(T) \quad (3.9)$$

Utilizando valores conhecidos[42] para H_{gas} , H_{liq} , S_{gas} e S_{liq} , e baseando-nos em resultados análogos obtidos para outros compostos químicos[70], extrapolaram-se expressões para $H_{\text{liq}}(T)$, $S_{\text{liq}}(T)$, $H_{\text{gas}}(T)$ e $S_{\text{gas}}(T)$, válidas no intervalo de temperaturas entre 1000 K e 1500 K,

$$H_{\text{liq}} = 0.130 T - 1.6 \times 10^{-7} \frac{1}{T} - 1304.05 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \quad (3.10)$$

$$S_{\text{liq}} = 0.055 T - 74707.51 \frac{1}{T} + 224.28 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \quad (3.11)$$

$$H_{\text{gas}} = 0.106 T + 10184.28 \frac{1}{T} - 892.46 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \quad (3.12)$$

$$S_{\text{gas}} = 0.048 T - 47764.43 \frac{1}{T} + 382.68 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \quad (3.13)$$

Para determinar a quantidade de óxido de boro que se evapora ao longo do tempo utilizaram-se estas expressões e as equações (3.5) a (3.9). Neste cálculo admitimos que a evaporação de óxido de boro se processa de modo que a área coberta por B_2O_3 não varia, isto é, assumimos que durante a evaporação de óxido as gotas deste composto reduzem apenas a sua altura, mantendo-se constante a área da sua superfície. Neste cálculo tivemos também em conta que para uma experiência típica a velocidade de recristalização foi de 3 mm/min, pelo que a temperatura na vizinhança da zona fundida varia segundo (3.2). Usando esta relação, podemos escrever as expressões de H_{gas} , H_{liq} , S_{gas} , S_{liq} e consequentemente de p_v em função do tempo.

Para obter a massa de óxido de boro evaporada no intervalo de tempo $[0, t]$ integramos (3.6) na forma

$$m_{\text{evap}}(t) = -A \int_0^t dt' p_v(t') \sqrt{\frac{M(B_2O_3)}{2\pi R (927 + 2.5t')}} \quad (3.14)$$

Resolvendo numericamente a equação (3.14) concluímos que, para uma recristalização típica ao fim de 90s toda a massa depositada na amostra já se evaporou, altura em que a amostra se encontra a uma temperatura de 1150 °C.

Utilizando a expressão obtida para a pressão de vapor podemos também determinar a forma como a velocidade de recristalização influencia o processo de evaporação.

Neste estudo, para além da velocidade de 3 mm/min, foram analisadas as velocidades de

recristalização, $v = 6$ e 9 mm/min. Tendo em conta que na vizinhança da zona fundida o gradiente de temperatura é de 50 °C/mm, o perfil de temperatura para estas velocidades obedece às expressões:

$$T = 927 + 5t \quad \Leftarrow v = 6 \text{ mm/min} \quad (3.15)$$

$$T = 927 + 7.5t \quad \Leftarrow v = 9 \text{ mm/min} \quad (3.16)$$

Utilizando as expressões (3.15) e (3.16) podemos obter equações análogas a (3.14) que nos permitem determinar, para cada uma das velocidades, a variação com o tempo da massa de óxido evaporado da amostra. Na tabela 3.1 apresenta-se o tempo o fim do qual se conclui evaporação de óxido de boro, t_{evap} , e a temperatura correspondente, T_{evap} , para as três velocidades de recristalização analisadas.

v (mm/min)	t_{evap} (s)	T_{evap} (°C)
3	90	1150
6	51	1180
9	36.4	1200

Tabela 3.1: Tempo e temperatura de evaporação do B_2O_3 para $v = 3, 6$ e 9 mm/min.

Tendo em conta os perfis de temperatura (3.2), (3.15) e (3.16) que se verificam para cada uma das velocidades, podemos também determinar a distância da zona fundida a que ocorre a evaporação de óxido de boro. Os cálculos efectuados permitem concluir que, para as três velocidades de recristalização analisadas, a maior parte do óxido de boro (mais de 60%) se evapora a uma distância da zona fundida entre 4 e 6 mm. Tomando como referência um ponto na amostra a 6 mm da zona fundida, determinou-se para as três velocidades a quantidade de óxido de boro que falta evaporar neste ponto e o tempo decorrido até que a zona fundida chegue a esse ponto.

Os resultados obtidos permitem-nos concluir que, apesar de para velocidades de recristalização mais elevadas o óxido de boro se evaporar mais rapidamente, permanecendo menos tempo na superfície da amostra, a evaporação de óxido de boro ocorre mais próximo da zona fundida e o tempo decorrido entre a evaporação de óxido de boro e o surgimento da zona fundida é inferior.

v (mm/min)	$\frac{m_0 - m_{\text{evap}}}{m_0}$ (%)	t_d (s)
3	61%	120
6	80%	60
9	87%	40

Tabela 3.2: Massa de B_2O_3 não evaporada num ponto a 6 mm da zona fundida e tempo decorrido até se alcançar a temperatura de fusão do silício, para $v= 3, 6$ e 9 mm/min.

3.1.3 Difusão sólida de boro

Para temperaturas superiores a 900°C os processos de evaporação de óxido de boro e de difusão de boro ocorrem em simultâneo. O processo de difusão de boro para o interior da amostra decorre enquanto o óxido de boro permanece na superfície da amostra, sendo interrompido quando se conclui a evaporação de óxido de boro. As concentrações de boro introduzidas nas amostras são suficientemente baixas para que se possa utilizar o modelo da difusão contínua de Fick[68] para descrever a difusão de boro no silício² quando este se encontra na fase sólida. Para determinar a quantidade de átomos de boro difundidos vamos admitir que a difusão de átomos de boro é unidimensional, que se faz na direcção perpendicular à superfície da amostra e para o seu interior.

A teoria de Fick baseia-se na analogia entre transferência de material numa solução e transferência de calor por condução, sendo a equação de difusão de Fick análoga à equação de difusão de calor. Para uma concentração de soluto baixa e difusividade D constante é

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (3.17)$$

em que $C(x,t)$ é a concentração de soluto à profundidade x ao fim de um tempo de difusão t .

O processo de dopagem desenvolvido consiste em depositar uma determinada massa de boro na superfície da amostra e aquecê-la de modo a que os átomos de boro se difundam para o seu interior. Dado que apenas uma pequena parte do boro depositado se vai

²Este modelo deixa de ser válido quando a concentração de dopante é da ordem da concentração intrínseca de portadores no silício n_i , quando a difusividade depende da concentração.

difundir antes da sua evaporação, a solução da equação (3.12) que mais se adequa a esta situação é a que admite concentração de dopante à superfície C_{sup} constante³. Admitindo que se têm as condições iniciais e de fronteira⁴

$$\begin{cases} C(x,0) = 0 \\ C(0,t) = C_{\text{sup}} \\ C(\infty, t) = 0 \end{cases}$$

a solução da equação de difusão vem então

$$C(x,t) = C_{\text{sup}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3.18)$$

em que erfc é a função complementar de erro e D (cm^2/s) é a difusividade do boro que varia com a temperatura da forma[68]

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_0}{k_B T} \right] \quad (3.19)$$

em que D_0 é o factor de frequência e E_0 é a energia de activação para o boro.

Nestes cálculos vamos considerar que a concentração de superfície é igual ao limite de solubilidade do boro no silício, na área da superfície da amostra coberta com óxido de boro, A , e igual a zero na área restante.

O limite de solubilidade do boro no silício varia com a temperatura de acordo com[69]:

$$C_{\text{lim}}(T) = c_{\text{lim}} \exp \left[-\frac{E_{\text{sol}}}{k_B T} \right] \quad (3.20)$$

em que $c_{\text{lim}} = 9.25 \times 10^{22}$ átomos/ cm^3 e $E_{\text{sol}} = 0.73$ eV.

Por isso a concentração de superfície, C_{sup} é dada por

$$C_{\text{sup}}(T) = c_{\text{lim}} \exp \left[-\frac{E_{\text{sol}}}{k_B T} \right] A$$

Considerando uma velocidade de recristalização de 3 mm/min, podemos utilizar (3.2) para obter uma expressão para a concentração de superfície em função do tempo:

$$C_{\text{sup}}(t) = c_{\text{lim}} \exp \left[-\frac{E_{\text{sol}}}{k(927 + 2.5t)} \right] A \quad (3.21)$$

³A solução da equação de Fick que admite concentração total de dopante constante, denominada de solução gaussiana, pressupõe que todo o dopante introduzido se vai difundir para dentro da amostra, o que não se verifica nesta situação.

⁴Como o boro é introduzido na amostra sob a forma de B_2O_3 , vamos admitir também que os átomos de boro se separam dos átomos de oxigénio e se vão difundir no silício.

Dado que a difusividade D é função da temperatura por (3.2) tem-se $D(T) \equiv D(t)$, pelo que a concentração de átomos difundidos para interior da amostra ao longo do tempo é dada por

$$C(x,t) = C_{\text{sup}}(t) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D(t)t}} \right] \quad (3.22)$$

Integrando esta expressão ao longo da espessura podemos obter a variação ao longo do tempo da concentração de átomos de boro, para um dado ponto na amostra

$$C(t) = \int_0^{\text{esp}} C(x,t) dx = \int_0^{\text{esp}} C_{\text{sup}}(t) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D(t)t}} \right] dx \quad (3.23)$$

E dado que o processo de difusão de boro termina quando o óxido de boro se evapora completamente, o número de átomos que se difundem para o interior da amostra, N_{dif} , é dado por

$$N_{\text{dif}} = \int_0^{t_{\text{evap}}} C(t) dt = \int_0^{t_{\text{evap}}} \int_0^{\text{esp}} C_{\text{sup}}(t) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D(t)t}} \right] dx dt \quad (3.24)$$

em que t_{evap} é o tempo de evaporação do óxido de boro.

Considerando este modelo de difusão e admitindo que a área da gota permanece constante, durante os processos de evaporação e difusão, concluiu-se que numa experiência típica só 0.3% do boro depositado se difunde para o interior da amostra. Como vimos anteriormente, o modelo utilizado assume que a evaporação de cada uma das gotas de óxido de boro se faz através da redução da altura da gota (e portanto com área constante). Um possível refinamento do modelo seria considerar que o óxido de boro se deposita na amostra sob a forma de gotas semi-esféricas que se evaporam de forma isotrópica e portanto (1) a área de evaporação é maior do que a área de contacto com o silício (área relevante para o processo de difusão); e (2) a área de difusão diminui ao longo do processo de evaporação. Esta variante do modelo de evaporação-difusão foi implementada numericamente tendo-se verificado que a fracção de átomos incorporados se mantinha da ordem de 0.3%. Este valor parece-nos demasiado pequeno para explicar os resultados experimentais obtidos. Esta discrepância entre resultados experimentais e previsões do modelo podem estar associada a efeitos não lineares originados pela variação da difusividade com a concentração ou a outros fenómenos como a redução na eficiência do processo de evaporação devido à formação de óxidos durante o processo de recristalização.

Considerou-se no entanto que a inclusão destes mecanismos mais complexos no modelo de evaporação-difusão nos afastaria do âmbito deste trabalho, sobretudo porque para interpretar as fracções incorporadas e os perfis de incorporação obtidos é necessário introduzir outros mecanismos de incorporação de boro, que serão descritos em seguida.

3.2 Mecanismos de incorporação de boro

Na primeira secção deste capítulo foi descrito o quadro teórico em que se insere o método de dopagem por pulverização com ácido bórico, que nos permite prever os resultados do processo de dopagem. Nessa secção para além de ser apresentado o perfil de temperatura no forno, foram expostos os modelos de evaporação e de difusão.

Apesar de a difusão sólida ser um processo fundamental para descrever a incorporação de boro no silício, os resultados experimentais não podem ser explicados recorrendo apenas a este mecanismo de incorporação.

Nos processos de dopagem efectuados verificaram-se variações importantes da quantidade de boro incorporada ao longo do comprimento das amostras (Figura 3.3). Durante estas experiências verificou-se também que a fracção de boro incorporada nas amostras varia com alguns parâmetros de recristalização, como sejam a direcção de recristalização ou o fluxo de árgon utilizado.

Para explicar as variações da quantidade de boro incorporada ao longo das amostras, e a variação da fracção de boro incorporada com as condições de recristalização, foi necessário encontrar mecanismos que não são descritos pelos modelos teóricos apresentados.

Uma das possibilidades de explicação analisadas foi a segregação de boro no silício líquido. Utilizando um modelo de arrefecimento misto[36, 37], que considera um arrefecimento típico de zona fundida em quase toda a recristalização, e o já referido arrefecimento normal na extremidade final da recristalização, com uma dimensão igual à largura da zona fundida. Admitindo também uma concentração inicial de boro constante, e tendo em conta o valor do coeficiente de segregação de boro $k= 0.8$ [31], determinou-se a distribuição de boro ao longo das amostras, determinada pelo mecanismo de segregação. O modelo de

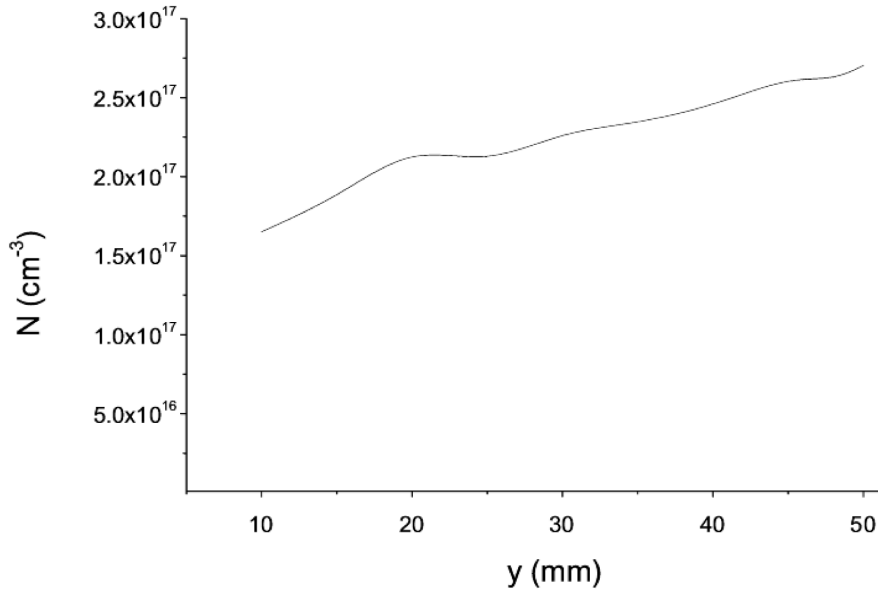


Figura 3.3: Exemplo de perfil de incorporação de boro numa amostra Silso.

segregação utilizado prevê que a concentração de boro seja no início da recristalização de $0.8 C_0$, subindo muito rapidamente até ao seu valor de equilíbrio C_0 . A concentração atinge o seu valor de equilíbrio ao fim de alguns milímetros e mantém-se constante até perto do final da recristalização. Junto à extremidade final, em regime de arrefecimento o normal, a concentração de boro aumenta de forma acentuada. Este modelo só prevê variações da concentração de boro incorporada em zonas muito próximas das extremidade inicial, e da extremidade final, não permitindo portanto explicar as variações da quantidade de boro incorporada que se observaram.

Para explicar o aumento de concentração de boro da parte inferior das amostras para a sua parte superior observado em algumas amostras, considerou-se a existência de um mecanismo de evaporação-transporte-deposição de óxido de boro[71] que é discutido em detalhe na subsecção 3.2.2.

Verificou-se também que em algumas amostras a incorporação de boro era inferior na extremidade em que terminava a recristalização. Este efeito pode ser entendido considerando que nesta zona o condicionamento térmico é diferente do resto da amostra, como é discutido na subsecção 3.2.3.

Para além destes efeitos é frequente observarem-se pontos em que a resistividade medida sugere uma densidade de portadores muito diferente da obtida nos pontos vizinhos,

estas grandes variações da resistividade podem ser atribuídas ao facto de, estes pontos se encontrarem na proximidade de fronteiras de grão. Ao efectuar medições da resistividade na proximidade de fronteiras de grão, utilizando o método dos quatro pontos, as linhas de corrente que circulam entre as pontas de prova atravessam dois cristais diferentes cruzando a fronteira de grão. A resistividade deste modo obtida não depende apenas da concentração de portadores local, passando também a depender de outras variáveis, tais como as dimensões dos grãos próximos ou a concentração de impurezas armadilha[72]. Este tipo de efeitos são mais visíveis em amostras com elevadas concentrações de impurezas, sobretudo porque frequentemente a concentração de impurezas é mais elevada na fronteira de grão do que nos cristais contíguos[73]. Dado que as amostras de elevada resistividade têm concentrações de ferro importantes[74] é de esperar que exista acumulação de ferro nas fronteiras de grão e que esta acumulação influencie fortemente os valores da resistividade na proximidade dessa fronteiras.

Frequentemente a concentração de impurezas é mais elevada na fronteira de grão do que nos cristais contíguos[73] e esta diferença de concentrações tem uma importância determinante para o valor da resistividade local[73, 72]. Antes de se iniciar a descrição dos mecanismos referidos serão apresentados os resultados obtidos por simulação numérica para as distribuições de temperatura e velocidade do gás no interior do forno de recristalização óptica, necessários para a discussão que se segue.

3.2.1 Simulação CFD do forno de recristalização

Para poder compreender melhor os processos que decorrem no interior do forno de recristalização efectuou-se uma simulação de dinâmica de fluidos computacional (CFD), de modo a determinar a distribuição de velocidades e de temperaturas do fluido que compõe a atmosfera interior do forno.

Como em qualquer ferramenta de cálculo de elementos finitos, a definição do modelo começa pela definição do domínio computacional e da malha de integração. Na preparação do modelo para a simulação introduziram-se as dimensões do forno de recristalização e da amostra de silício, tendo-se considerado uma amostra com dimensões $156 \times 35 \times 0.3 \text{ mm}^3$, ou seja iguais às dimensões das amostras de elevada resistividade processadas. Foram também

introduzidas as propriedades termodinâmicas relevantes dos materiais que compõem a forno e a sua atmosfera. Para descrever as propriedades da atmosfera de argon, introduziu-se a constante adiabática do argon, bem como as variações com a temperatura do calor específico a pressão constante C_p , da condutividade térmica κ , e da viscosidade dinâmica para o argon μ . Para os materiais sólidos que compõem o corpo do forno e para o silício, foram introduzidas as temperaturas de fusão dos materiais, e as variações com a temperatura do calor específico, da densidade, e da condutividade térmica de cada material.

O passo seguinte é definir as condições iniciais e de fronteira. Neste estudo admitiram-se as condições fronteira seguintes:

- A zona fundida encontra-se à temperatura de fusão do silício (1412 °C).
- As paredes do corpo central do forno (arrefecidas por um circuito de água) encontram-se a uma temperatura de 27°C (300K).
- A parte exterior das lâmpadas encontra-se a uma temperatura de 200 °C e não existe transmissão de energia por radiação.
- O perfil de temperaturas na amostra de silício é determinado pelos mecanismos de condução e convecção de calor.
- O fluxo de argon que entra e sai do forno é fixo.
- O argon entra no forno a uma temperatura de 10°C.

Como condições iniciais considerou-se que as chaminés superior e inferior do forno e o porta-amostras se encontram à temperatura de 27°C.

Dado que com esta modelação se pretendia sobretudo descrever o mecanismo de convecção do fluído no interior do forno, e descrever de uma forma qualitativa as distribuições de temperatura e velocidade do gás no interior do forno, para reduzir a complexidade do modelo e torná-lo menos exigente do ponto de vista computacional o mecanismo de radiação não foi considerado, admitindo-se que no interior do forno só há trocas de energia por condução e convecção.

Neste modelo não foi também considerado o movimento da amostra, tendo sido apenas estudadas algumas situações estáticas em que a zona fundida se encontra numa determi-

nada posição da amostra. Dado que as velocidades de recristalização utilizadas são muito inferiores às velocidades do gás no interior do forno, o modelo estático analisado permitem-nos obter uma boa descrição dos fenómenos que ocorrem durante a recristalização, em particular dos fenómenos que queremos que estudar com detalhe, como sejam a interacção entre a atmosfera em torno da amostra, e em toda a zona quente do forno. Este modelo permite-nos também conhecer a distribuição de temperatura, e velocidade do gás em toda a atmosfera do forno.

Os estudos de distribuições de temperaturas e velocidades do fluido efectuados baseiam-se na discretização das equações de Navier-Stokes[75] para as três direcções. As soluções destas equações são resolvidas iterativamente ao longo da malha de integração usando o programa Solid Works e a sua ferramenta de CFD CosmoFloworks[76]. Com este modelo simplificado foi possível executar as simulações numéricas num computador pessoal em intervalos de tempo relativamente curtos.

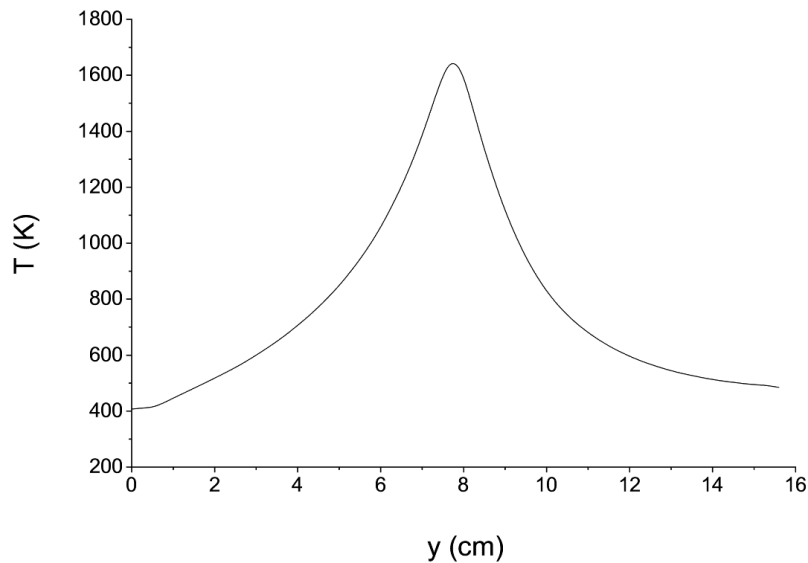


Figura 3.4: Distribuição de temperatura na amostra obtida através de simulação numérica, com a zona fundida no centro da amostra.

Na figura 3.4 apresenta-se a distribuição de temperatura na amostra obtida com este modelo. Esta distribuição é semelhante à que foi previamente obtida por Serra[61] e que foi apresentada no capítulo anterior, tendo-se obtido um gradiente de temperatura junto à zona fundida muito próximo do valor de $50^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ obtido por Serra, demonstrando a

validade do modelo utilizado.

Considerando as condições anteriores foram analisadas três posições da amostra no forno:

1. amostra colocada de modo que a zona fundida se encontra na extremidade inferior da amostra;
2. amostra colocada de modo que a zona fundida se encontra no centro da amostra;
3. amostra colocada de modo que a zona fundida se encontra na extremidade superior da amostra.

Para cada uma destas posições foram analisadas duas situações:

- i. abertura da tampa de cima do forno estreita com fluxo de argon de 1l/min.
- ii. abertura da tampa de cima do forno alargada⁵ com fluxo de argon de 3l/min.

Os resultados obtidos nas simulações efectuadas evidenciaram que, para qualquer das três posições da amostra, as distribuições de temperatura e de velocidade do fluido na atmosfera do forno não variam de forma significativa para as situações (i) e (ii), pelo que na discussão que se segue vamos apenas analisar os resultados das simulações efectuadas com as condições de (ii), isto é com a abertura da tampa de cima do forno alargada e um fluxo de argon de 3l/min.

Na figura 3.5 são apresentados os gráficos da distribuição de temperatura na atmosfera junto à amostra, para a situação em que a zona fundida se encontra no centro da amostra. As curvas apresentadas representam a variação de temperatura ao longo de linhas paralelas à amostra. Foram analisadas distribuições de temperatura para linhas a distâncias de 0 mm (sobre a superfície da amostra), 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5 e 2 mm, à frente e atrás das amostra. Para todas as linhas o ponto de ordenada $y = 0$ corresponde à altura da extremidade inferior da amostra, e seu comprimento é igual ao da amostra.

⁵A situação (i) corresponde às condições de recristalização utilizadas no processamento das amostras Silso, e de uma parte das amostras de silício de elevada resistividade. Após terem surgido alguns problemas nas recristalizações passou a utilizar-se um fluxo de argon de 3l/min e optou-se por alargar a tampa de cima do forno. Esta configuração foi utilizada na recristalização da maior parte das amostras de silício de elevada resistividade.

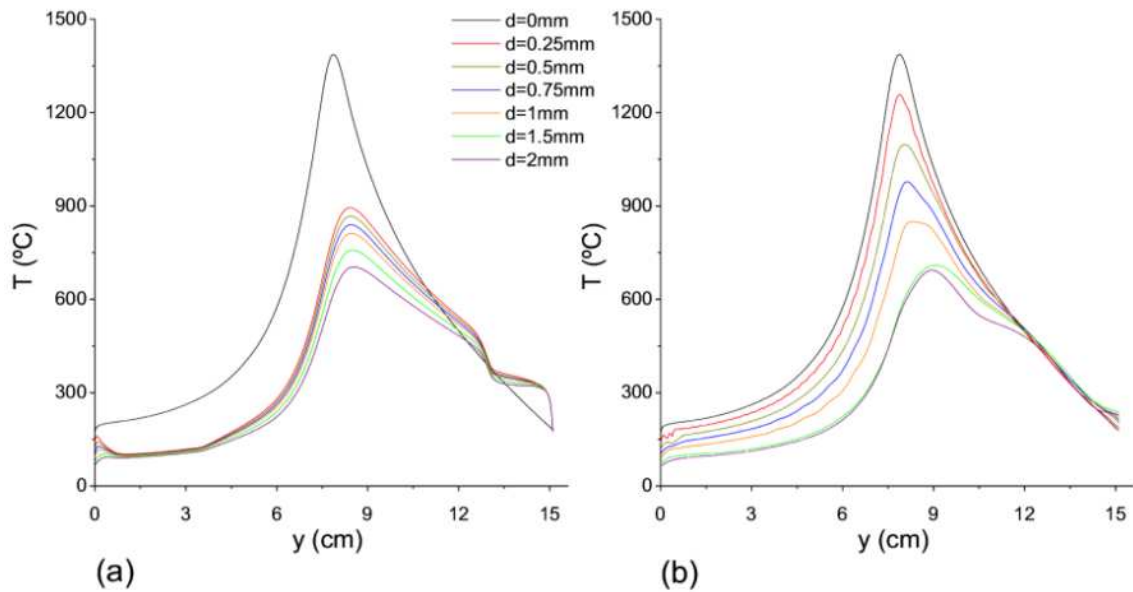


Figura 3.5: Distribuição de temperatura na atmosfera: (a) junto à superfície frontal, (b) junto à superfície traseira.

Para as três posições da zona fundida analisadas, verificou-se que as distribuições de temperatura junto à amostra, ao longo da direcção paralela à amostra, reproduzem as distribuições de temperatura na amostra, verificando-se um máximo no valor da temperatura num ponto próximo da altura a que se encontra a zona fundida e uma forte diminuição da temperatura quando nos afastamos desse ponto. Verifica-se também que a temperatura máxima diminui muito rapidamente quando aumenta a distância à amostra.

Podemos também observar que as distribuições de temperatura não são simétricas relativamente à amostra, nomeadamente a diminuição de temperatura é muito mais rápida junto à parte da frente da amostra do que junto à sua superfície traseira. Esta assimetria na distribuição de temperatura justifica-se pelo facto de a circulação de argón no forno ser menos constrangida na parte da frente da amostra do que na sua parte de trás.

Na figura 3.6 é apresentado um diagrama da parte central do forno, com a amostra de silício colocada de modo que a zona fundida se encontra no centro da amostra. Podemos verificar que junto à superfície traseira o porta-amostras limita fortemente a circulação de argón o que não acontece junto à superfície frontal da amostra, por isso a taxa de renovação de argón é muito mais elevada junto à parte da frente da amostra do que atrás da amostra. Este facto é comprovado pelas diferenças verificadas na distribuição de

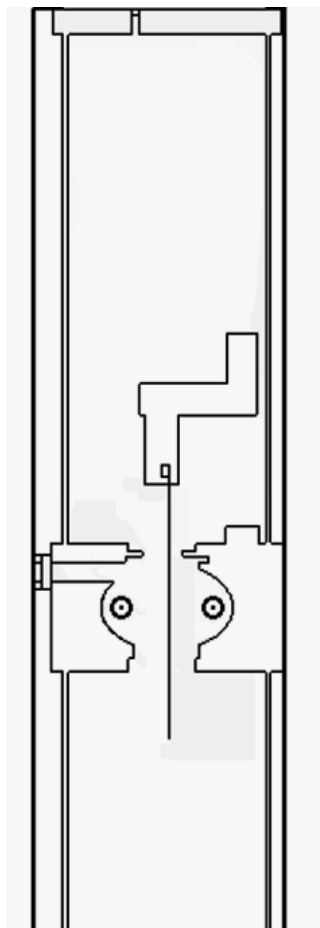


Figura 3.6: Diagrama da parte central do forno de recristalização, com a amostra colocada na posição central.

velocidades do gás entre a parte da frente e de trás da amostra; para a situação em que a zona fundida se encontra no centro da amostra, a uma distância 0.25 mm da amostra a velocidade média do gás é da ordem de 20 cm/s, enquanto que à mesma distância na parte de trás da amostra é de 4 cm/s.

Esta assimetria na distribuição na temperatura também foi verificada para a situação em que a zona fundida se encontra no topo da amostra. Na situação em que a zona fundida se encontra na extremidade inferior da amostra, esta assimetria é muito menos significativa. Dado que para generalidade das amostras dopadas, a amostra foi colocada no forno com a face pulverizada com ácido bórico virada para a frente, para estudar o transporte de óxido de boro na atmosfera do forno interessa-nos sobretudo analisar as distribuições de temperatura e velocidade do gás junto à superfície frontal da amostra.

Para as três posições da amostra analisadas, o gradiente de temperatura junto à superfície frontal é superior a $450\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Verificou-se também que, para as três posições da amostra a velocidade do gás junto à amostra tem uma componente na direcção vertical muito elevada ($v_y > 10\text{ cm/s}$) que transporta o gás de baixo para cima.

Na figura 3.7 apresenta-se a distribuição de temperaturas na parte central do forno para as três posições da amostra analisadas. Podemos verificar que para as três posições da amostra analisadas a temperatura só toma valores iguais ou superiores a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa pequena região em torno da zona fundida. Quando nos afastamos desta região mais quente a pressão de vapor do óxido de boro é muito baixa e este composto tem tendência a condensar-se.

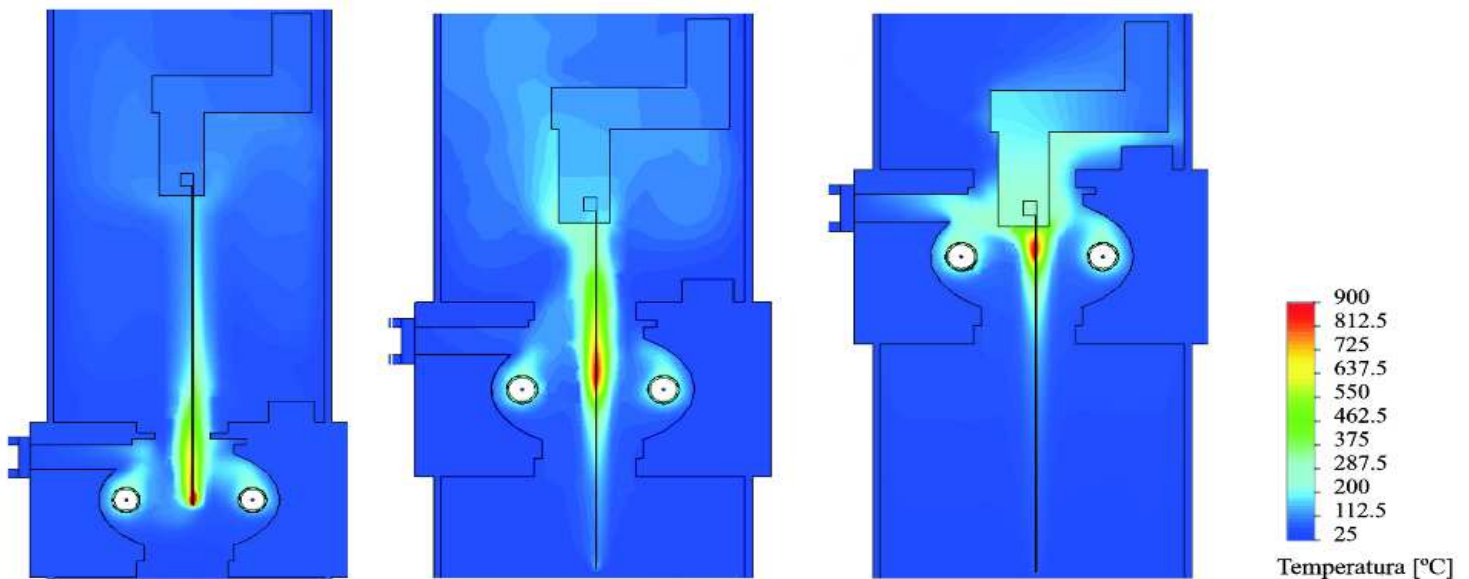


Figura 3.7: Distribuição de temperaturas em torno da amostra.

Na figura 3.8 podemos observar a variação da componente da velocidade na direcção y e num plano bidimensional perpendicular ao centro da amostra, para as três posições da zona fundida analisadas. Nesta figura é também representado o campo de velocidades do fluido em torno da amostra. Podemos observar a existência de fortes correntes de convecção junto à amostra que transportam o gás paralelamente à amostra de baixo para cima. Na proximidade da amostra, a componente y da velocidade do gás é bastante elevada, chegando a atingir valores da ordem de 40 cm/s . Podemos também observar a

existência de algumas zonas em que a componente da velocidade do gás na direcção y é negativa, sobretudo junto às paredes do forno. Este efeito torna-se mais evidente se observarmos a distribuição de velocidades no plano em frente à amostra.

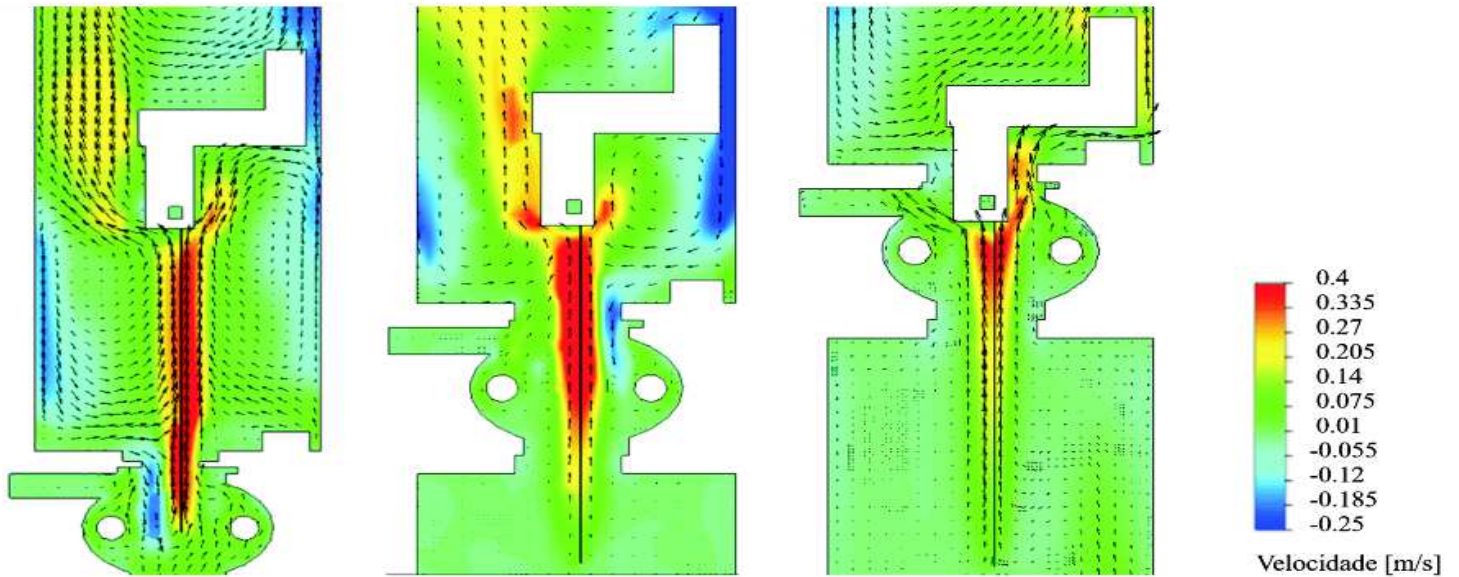


Figura 3.8: Distribuição de velocidades em torno da amostra.

Na figura 3.9 podemos observar a distribuição de velocidades no plano x - y em frente da amostra para uma situação em que a zona fundida se encontra no centro. Nesta imagem além de podermos observar zonas junto às paredes do forno em que o fluxo de gás é descendente, podemos verificar a existência de duas zonas ao lado da amostra em que o gás se desloca com uma velocidade negativa na direcção y . Dado que junto à parte de trás da amostra se encontram as saídas de gás do forno, pensamos que as correntes de gás descendente se dirigem para estas saídas. É importante referir que a resolução deste mapeamento de velocidades é limitada, pensamos que se verifica alguma circulação de gás no sentido negativo de y em zonas em que a em média a componente y da velocidade é positiva, existindo nestas zonas deslocamento de moléculas de óxido de boro de cima para baixo.

As distribuições de temperatura e velocidade verificadas no interior do forno, e em particular junto à superfície frontal da amostra, permitem-nos concluir que o óxido de boro que se evapora da amostra para temperaturas entre $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ é transportado

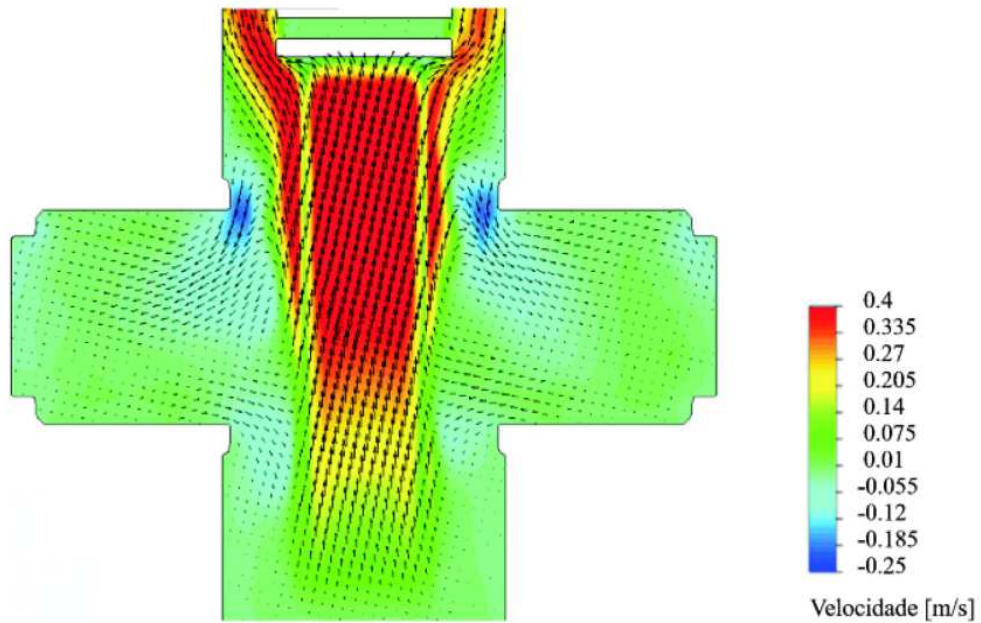


Figura 3.9: Distribuição de velocidades junto à superfície frontal da amostra.

pelas correntes de convecção preferencialmente para cima. Dado que só se verificam temperaturas superiores a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na vizinhança da zona fundida, o óxido de boro vai-se evaporar a uma pequena distância da zona fundida (cerca de 5 mm).

3.2.2 Mecanismo de evaporação-transporte-deposição

Vimos no capítulo anterior que os átomos de boro se difundem para o interior da amostra entre os 1000 °C e os 1200 °C. Acima destas temperaturas já todo o óxido de boro se evaporou, interrompendo o processo de difusão. A evaporação de óxido de boro ocorre na vizinhança da zona fundida. Nesta região as correntes de convecção são muito elevadas e tendem a transportar o óxido de boro para cima. A deslocação de óxido de boro de cima para baixo é muito menos provável, mas pode ocorrer em algumas zonas do forno.

Uma parte do óxido de boro transportado pelas correntes de convecção volta a depositar-se na superfície da amostra podendo ser incorporado. A deposição do óxido de boro gasoso na amostra pode ocorrer numa zona sólida, ou directamente na zona fundida.

A difusibilidade do boro no silício líquido[77] é de $D_l = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, isto é sete ordens de grandeza superior à difusibilidade no silício sólido à temperatura de fusão; para além disto, existem no líquido fortes correntes convectivas, que ampliam ainda mais este efeito, pelo que a incorporação de boro no silício líquido é muito eficaz. Consideramos portanto que o óxido de boro que se deposita no silício líquido é totalmente incorporado na amostra. Se a deposição de óxido de boro ocorrer no silício sólido repete-se o mecanismo de evaporação-difusão descrito na secção 3.1, sendo uma parte do boro incorporada e a outra evaporada na forma de óxido de boro que é transportado de novo pelas correntes de convecção.

Ao processo que consiste na evaporação do óxido de boro, transporte de óxido de boro gasoso pelas correntes de convecção, e à sua nova deposição na superfície da amostra, onde será parcialmente incorporado, denominamos de mecanismo de evaporação-transporte-deposição (ETD). Este mecanismo é responsável pela incorporação de uma parte importante do boro na amostra e a sua eficiência é fortemente dependente das condições experimentais.

Embora as simulações numéricas tenham mostrado que variando o fluxo de argón entre 1 e 3 l/min não se verificam variações significativas nas distribuições de temperatura e velocidade do gás no interior do forno, a eficiência do mecanismo ETD diminui quando aumentamos o fluxo de argón. Este efeito pode ser compreendido considerando que quando aumentamos o fluxo de argón aumentamos também a taxa de renovação da

atmosfera do forno, reduzindo deste modo o tempo de permanência do óxido de boro na atmosfera do forno e diminuindo a probabilidade do óxido de boro se voltar a depositar na amostra.

O sentido da recristalização é um parâmetro crítico para a distribuição da incorporação ao longo da amostra. Numa amostra recristalizada de baixo para cima (amostra a descer, zona fundida a subir) o óxido de boro gasoso tem tendência a depositar-se numa parte da amostra onde ainda não ocorreu fusão, de modo que quando ocorre a fusão uma parte importante do boro, que se depositou na forma de óxido de boro, é incorporada no silício líquido. Numa amostra recristalizada de cima para baixo (amostra a subir, zona fundida a descer) o óxido de boro gasoso deposita-se preferencialmente numa parte da amostra onde a zona fundida já passou e que já está em arrefecimento; nesta situação o maior parte do boro depositado através deste mecanismo, permanecerá à superfície sendo removido pela limpeza em HF efectuada após a recristalização. Por outro lado, dado que a evaporação de óxido de boro da amostra ocorre alguns milímetros antes da passagem da zona fundida, nas amostras recristalizadas de cima para baixo a probabilidade de o óxido de boro evaporado se depositar na zona fundida é maior do que para amostras recristalizadas de baixo para cima, visto que nas recristalizações de cima para baixo o óxido de boro evapora-se da amostra abaixo da zona fundida, enquanto que nas recristalizações de baixo para cima o óxido de boro se evapora da amostra acima da zona fundida, sendo que depois de se evaporar o óxido de boro se desloca preferencialmente para cima (Figura 3.8).

Dado que, como vimos no capítulo anterior, a fracção de boro incorporada em amostras Silso recristalizadas de baixo para cima é maior do que para amostras recristalizadas de cima para baixo, concluímos que para as amostras Silso o mecanismo de ETD é mais eficiente para recristalizações de baixo para cima do que para recristalizações de cima para baixo.

A probabilidade de um átomo de boro depositado na amostra ser incorporado é tanto maior quanto mais próximo este se encontrar da zona fundida, e quanto menor for o tempo decorrido entre a sua evaporação e o surgimento da zona fundida. Por isso a eficiência do mecanismo de evaporação-transporte-deposição depende fortemente da distância à zona fundida a que ocorre a evaporação de óxido de boro. Quando foi analisado o processo

de evaporação de óxido de boro na subsecção 3.1.2, verificou-se que para velocidades de recristalização superiores, o óxido de boro tende a evaporar-se mais próximo da zona fundida e que num dado ponto da amostra o tempo decorrido entre a evaporação de óxido de boro e o surgimento da zona fundida diminui quando se aumenta a velocidade (Tabela 3.2). Podemos por isso concluir que a eficiência do mecanismo de ETD aumenta quando se aumenta a velocidade de recristalização, este assunto será discutido em detalhe na subsecção 3.2.4.

3.2.3 Efeito de arrefecimento da extremidade superior

Durante as recristalizações, as amostras são colocadas no forno de recristalização óptica na vertical e seguras num porta-amostras pela sua extremidade superior. O porta-amostras é de aço inoxidável e tem uma grande capacidade térmica. Por isso a extremidade superior da amostra, que está em contacto com o porta-amostras durante o aquecimento é arrefecida por este⁶. Este arrefecimento da extremidade superior determina a quantidade de boro que se incorpora nesta zona amostra.

Este efeito é particularmente importante nas amostras recristalizadas de baixo para cima; nestas recristalizações a amostra é colocada de modo que a zona em que as lâmpadas estão focadas se encontra junto à extremidade inferior da amostra. À medida que se aumenta a tensão nas lâmpadas esta zona é aquecida até se atingir a temperatura de fusão do silício, altura em que surge a zona fundida. Inicia-se então o deslocamento da amostra para baixo, fazendo a zona fundida subir e recristalizando toda a amostra. Nestas amostras, a recristalização termina na proximidade do porta-amostras, que durante a recristalização está mais frio do que o resto da amostra. Este efeito de arrefecimento da extremidade superior influencia a quantidade de boro incorporada de duas formas. Por um lado, o óxido de boro evaporado da amostra e que permanece na atmosfera em seu redor terá menor probabilidade de se depositar na extremidade final, do que no resto da amostra, por esta se encontrar mais fria. Por outro lado, o arrefecimento da extremidade

⁶Durante o arrefecimento da amostra verifica-se o efeito inverso, o porta-amostras está muito quente e vai transferir calor para a extremidade superior da amostra, no entanto este efeito não tem relevância para a incorporação de boro nas amostras.

superior origina, no final da recristalização, um gradiente de temperatura em torno da zona fundida mais elevado. A consequência principal deste gradiente é que, num ponto qualquer da extremidade, o tempo de difusão, (entendido como o tempo decorrido entre o momento em que a difusão começa a ser significativa, e o momento em que todo o óxido de boro já se evaporou), é inferior ao tempo de difusão para um ponto no meio da amostra e portanto a quantidade de boro incorporada por difusão é inferior na parte final da recristalização. Os dois efeitos descritos contribuem para que a quantidade de boro incorporada na final da recristalização seja inferior à quantidade incorporada no resto da amostra.

Numa recristalização de cima para baixo, a amostra é colocada de modo que a zona em que as lâmpadas estão focadas se encontra na proximidade do porta-amostras. É nesta zona que ocorre o pré-aquecimento da amostra até surgir a zona fundida. Por se encontrar próximo da zona em que é feito o pré-aquecimento, o porta-amostras sofre um aquecimento gradual durante o pré-aquecimento da amostra, encontrando-se mais quente do que na situação em que a recristalização termina nesta zona. Por esta razão o efeito de arrefecimento da extremidade superior é menos significativo para as amostras recristalizadas de cima para baixo.

3.2.4 Distribuição de incorporação de boro ao longo das amostras

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos relativamente à distribuição de boro ao longo do comprimento das amostras. Serão em primeiro lugar discutidos os resultados obtidos para a distribuição de boro ao longo de amostras parcialmente pulverizadas. Em seguida discutem-se as distribuições de boro ao longo das amostras Silso e das amostras de elevada resistividade. A discussão dos resultados obtidos será baseada nos mecanismos de incorporação anteriormente apresentados.

Perfis de incorporação em amostras parcialmente pulverizadas

Para testar o mecanismo ETD de óxido boro foram efectuadas recristalizações de amostras Silso parcialmente pulverizadas. Para efectuar estas pulverizações, antes da pulverização colocou-se sobre as amostras uma máscara deixando apenas descoberta uma zona com 30

a 35 mm, de modo que só esta zona foi pulverizada por solução de ácido bórico.

Ao recristalizar estas amostras, o boro é incorporado por difusão sólida na zona que foi pulverizada, sendo também incorporado a partir do gás em toda a área recristalizada através do mecanismo ETD⁷.

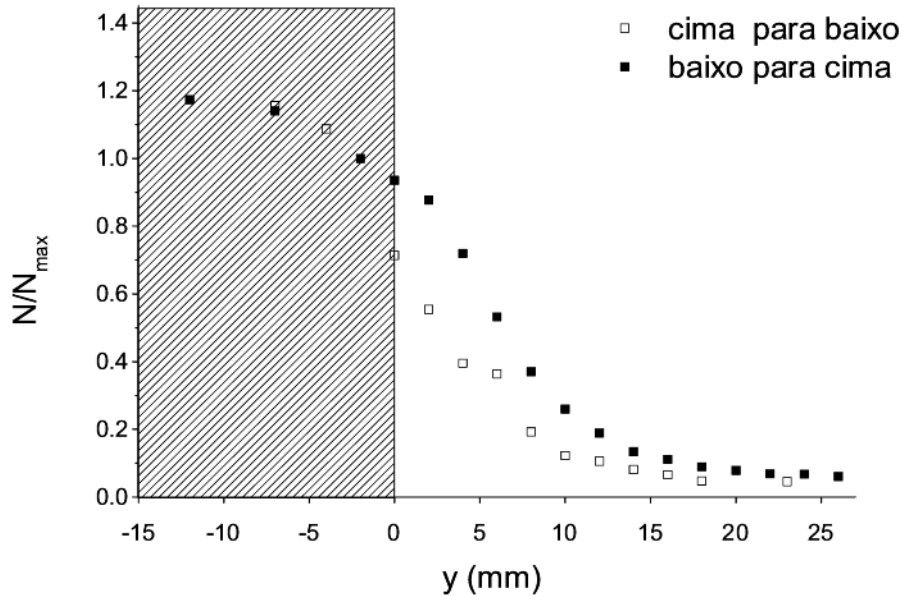


Figura 3.10: Perfil de incorporação de boro normalizado típico para duas amostras Silso parcialmente pulverizadas, a linha a tracejado marca o fim da zona pulverizada com ácido bórico, $v = 3 \text{ mm/min}$; (■) recristalização de baixo para cima, (□) recristalização de cima para baixo.

Na figura 3.10 podemos observar o perfil de incorporação de boro em duas amostras parcialmente pulverizadas com ácido bórico, uma recristalizada de baixo para cima e outra recristalizada de cima para baixo, ambas com uma velocidade de recristalização de 3 mm/min . A amostra recristalizada de baixo para cima foi pulverizada numa zona de 30 mm junto à sua extremidade inferior, na amostra recristalizada de cima para baixo a área pulverizada situava-se na parte superior da amostra.

Podemos observar que para ambas as amostras, a quantidade de boro incorporada decai à medida que nos afastamos da zona pulverizada da amostra, mas a quantidade de boro incorporada continua a ser significativa vários milímetros após o final da zona pulverizada

⁷Existe também alguma incorporação devido à segregação de boro no silício líquido, mas esta contribuição é pouco significativa.

da amostra (marcada com uma linha a tracejado). A incorporação de quantidades significativas de boro em zonas não pulverizadas, tanto em amostras recristalizadas de cima para baixo como em amostras recristalizadas de baixo para cima, demonstra a relevância do mecanismo ETD na incorporação de boro em ambas as direções de recristalização.

O perfil de incorporação obtido para a amostra recristalizada de cima para baixo mostra que a incorporação através do mecanismo ETD em regiões que se encontram abaixo da zona onde ocorreu a evaporação de óxido de boro é ainda muito relevante. Podemos por isso concluir que, apesar de as correntes de convecção existentes em torno da amostra transportarem preferencialmente o óxido de boro para a parte superior do forno (e da amostra), o deslocamento de óxido de boro na atmosfera do forno de cima para baixo é ainda significativo.

Para analisar a variação do efeito do mecanismo ETD com a velocidade de recristalização, efectuaram-se recristalizações de baixo para cima, de amostras parcialmente pulverizadas com velocidades de recristalização de 2, 4, 6, 8 e 10 mm/min.

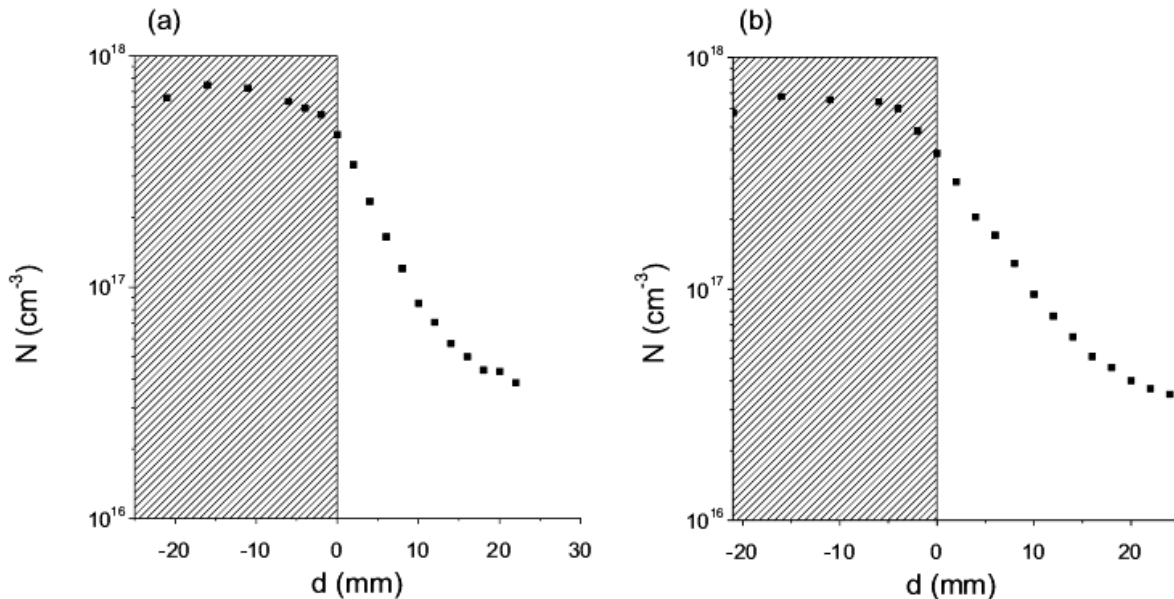


Figura 3.11: Perfil de incorporação de duas amostras parcialmente pulverizadas, recristalizadas de cima para baixo: (a) $v=2$ mm/min, (b) $v=8$ mm/min.

Na figura 3.11 apresentam-se as distribuições de boro para duas amostras Silso parcialmente pulverizadas, recristalizadas a 2 e 8 mm/min. Estas amostras têm uma concentração base de boro da ordem de $1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, podemos observar que em ambas

as amostras a incorporação de boro decai exponencialmente com a distância à zona pulverizada (marcada a tracejado), verificando-se que este decaimento é mais rápido para a amostra recristalizada a 2 mm/min do que para a amostra recristalizada a 8 mm/min.

Para todas as velocidades de recristalização analisadas observou-se que a quantidade de boro incorporada na zona não pulverizada decai exponencialmente com a distância à zona pulverizada. Definindo o comprimento de propagação, ξ , como a distância ao fim da qual a concentração de boro incorporado se reduz para N_{\max}/e , temos que o número de átomos de boro incorporados por cm^3 na zona não pulverizada, N_{np} , é dado por

$$N_{\text{np}} = C_{\text{atm}} \exp[-x/\xi] \quad (3.25)$$

C_{atm} depende das condições experimentais, e é uma constante para cada recristalização.

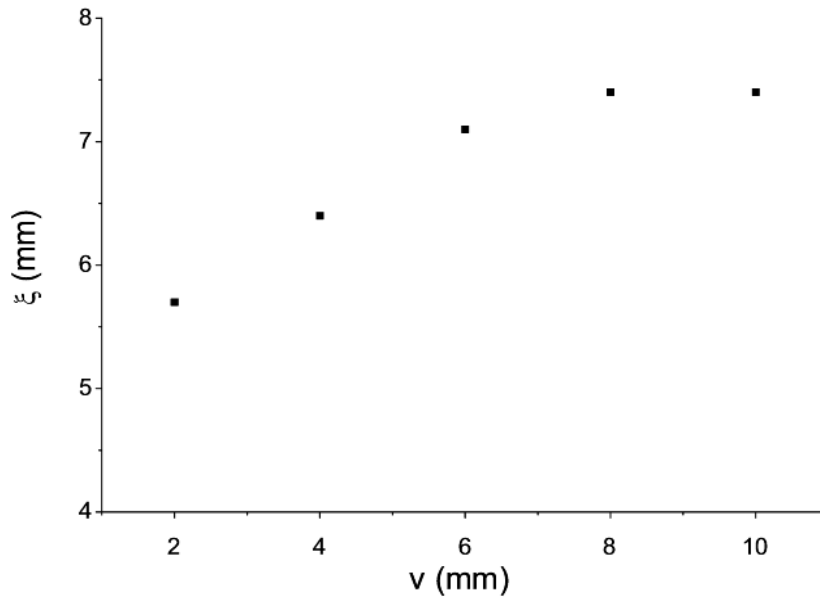


Figura 3.12: Variação de comprimento característico de decaimento com a velocidade de recristalização.

Na figura 3.12 apresentam-se os valores de ξ para as velocidades analisadas. Podemos observar que o comprimento de propagação⁸ aumenta com a velocidade de recristalização,

⁸Os valores de resistividade medidos através do método dos quatro pontos são o resultado de uma média numa área. Medindo a resistividade na fronteira entre uma zona recristalizada e uma zona não recristalizada, determinou-se o comprimento característico da medida da medida de resistividade obtendo-se 2.4 mm. Dado que os valores de ξ obtidos são superiores podemos concluir que a propagação da incorporação de boro na zona não pulverizada é efectiva, e não é um artifício do processo de medida.

como previsto anteriormente (subsecção 3.2.2), até atingir um valor de saturação para uma velocidade de 8 mm/min.

Os resultados obtidos para as amostras parcialmente pulverizadas demonstram a importância do mecanismo ETD para a incorporação de óxido de boro, no entanto a caracterização das amostras efectuada, baseada na medição de resistividade através do método dos quatro pontos, não tem resolução suficiente para que se possa descrever este mecanismo com exactidão e quantificar-lo. Para o fazer seria necessário efectuar uma caracterização das amostras com maior resolução espacial.

Perfis de incorporação em amostras dopadas

As amostras Silso são amostras de silício cristalino de dimensões $100 \times 30 \times 0.33 \text{ mm}^3$. Como já referido, estas amostras têm concentrações de boro da ordem de 10^{16} cm^{-3} por isso efectuaram-se dopagens entre 10^{17} e 10^{18} cm^{-3} . As amostras Silso foram pulverizadas usando o sistema de pulverização estático. Após a pulverização e secagem, as amostras foram recristalizadas no forno de recristalização óptica.

Estas experiências permitiram observar que o perfil de incorporação de boro nas amostras Silso não depende do sentido de recristalização utilizado; para ambos os sentidos de recristalização a quantidade de boro incorporada aumenta da parte inferior da amostra para a parte superior (Figura 3.13).

Este perfil de incorporação de boro crescente pode ser compreendido considerando que o boro é introduzido nas amostras através de difusão sólida antes de se concluir a evaporação de óxido de boro, e através do mecanismo ETD.

As amostras Silso foram recristalizadas com um fluxo de 1.1l/min. Para este valor de fluxo a quantidade de óxido de boro transportado pelas correntes de convecção para a parte superior da amostra é muito importante, e o mecanismo ETD origina um gradiente na quantidade de boro incorporada ao longo do comprimento da amostra. A variação da quantidade de átomos incorporados, N , ao longo do comprimento das amostras Silso, foi analisada determinando para cada amostra a razão entre quantidade mínima, N_{\min} , e a quantidade máxima, N_{\max} , incorporadas. Para obter uma medida da variação de N por unidade de comprimento, foi definida uma grandeza normalizada que mede a variação

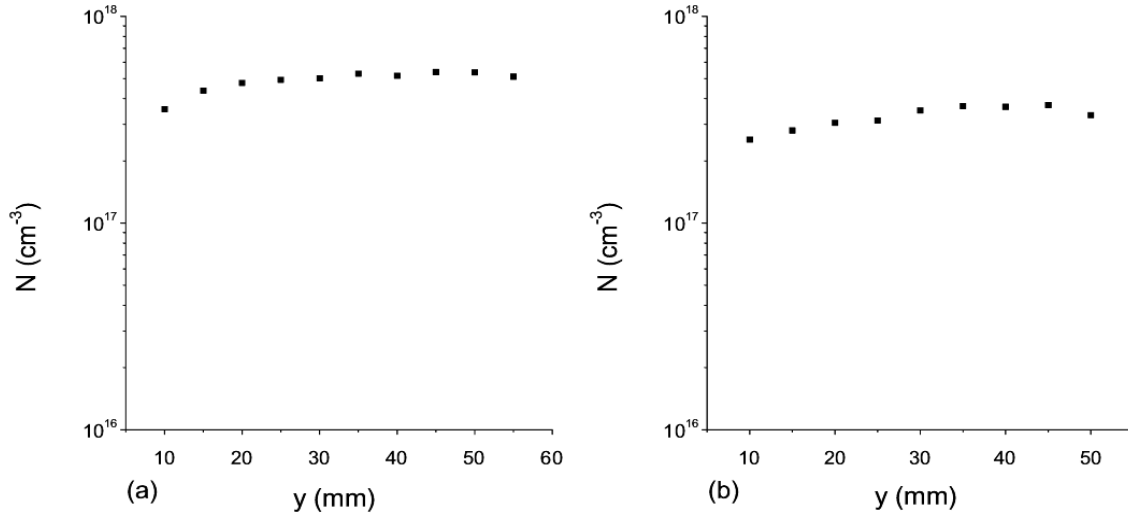


Figura 3.13: Perfil de incorporação de boro típico ao longo da direcção de recristalização para amostras Silso, (a) recristalizadas de baixo para cima, (b) recristalizadas de cima para baixo.

relativa de N por unidade de comprimento $\Delta N / (N_{\text{med}} d)$, em que ΔN é variação ao longo da amostra da quantidade de átomos incorporados, e N_{med} é o valor médio de N .

Na figura 3.14 apresentam-se os valores de $\Delta N / (N_{\text{med}} d)$ para os dois sentidos de recristalização. Podemos observar que a variação por unidade de comprimento da quantidade de boro incorporada é ligeiramente superior para as amostras recristalizadas de baixo para cima. Esta diferença pode ser atribuída ao facto de o mecanismo ETD ser mais eficiente para amostras recristalizadas de baixo para cima do que para as amostras recristalizadas de cima para baixo. Esta assimetria na eficiência do processo ETD também é, como se viu no capítulo anterior, responsável por as amostras recristalizadas de baixo para cima terem fracções de incorporação médias de boro mais elevadas do que as amostras recristalizadas em sentido contrário.

As amostras de elevada resistividade são amostras de silício multicristalino com uma resistividade entre 100 e 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ e têm dimensões: $156 \times 35 \times 0.27 \text{ mm}^3$. Todas as amostras de silício de elevada resistividade dopadas neste estudo foram pulverizadas utilizando o sistema de pulverização móvel. Numa primeira fase estas amostras foram recristalizadas em condições semelhantes às utilizadas para as amostras Silso. Numa segunda fase do trabalho, a configuração do forno foi alterada, tendo sido alargada a abertura superior do

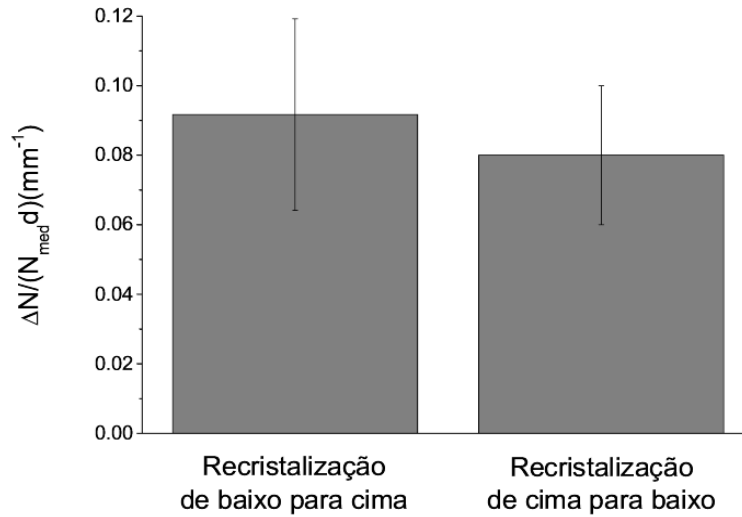


Figura 3.14: Variação da quantidade de boro incorporada por unidade de comprimento $\Delta N / (N_{med} d)$.

corpo do forno, tendo-se também passado a utilizar um fluxo de árgon de 3l/min.

Na figura 3.15 apresenta-se o perfil de incorporação de boro típico de uma amostra de silício de elevada resistividade recristalizada de baixo para cima, com a configuração do forno inicial e com um fluxo de árgon de 1.1l/min. Podemos observar que o perfil de incorporação é semelhante aos das amostras Silso (figura 3.12), isto é, a concentração de boro aumenta ao longo do comprimento da amostra, de baixo para cima. Dado que as condições de recristalização são semelhantes pensamos que o perfil de incorporação destas amostras é igualmente determinado pelo mecanismo ETD.

Observando o perfil apresentado na figura 3.15, podemos verificar que a concentração de portadores diminui abruptamente no final da zona recristalizada entre o penúltimo e o último ponto em que foi medida a resistividade.

Esta diminuição, que não foi observada nas amostras Silso recristalizadas em condições semelhantes, pode ser explicada tendo em conta que a espessura das amostras de elevada resistividade é cerca de 20% inferior à das amostras Silso pelo que o seu arrefecimento é mais rápido, e como tal o efeito do arrefecimento da extremidade superior é mais acentuado. Esta diminuição no final da recristalização sugere que nesta zona da amostra (a 5 mm do final da zona recristalizada), ao contrário do que sucedia para as amostras Silso, o efeito do arrefecimento da extremidade final que origina uma menor incorporação de

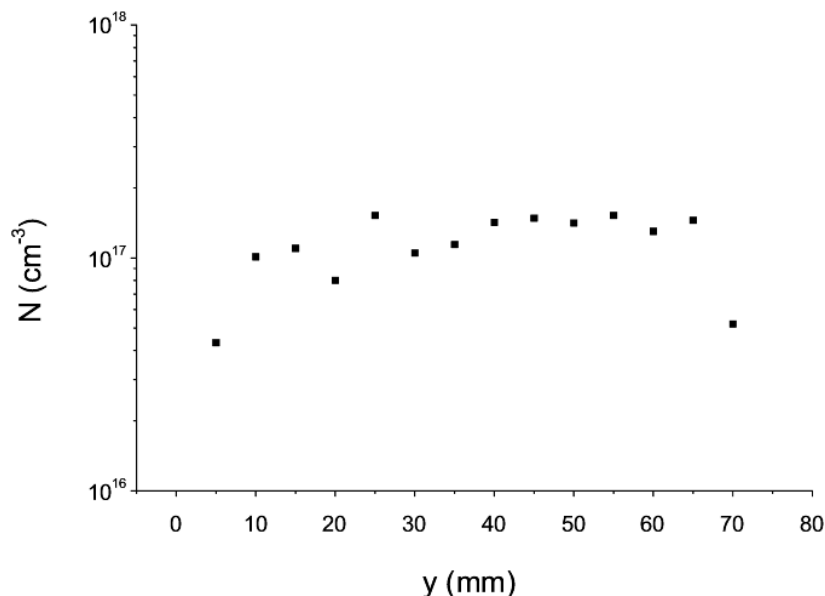


Figura 3.15: Perfil típico de incorporação de boro de uma amostra de silício de elevada resistividade recristalizada de baixo para cima, fluxo de argon 1.1l/min.

boro nesta parte da amostra é mais importante do que o efeito do mecanismo ETD de óxido de boro.

As amostras recristalizadas de cima para baixo com a nova configuração do forno, e utilizando um fluxo de argon de 3l/min, têm perfis de incorporação semelhantes aos obtidos para as amostras Silso. Nestas amostras verifica-se que a concentração de boro aumenta da parte inferior da amostra para a parte superior, até um atingir um valor de saturação cerca dos 25 mm a partir do qual a concentração se mantém aproximadamente constante (Figura 3.16). Este tipo de perfil sugere que a concentração de boro aumenta na parte inferior da amostra devido ao efeito do mecanismo ETD, e que nestas condições de recristalização este mecanismo de incorporação ao fim de 25 mm atinge um estado de equilíbrio no qual a quantidade de boro incorporada através de ETD se mantém constante.

Na figura 3.21 apresenta-se o perfil típico das amostras de elevada resistividade recristalizadas de cima para baixo, pode observar-se que a concentração de boro incorporado é menor na parte inferior da amostra.

Para as recristalizações de baixo para cima efectuadas nestas condições, obtiveram-se distribuições de boro bastante variáveis não se podendo indicar um perfil de incorporação típico. Na figura 3.17 são apresentados dois exemplos de perfis de incorporação de boro

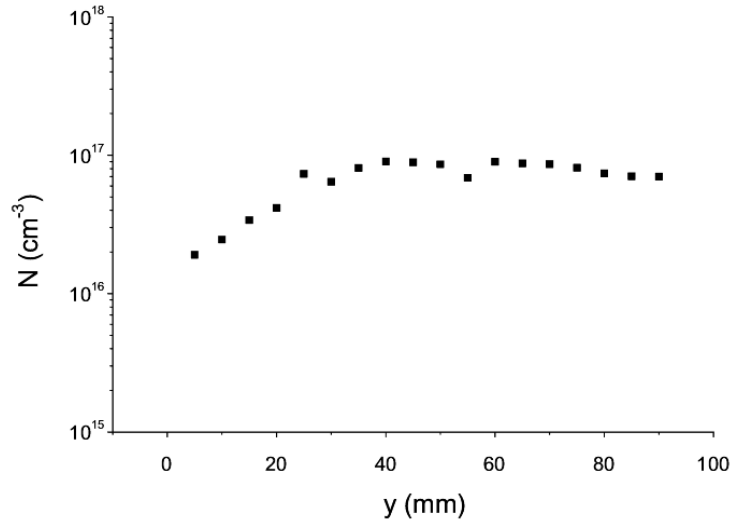


Figura 3.16: Exemplo de perfil de incorporação de boro de amostras de elevada resistividade, recristalizadas de cima para baixo com um fluxo de argon 3l/min.

obtidos para estas amostras.

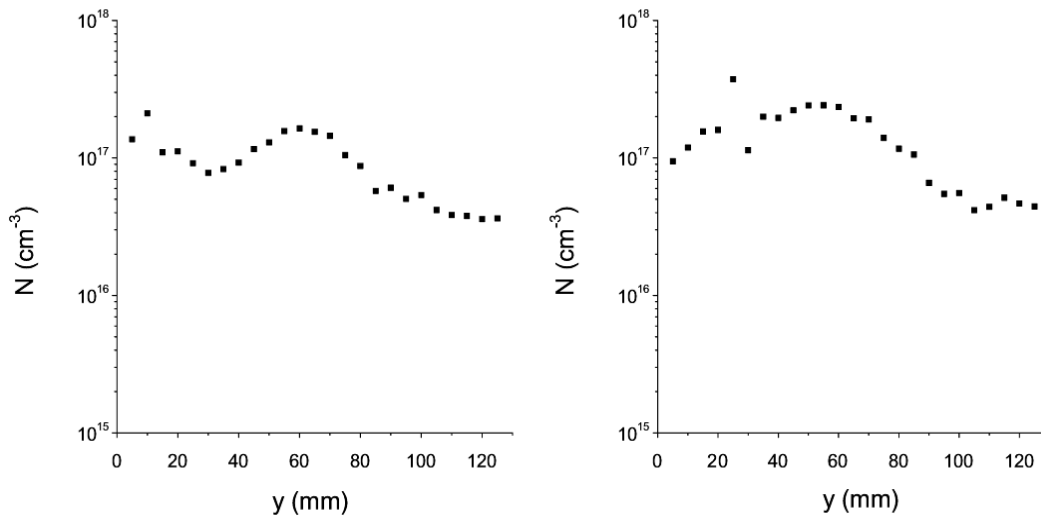


Figura 3.17: Perfis de incorporação de boro de duas amostras de elevada resistividade, recristalizadas baixo para cima com um fluxo de argon 3l/min.

Podemos verificar que estes perfis de incorporação são bastante diferentes dos perfis obtidos para as amostras Silso (figura 3.13), podendo nomeadamente destacar-se o forte decréscimo da quantidade de boro incorporada no topo da amostra. Os dois perfis apresentados na figura 3.17 diferem também bastante entre si; esta diferença reflecte a variabilidade de perfis ao obtidos nas amostras recristalizadas nestas condições.

Esta variabilidade resulta do facto de, por um lado, para estas amostras os mecanismos ETD de óxido de boro, e de arrefecimento da extremidade serem muito relevantes e, por outro lado, a taxa de renovação da atmosfera junto à zona fundida ser muito elevada, não só porque o fluxo de argon é três vezes superior ao das experiências anteriores, mas também porque a abertura superior do corpo do forno é maior, o que facilita a circulação de argon entre a zona mais quente do forno e a chaminé superior. A distribuição de boro nas amostras recristalizadas de baixo para cima nas novas condições é determinada, nas zonas inicial e intermédia, pela competição entre o transporte de óxido de boro para a parte de cima da amostra através do mecanismo ETD, e a remoção de óxido de boro da atmosfera em torno da amostra pela circulação de argon. Esta competição entre mecanismos é bastante complexa e é fortemente dependente das condições particulares de cada recristalização, tais como a quantidade de ácido bórico depositada, a posição da amostra no início da recristalização, a focagem das lâmpadas ou pequenas variações do fluxo de argon. Pensamos que a grande variabilidade de perfis obtidos, para as amostras de elevada resistividade recristalizadas de baixo para cima resulta de pequenas variações das condições de recristalização mencionadas. Por terem uma espessura inferior à das amostras Silso e ter sido utilizado um fluxo de argon de 31/min, o efeito do arrefecimento da extremidade superior é mais importante para estas amostras, sendo este o efeito dominante nos últimos 20 mm de recristalização.

A fracção de incorporação que se obteve para as amostras de elevada resistividade, recristalizadas de baixo para cima com a configuração do forno inicial e com um fluxo de argon de 1.11/min foi de 5%, o que está de acordo com os resultados obtidos para as amostras Silso recristalizadas em condições semelhantes. As fracções de boro incorporadas que se obtiveram para as amostras de elevada resistividade recristalizadas com a nova configuração do forno e com um fluxo de argon de 31/min foram bastante mais baixas, obtendo-se taxas de incorporação de 4 a 5% nas amostras recristalizadas de baixo para cima e de 2 a 3% nas amostras recristalizadas de cima para baixo. Estes resultados sugerem que o aumento da taxa de renovação de gás na atmosfera do forno, e a consequente diminuição do tempo de permanência do óxido de boro evaporado na atmosfera do forno, reduz de forma significativa a eficiência do mecanismo ETD e diminuindo a quantidade

total de boro incorporado na amostra.

3.3 Conclusões

Depois de no capítulo anterior se ter efectuado a caracterização preliminar do método de dopagem, neste capítulo efectuou-se o estudo da distribuição de boro ao longo do comprimento da amostra. Ao longo deste estudo foram identificados dois fenómenos que originam uma anisotropia da distribuição de boro, o mecanismo ETD e o arrefecimento da parte superior da amostra devido ao contacto com o porta-amostras.

A eficiência do mecanismo ETD depende fortemente das condições de recristalização, sendo bastante relevante quando o fluxo de argón é de 1 l/min e menos importante nas amostras recristalizadas com um fluxo de argón de 3 l/min.

Os perfis de incorporação das amostras em que se efectuaram pulverizações demonstraram a importância do mecanismo ETD para a incorporação de boro nas amostras, e permitiram também verificar a dependência da eficácia deste mecanismo na velocidade de recristalização. No entanto, para ter um entendimento mais completo do mecanismo ETD e poder quantificar a quantidade de boro incorporada através deste mecanismo, é necessário efectuar uma caracterização da amostra com maior resolução espacial do que a utilizada, que se baseou no método dos quatro pontos.

Apesar de os resultados das simulações numéricas evidenciarem que, junto à amostra, as correntes de convecção na atmosfera do forno transportam o óxido de boro preferencialmente de baixo para cima, o perfil de incorporação obtido em amostras parcialmente pulverizadas, e recristalizadas de cima para baixo, mostra que o transporte de óxido de boro na atmosfera do forno de cima para baixo é também muito significativo.

O arrefecimento da parte da amostra que está em contacto com o porta-amostras verifica-se para todas as recristalizações, no entanto a diminuição da incorporação de boro nesta zona da amostra é sobretudo importante nas amostras de elevada resistividade recristalizadas de baixo para cima visto que, por um lado as amostras de elevada resistividade têm uma espessura cerca de 20% inferior às amostras Silso, e por outro o arrefecimento da extremidade superior é mais importante quando a recristalização termina

nesta zona da amostra. A importância deste efeito é ainda ampliada pelo aumento do fluxo de argon e pelo alargamento da tampa de cima do corpo do forno, que aceleram a renovação de argon no corpo do forno e tornam o arrefecimento da amostra mais eficiente.

Nas amostras de elevada resistividade recristalizadas com um fluxo de argon de 3 l/min e a nova configuração do forno, o efeito de arrefecimento da extremidade em que termina a recristalização determina uma menor incorporação de boro nesta zona da amostra, sendo a principal fonte de anisotropia na distribuição de boro nas amostras.

Em algumas amostras observaram-se variações bastante bruscas nos perfis de incorporação de boro em determinados pontos. Pensamos que estes resultados não representam variações efectivas da concentração de boro nesses pontos, antes resultam do facto de estes pontos se encontrarem na proximidade de fronteiras de grão. Ao efectuar medidas de resistividade nesses pontos com o método dos quatro pontos, as linhas de corrente atravessam fronteiras de grão onde a concentração de impurezas é muito superior, obtendo-se resultados que diferem bastante das medidas mais próximas. Este efeito verificou-se com muito maior frequência nas amostras de elevada resistividade do que nas amostras Silso. Pensamos que a maior ocorrência deste fenómeno nas amostras de elevada resistividade está relacionada com a presença de uma elevada concentração de ferro nestas amostras.

As fracção de boro incorporada nas amostras de elevada resistividade recristalizadas de baixo para cima, com um fluxo de argon de 1 l/min e com a configuração do forno inicial, foi de cerca de 15% um valor que está de acordo com o obtido para as amostras Silso recristalizadas em condições semelhantes. As amostras de elevada resistividade recristalizadas de baixo para cima, com um fluxo de argon de 3 l/min e com a nova configuração do forno verificaram fracções de incorporação de 3 a 5%. Tendo-se obtido uma fracção de incorporação de cerca de 3% para as amostras de elevada resistividade recristalizadas de cima para baixo, com as novas condições de recristalização.

Para que se possa aplicar industrialmente o método de dopagem SBA é necessário obter distribuições de boro homogéneas ao longo do comprimento das amostras. Como tal é fundamental remover as anisotropias de distribuição provocadas, pelo mecanismo ETD e pelo efeito do arrefecimento da extremidade final.

Já vimos que a eficiência do mecanismo ETD pode ser atenuada fazendo recrista-

lizações de cima para baixo com um fluxo de árgon elevado. Nestas amostras o único efeito observável do mecanismo ETD, é uma diminuição da concentração de boro junto à extremidade inferior da amostra.

As anisotropias da distribuição de boro, causadas pelo arrefecimento da parte superior da amostras e pelo mecanismo ETD, poderão ser resolvidas com uma pulverização anisotrópica[45].

Outra forma de evitar a anisotropia causada pelo mecanismo ETD poderia ser utilização de um forno, em que a recristalização fosse efectuada na direcção horizontal, os problemas associados a esta configuração serão analisados no final desta tese quando for discutido o trabalho futuro.

Uma forma de encarar o problema da menor incorporação de boro na extremidade da amostra em que termina a recristalização é fazer recristalizações suficientemente compridas para que esta zona seja desprezável e possa ser cortada no final. Qualquer destas soluções permite obter fitas de silício com distribuições de boro homogéneas. Pelo que consideramos que a aplicabilidade da aplicação industrial do método de dopagem SBA foi demonstrada.

Capítulo 4

Células solares em substratos SBA

A presença de oxigénio em células solares feitas em silício dopado com boro provoca uma diminuição do desempenho da células solares[78] quando expostas à luz. Para averiguar a possível existência de oxigénio intersticial nas amostras SBA, efectuou-se a medição do espectro de absorção infravermelha numa amostra dopada com o método SBA.

De modo a poder comparar a qualidade das amostras obtidas com o método SBA com a qualidade das amostras Silso, efectuaram-se células solares em amostras de elevada resistividade dopadas com ácido bórico e em amostras Silso. Para analisar a influência do passo de recristalização na qualidade do material efectuaram-se células em amostras Silso recristalizadas e não recristalizadas.

O processo de dopagem por pulverização de ácido bórico (SBA) é um processo de dopagem em volume que permite obter silício tipo p de baixo custo que pode servir de substrato para células solares. Assim sendo, o teste definitivo à relevância deste método não poderia deixar de ser a produção de células solares em substratos SBA. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para células solares feitas em amostras dopadas com o método SBA. Pretendeu-se com este estudo verificar a qualidade do silício tipo p obtido por pulverização de ácido bórico.

Após testar método de dopagem SBA em bolachas de silício cortadas de um lingote, produzidas pela Deutsche Solar, este método foi aplicado a amostras produzidas através do método de SDS[30]. Posteriormente estas amostras foram utilizadas para produzir células fotovoltaicas.

4.1 Oxigénio intersticial

A presença de oxigénio em silício dopado com boro é detrimental para o desempenho das células solares devido à degradação do tempo de vida dos portadores após exposição à luz. No processo de dopagem SBA é inevitável a presença de oxigénio nas amostras, pelo que foi investigada a presença de oxigénio numa amostra de silício dopado com o método SBA.

4.1.1 Compostos de boro oxigénio

O oxigénio é um dos mais importantes contaminantes do silício tipo p, dopado com boro. Sabe-se que a presença de oxigénio intersticial em amostras de silício dopado com boro é prejudicial para a qualidade do material[78]. Quando estas amostras são expostas à luz formam-se centros de recombinação muito próximos do centro do hiato de energia do silício. Estes centros de recombinação profundos são muito eficazes na captura de portadores de carga e são responsáveis por uma diminuição do tempo de vida dos portadores minoritários[79, 78]. Em 1973 Fisher e Pschunder[79] observaram que a eficiência de células solares feitas em bolachas de silício Cz dopado com boro se degrada durante as primeiras horas de iluminação até atingir um nível constante. Fisher e Pschunder também mostraram que a eficiência da célula pode ser totalmente recuperada fazendo um cozimento a 200°C. Fazendo medições de fotocondutância foi demonstrado que o efeito observado se deve à variação do tempo de vida dos portadores minoritários na zona p entre dois valores, correspondentes a dois estados diferentes.

Para explicar este comportamento Schmidt[78] propôs um modelo baseado na formação de pares entre os átomos de boro intersticial e de oxigénio intersticial (B_i-O_i). Neste modelo, os átomos B_i inicialmente associados a átomos de carbono substitucional (C_s), separam-se destes por acção da luz, e associam-se a átomos de O_i . Como os pares B_iO_i são centros de recombinação muito mais efectivos do que os pares de B_iC_s , esta transformação origina uma diminuição do tempo de vida dos portadores minoritários.

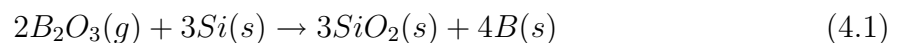
Após um cozimento a 200°C estes pares B_sO_i dissociam-se completamente. Quando se dá o arrefecimento da amostra, a re-formação dos pares B_iO_i é evitada pela reacção compet-

itiva de associação dos formação de pares B_iC_s , obtendo-se um estado em que o tempo de vida dos portadores minoritários é mais elevado. Posteriormente Schmidt e Cuevas[80] investigaram a natureza dos centros de recombinação criados durante a iluminação do silício dopado com boro concluindo que o maior responsável pela degradação do tempo de vida é um centro de recombinação que tem um nível de energia próximo do meio do hiato de banda, encontrando-se no intervalo de energia entre $E_v + 0.35$ eV e $E_c - 0.45$ eV. Schmidt e Cuevas mostraram também que o composto responsável pelo centro de recombinação que degrada o tempo de vida resultava da combinação entre átomos de boro substitucional (B_s) e de oxigénio intersticial. Analisando a dependência do tempo de captura de electrões com a concentração de boro, concluíram também que o composto responsável pela degradação do tempo de vida só tinha um átomo de boro, e que muito provavelmente envolveria mais do que um átomo de O_i ¹.

A natureza do mecanismo responsável pela degradação de tempo de vida dos portadores e a composição dos agregados BO_i é uma área de investigação com grande actividade. Em 2002 Schmidt et al[81] notando que os dímeros O_{2i} têm uma difusividade no silício nove ordens de grandeza superior à do átomo O_i [82] propuseram um modelo de formação dos agregados de boro oxigénio em que os dímeros O_{2i} , em rápida migração, são captados pelos átomos de B_s imóveis, formando-se complexos de B_sO_{2i} que limitam o tempo de vida dos portadores. Recentemente Bothe e Schmidt[83] propuseram que ao agregado B_sO_{2i} estavam associados dois centros de recombinação de naturezas muito diferentes. Um destes centros é activado após alguns segundos ou minutos de exposição à luz e o outro centro de recombinação só é activado ao fim algumas horas de exposição. A formação destes agregados de B_sO_{2i} na zona p e a consequente degradação da qualidade do material, só ocorrerá na presença simultânea de boro e de oxigénio[78].

4.1.2 Incorporação de oxigénio no silício

Já vimos que os átomos de boro são incorporados na rede de silício obedecendo à reacção[43]



¹Os dados experimentais apontavam para um composto BO_5 .

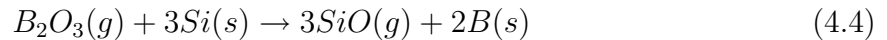
sendo incorporado algum oxigénio nas amostras, sob a forma de SiO_2 . Na presença de oxigénio pode ainda ocorrer ainda a reacção de oxidação



No entanto sabe-se que, em atmosfera de árgon, quando a temperatura é igual à temperatura de fusão de silício todo o SiO_2 se transforma em SiO segundo a reacção[61, 84]



e que para esta temperatura todo o SiO se evapora[84]. Podemos então dizer que em termos globais a incorporação de boro no silício é descrita pela reacção



Não é por isso de esperar que haja incorporação de oxigénio nas amostra durante o processo de dopagem. Para verificar se o processo de dopagem SBA introduz algum oxigénio intersticial nas amostras, mediu-se o espectro de absorção no infravermelho de uma amostra dopada.

4.1.3 Descrição do método

A espectroscopia no infravermelho permite a detecção de oxigénio intersticial pela observação das bandas de absorção de 515 cm^{-1} ($19 \mu\text{m}$) e 1106 cm^{-1} ($9 \mu\text{m}$)[85].

Dado que neste estudo se procurou apenas fazer uma análise qualitativa para determinar a existência ou não de oxigénio intersticial, não foi necessário fazer qualquer calibração do espectro de absorção por forma a determinar a quantidade de oxigénio presente.

Com este estudo procurámos saber se a concentração de átomos de oxigénio intersticiais numa amostra dopada é superior ou inferior ao limite de detecção deste método que é de 5×10^{15} átomos/ cm^3 .

O sistema de medição baseia-se na utilização de um espectrofotómetro Philips Pye-Unicam SP3-200[86] ligado a um voltímetro e a um computador que irá adquirir os dados.

O espectrofotómetro é operado em modo de duplo feixe com uma resolução de 3 cm^{-1} na região em estudo, entre 1300 e 900 cm^{-1} . O voltímetro (placa GPIB modelo 195A) mede os valores do espectro e transfere-os para o computador.

Como este método só permite detectar a presença de oxigénio intersticial, antes de se efectuar a medição de espectro de absorção infravermelha efectuou-se um cozimento da amostra a caracterizar a temperatura de 200°C, durante 30 minutos em atmosfera de azoto. Procurou-se deste modo promover a dissociação[78] de eventuais agregados de boro oxigénio que pudessem existir na amostra e garantir que todo o oxigénio presente se encontrava na forma de oxigénio intersticial.

Antes de serem colocadas no espectrofotómetro, as amostras foram mergulhadas numa solução de HF para remoção do SiO₂. Para averiguar a existência de oxigénio intersticial utilizou-se o espectrofotómetro em modo de duplo feixe, colocando a amostra na posição do primeiro feixe, e colocando uma amostra de referência, com igual espessura e sem oxigénio, na posição do segundo feixe. O espectrofotómetro determina a razão entre os sinais que atravessam as duas amostras, conseguindo-se assim separar a contribuição da absorção do oxigénio dos efeitos de absorção da rede cristalina e dos electrões livres.

Em seguida repetiu-se o procedimento colocando na posição do primeiro feixe uma amostra recristalizada em atmosfera oxidante por J. M. Serra, que se sabe ter uma elevada concentração de oxigénio[61], mantendo na posição do segundo feixe a amostra de referência. Na figura 4.1 podemos observar os espectros de absorção obtidos para estas amostras. No espectro da amostra recristalizada em atmosfera oxidante podemos observar uma banda de absorção em 1100 cm⁻¹, característica do oxigénio intersticial. No espectro correspondente à amostra dopada com H₃BO₃ não se observa qualquer banda de absorção na vizinhança de 1100 cm⁻¹ pelo que podemos concluir que a concentração de oxigénio intersticial nas amostras dopadas é inferior ao limite de detecção do método. Este resultado confirma portanto a hipótese de que o oxigénio introduzido na amostra durante o processo de dopagem é expulso do silício durante a sua fusão pelo que não haverá degradação do tempo de vida dos portadores devido à presença de agregados de boro-oxigénio.

4.2 Tempos de vida dos portadores

O tempo de vida de recombinação dos portadores de carga, usualmente denominado apenas tempo de vida, τ , é uma das propriedades que melhor caracterizam a qualidade de

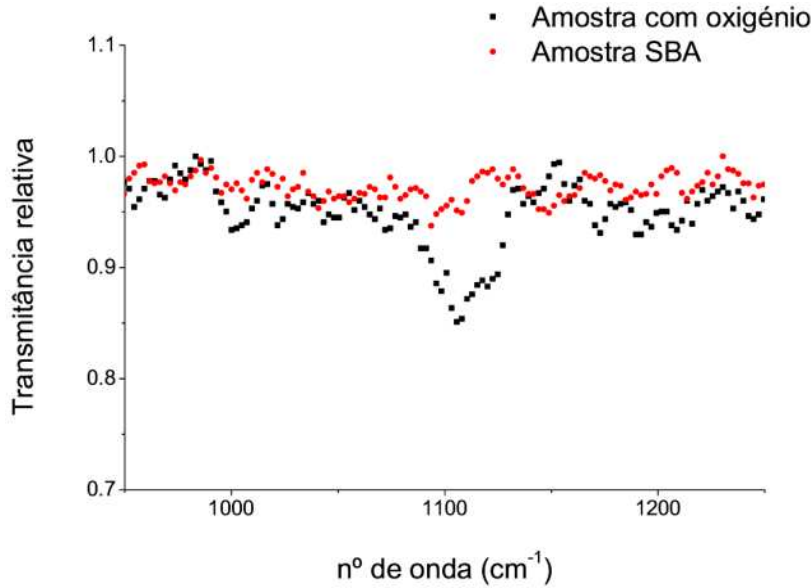


Figura 4.1: Espectro de absorção infravermelha comparado entre uma amostra dopada com H_3BO_3 (SBA) e uma amostra de controlo com oxigénio.

um material semiconductor. O tempo de vida dos portadores caracteriza os semicondutores em termos de processos de recombinação: conhecendo a distribuição de tempos de vida ao longo de uma amostra, podemos prever a distribuição de impurezas, e de defeitos do material[87].

O tempo de vida dos portadores foi determinado experimentalmente usando a técnica de medição de decaimento de fotocondução por reflexão de micro-onda (μPCD). Nas medições de μPCD foi utilizado um equipamento Semilab WT-1000. Durante as medições, a amostra a caracterizar é colocada sobre uma antena micro-ondas e é iluminada por pulsos de laser de GaAs (comprimento de onda 904 nm). Os portadores de carga criados pelos pulsos de luz geram um excesso de portadores de carga, Δn , que altera a condutividade da amostra de $\Delta\sigma$ [88]:

$$\Delta\sigma = q(\mu_e + \mu_h)\Delta n \quad (4.5)$$

em que q como usualmente representa a carga do electrão e μ_e e μ_h são, respectivamente, as mobilidades dos electrões e dos buracos. Ao mesmo tempo que a amostra recebe os pulsos de laser, um sinal de 10 GHz criado por uma fonte de micro-ondas é conduzido para a amostra e reflectido a partir desta. Para valores de Δn não muito elevados, a variação da reflectividade da amostra é proporcional à variação da concentração de

portadores. O sinal reflectido é então guiado até um detector onde é possível observar um decaimento exponencial dos portadores de carga. Determinando a constante de tempo deste decaimento obtém-se o tempo de vida efectivo dos portadores, τ_{eff} . O tempo de vida efectivo, τ_{eff} , é dado por[89]

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{b}}} + \frac{1}{\tau_{\text{dif}} + \tau_{\text{S}}} \quad (4.6)$$

onde

$$\tau_{\text{S}} = \frac{t}{2S} \quad \text{e} \quad \tau_{\text{dif}} = \frac{t^2}{\pi^2 D}.$$

em que τ_{b} é a tempo de vida de recombinação em volume, que é característico do material, τ_{S} é o tempo característico da recombinação de superfície que depende da espessura da amostra, t , e da velocidade de recombinação de superfície, S . τ_{dif} , o tempo necessário para os portadores de carga se difundirem do meio da amostra até à superfície, é determinado pela espessura da amostra e pela difusividade dos portadores de carga, D .

Para amostras com elevados valores de tempo de vida a determinação de τ_{b} é dificultada pela existência de recombinação de portadores nas superfícies e pela difusão de portadores para a superfície. Nestes casos é necessário efectuar a passivação das superfícies, reduzindo o valor da velocidade de recombinação de superfície S .

No estudo efectuado foram analisadas três amostras, uma Silso não recristalizada, uma Silso recristalizada, e uma Silso dopada com método SBA. Para estas amostras os tempo de vida são suficientemente pequenos para se tenha

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \approx \frac{1}{\tau_{\text{b}}} \quad (4.7)$$

pelo que não foi necessário efectuar qualquer passivação para obter o valor do tempo de vida dos portadores².

Na figura 4.2 apresentamos a variação do tempo de vida efectivo, τ_{eff} , com o nível de injeção para as três amostras analisadas.

Podemos observar que para a amostra Silso não recristalizada o tempo de vida dos portadores é significativamente mais elevado do que para a amostra Silso recristalizada e

²Foram efectuados testes preliminares, em que efectuou a passivação das superfícies mergulhando a amostra numa solução de iodo diluído em etanol[90] não se verificando variações no valor de τ_{eff} medido.

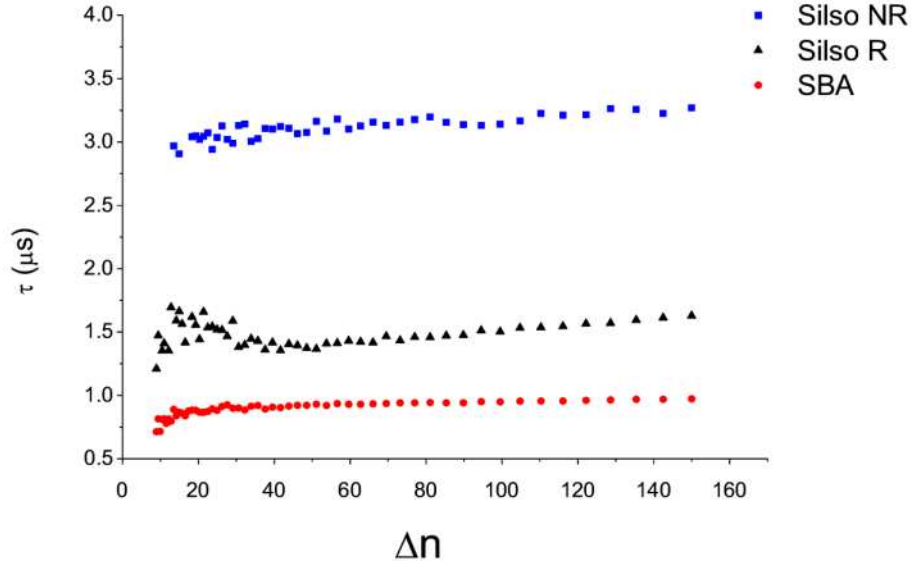


Figura 4.2: Tempo de vida efectivo em função do nível de injeção para amostras: SBA, Silso recristalizada (Silso R) e Silso não recristalizada (Silso NR).

para a amostra SBA, que também foi recristalizada. Esta diferença no tempo de vida dos portadores pode ser atribuída ao facto de a densidade de deslocações da rede aumentar de forma significativa[61, 91, 92] numa amostra recristalizada por zona fundida. Como as deslocações da rede funcionam como centros de recombinação de portadores[93], a este aumento da densidade de deslocações da rede está associada a diminuição do tempo de vida dos portadores[94, 95]. As amostras Silso recristalizadas e amostras SBA foram recristalizadas por zona fundida em atmosfera de argón. As amostras recristalizadas nestas condições não podem ser recristalizadas até às suas extremidades laterais, pois correm o risco de colapsar. Por esta razão verifica-se um arredondamento da zona fundida junto aos bordos da amostra, a que corresponde uma perda da uniformidade da temperatura na direcção perpendicular à direcção de recristalização. Esta perda de uniformidade provoca a acumulação de tensões mecânicas residuais durante o arrefecimento[61] que aumenta a densidade de deslocações e contribui também para a diminuição do tempo de vida dos portadores. Outro factor que pode contribuir para a diminuição do tempo de vida das amostras recristalizadas é o facto de durante a recristalização se poder verificar uma redistribuição das impurezas presentes no seu interior. Isto é, durante o passo de recristalização por zona fundida, as impurezas que, por exemplo, se encontrem concentradas em fron-

teiras de grão ou em agregados podem difundir-se pela amostra, degradando a qualidade do material e contribuindo para a diminuição do tempo de vida dos portadores.

Na figura 4.2 também podemos observar que a amostra dopada com ácido bórico analisada tem um tempo de vida inferior ($\tau_{\text{eff}} = 1.0\mu\text{s}$) à amostra Silso recristalizada ($\tau_{\text{eff}} = 1.5\mu\text{s}$). Pensamos que este resultado não é atribuível ao método de dopagem por pulverização de ácido bórico mas às características do material original. Através de um processo de espectrometria de massa por descarga incandescente (*Glow Discharge Mass Spectrometry* - GDMS) foi analisado o conteúdo de impurezas de:

- uma amostra Silso não recristalizada
- uma amostra Silso recristalizada
- uma amostra de elevada resistividade
- uma amostra de elevada resistividade dopada com o método SBA.

Estas medições detectaram concentrações de ferro da ordem de 10^{16}cm^{-3} nas amostras de silício de elevada resistividade antes e depois de dopadas[74]. A amostra SBA em estudo tem a mesma origem pelo que deverá também ter uma concentração de ferro significativa, ora sabe-se que a presença de ferro no silício tipo p reduz fortemente o tempo de vida dos portadores de carga[96] e portanto a obtenção de um valor de tempo de vida dos portadores inferior para a amostra SBA justifica-se pela significativa contaminação de ferro destas amostras.

Na tabela 4.1 apresentam-se os valores de τ_{eff} obtidos para as quatro amostras analisadas, amostra Silso não recristalizada (Silso NR), amostra Silso recristalizada (Silso R) e amostras dopadas com ácido bórico (SBA1 e SBA2). Apresenta-se também a concentração de boro em cada uma das amostras.

É interessante verificar que o tempo de vida para uma segunda amostra dopada com o método SBA ($\tau_{\text{eff}} = 1.3\mu\text{s}$) é mais elevado do que para a primeira amostra, e bastante próximo do valor obtido para a amostra Silso recristalizada. Dado que o processamento para as duas amostras SBA foi idêntico e os valores de concentração de boro para estas amostras é semelhante, atribuímos a diferença nos valores de tempo de vida a diferentes concentrações de impurezas das amostras originais. Como as amostras utilizadas têm

concentrações de ferro importantes, concluímos que a concentração de ferro da segunda amostra SBA caracterizada é inferior à da primeira.

amostra	N (cm ⁻³)	τ_{eff} (μs)
Silso NR	1.0×10^{16}	3.1 ± 0.1
Silso R	1.0×10^{16}	1.5 ± 0.1
SBA1	2.2×10^{16}	1.0 ± 0.1
SBA2	2.5×10^{16}	1.3 ± 0.1

Tabela 4.1: Tempo de vida obtidos para as quatro amostras analisadas.

4.3 Células em substratos SBA

Para fazer uma célula fotovoltaica é necessário juntar um semicondutor dopado com buracos (semicondutor tipo p) a um semicondutor dopado com electrões (semicondutor tipo n). Ao associar um semicondutor do tipo p a um semicondutor do tipo n forma-se uma junção pn. A luz do sol ao incidir sobre a junção pn forma pares electrão-buraco em ambos os semicondutores. O campo que se forma na zona de contacto entre os dois semicondutores, a zona de depleção, inverte a polaridade da junção e conduz os electrões da zona p para a zona n, e os buracos da zona n para a zona p. Para completar a célula fotovoltaica é necessário colocar um contacto frontal e um contacto traseiro de modo a recolher os portadores de carga (buracos e electrões) que formam a fotocorrente produzida pela célula I_L .

Neste trabalho foram feitas quatro células feitas em amostras SILSO não recristalizadas que se denominaram de células tipo A, quatro células feitas em amostras SILSO recristalizadas denominadas células tipo B e oito células feitas em amostras de silício dopado por pulverização com ácido bórico, denominadas células SBA. A produção de células a partir dos diferentes tipos de amostras foi feita em paralelo e seguindo o mesmo procedimento de modo a comparar o desempenho das células solares obtidas a partir das diferentes amostras. Como o objectivo deste estudo era demonstrar a aplicabilidade do processo SBA para produção de substratos para células solares, o processamento de

formação de células solares efectuado foi básico não se tendo efectuado qualquer texturização, passivação da superfície inferior da célula, optimização da grelha dos contactos ou outros processos de optimização do desempenho das células.

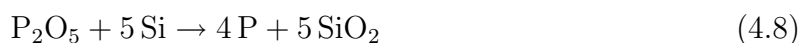
4.3.1 Processamento das células

O processo de dopagem por pulverização de ácido bórico conclui-se com a limpeza das amostras numa solução de HF. As amostras foram então cortadas com uma serra de lâmina de diamante procurando-se obter amostras com um comprimento $20 \times 20 \text{ cm}^2$. As amostras recristalizadas no forno óptico em atmosfera de argon acumulam tensões residuais térmicas nos bordos, devido ao arredondamento da zona fundida nestas regiões da amostra[61]. Estas tensões dificultam bastante o processo de corte pois podem originar fracturas na zonas de maior tensão, não permitindo cortar as amostras com o as dimensões desejadas. O risco de fractura é mais acentuado nas amostras SBA por estas amostras terem espessuras 20% inferiores às amostras SILSO. Devido a este facto as amostras tipo B e as amostras SBA, produzidas neste trabalho, não têm dimensões ou formatos padronizados. Após o corte as amostras foram limpas com acetona, para remover impurezas orgânicas, e de novo mergulhadas numa solução de HF para remover algum SiO_2 residual.

Para formar a zona p procedeu-se a uma difusão de fósforo a partir de uma fonte planar sólida num forno de difusão. Pretendeu-se obter um emissor com uma resistência superficial de $40 \Omega/\square$, o que corresponde a ter uma concentração de fósforo da ordem de 10^{19} cm^{-3} numa espessura de $0.4 \mu\text{m}$ [97]. Para obter a concentração de fósforo pretendida é necessário escolher correctamente a temperatura de difusão e o tempo de difusão indicados. Com base na teoria da difusão de Fick[68] conclui-se que utilizando uma temperatura de difusão de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 minutos obtém-se a concentração de fósforo pretendida. Após a difusão de fósforo é feita a definição da mesa, utilizando um verniz foto-sensível e efectuando um banho químico com solução de POLISH (75% HNO_3 , 15% solução de HF (1:2) e 10% CH_3COOH).

Para efectuar a difusão de boro foi usado um forno de tubo de quartzo horizontal aquecido por uma resistência eléctrica. Antes de se iniciar o processo de difusão efectuou-

se uma lavagem da atmosfera do forno com um fluxo de azoto de 0.21/min durante 30 minutos; este fluxo foi mantido durante a difusão. A difusão de fósforo foi feita a partir de duas fontes cerâmicas planares em que o elemento activo é o pirofosfato de silício (SiP_2O_7). Estas fontes ao serem aquecidas à temperatura de fusão libertam pentóxido de fósforo (P_2O_5) num processo denominado de activação das fontes. Por sua vez o P_2O_5 em contacto com o silício sofre a reacção



formando-se na superfície da amostra uma camada de vidro de P_2O_5 e de SiO_2 , que funciona como um reservatório infinito de fósforo que se vai difundir para dentro da amostra. Após a difusão[61] é necessário remover o SiO_2 de modo a expor a camada n.

O processo de difusão inicia-se com a colocação das fontes de fósforo no forno onde são aquecidas durante duas horas à temperatura de difusão (900°C), de modo a serem activadas. Para colocar as fontes de fósforo no forno foi usada uma barquinha de difusão. A barquinha utilizada permite fazer difusões fósforo em quatro amostras em simultâneo, utilizando duas fontes de fósforo. Após a activação a barquinha é retirada do forno, e as amostras são colocadas de modo que cada amostra fica com uma face³ virada para uma fonte de fósforo; é nesta face que será formada a zona p.

A barquinha foi então lentamente colocada no centro do forno, que se encontra à temperatura de 900°C , iniciando-se a difusão. Durante a difusão o forno é mantido com uma ligeira sobrepresão de azoto para evitar a contaminação da atmosfera com oxigénio. Decorridos os 45 minutos de difusão estipulados a barquinha é removida do forno e as amostras retiradas.

Como já foi referido, neste estudo fizeram-se dezasseis células, oito feitas em amostras dopadas com ácido bórico (SBA), quatro em amostras SILSO recristalizado (tipo B), e quatro em amostras SILSO não-recristalizado (tipo A). Em cada uma das difusões efectuadas colocaram-se duas amostras SBA, uma amostra tipo B, e uma amostra tipo A.

Depois de serem retiradas do forno de difusão, as amostras são mergulhadas numa solução de HF para remoção da camada de SiO_2 formada durante a difusão de fósforo.

³Para distinguir a zona n da zona p, antes de colocar as amostras no forno de difusão marcou-se a face das amostras em que não ocorrerá difusão (zona p).

Em seguida efectuou-se a medida da resistividade superficial da zona n. Como já foi referido o valor de resistência da mesa R_m pretendido era de $40 \Omega/\square$. Para a generalidade das amostras processadas obtiveram-se valores de resistência superficial da zona n bastante próximos deste valor, mostrando que o processo de difusão de fósforo foi efectuado com sucesso, pelo que se iniciou a definição da mesa.

A mesa foi desenhada pintando com um verniz foto-sensível a face em que foi difundido o fósforo. Após a secagem do verniz, as células foram mergulhadas numa solução de POLISH durante alguns segundos, até se observar uma mudança de cor do verniz. Este banho químico remove cerca de $30 \mu\text{m}$ em toda a superfície da amostra que não foi coberta de verniz, definindo deste modo a mesa e separando completamente a zona p da zona n (Figura 4.3). Em seguida o verniz é removido com um banho de acetona, e é feita uma limpeza final com um solução de HF (25%).

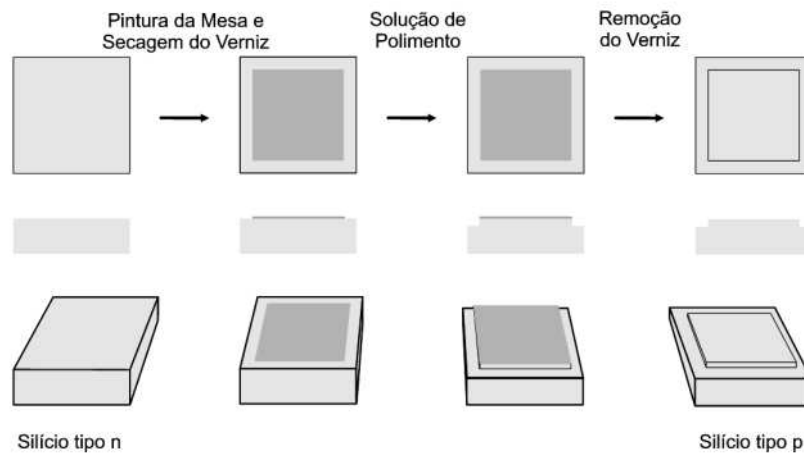


Figura 4.3: Processo de definição da mesa.

A formação dos contactos é efectuada por deposição dos contactos metálicos a partir do vapor utilizando uma evaporadora Balzers, seguida do seu cozimento. A evaporadora é constituída por uma campânula de vácuo, um sistema de vácuo, um canhão de electrões com controlo de feixe, cadinhos com os materiais a evaporar, porta-amostras, e um sistema de controlo e monitorização.

O processo de evaporação dos contactos inicia-se com a colocação das amostras no porta-amostras com a face traseira (zona p) virada para baixo (exposta) e a face frontal coberta com folha de alumínio. Depois de fechar a campânula e de ser estabelecido o

vácuo procede-se à evaporação do alumínio que se deposita na parte inferior da amostra, constituindo o contacto traseiro com uma espessura de $1\ \mu\text{m}$.

Concluída a evaporação dos contactos traseiros a campânula é aberta e as amostras são retiradas. Em seguida são colocadas no porta-amostras as máscaras que irão desenharem o contacto frontal (Figura 4.4), colocando-se sobre estas as amostras com a face frontal virada para baixo, cobrindo a face traseira com folha de alumínio. A campânula é de novo fechada e o vácuo estabelecido.



Figura 4.4: Desenho da máscara para a formação do contacto frontal.

Para formar os contactos frontais procedeu-se à evaporação de Titânio, Paládio e Prata. Estes três elementos desempenham papéis distintos na formação do contacto frontal[98]. A prata com uma condutividade eléctrica muito elevada, conduz os portadores de carga gerados na célula até ao ponto onde estes são recolhidos; como a prata não adere bem ao silício tipo n é necessário depositar sobre o silício uma camada fina de titânio, que promove um bom contacto óhmico com o silício; por último tem-se que quando o titânio está em contacto com a prata, tem tendência para se corroer formando óxidos que aumentam a resistência série do contacto metálico[98]. Para evitar a ocorrência destas reacções é introduzida uma camada fina de paládio entre o titânio e a prata, que tem o papel de passivar electroquimicamente o titânio. Na tabela 4.2 apresentam-se os valores das espessuras de metais depositadas na formação do contacto frontal

As máscaras utilizadas na deposição dos contactos frontais foram desenhadas para serem utilizadas em amostras $25 \times 25\text{mm}^2$. Como já foi referido as amostras que foram recristalizadas (tipo B e SBA) não têm formatos padronizados. Por não se ter efectuado a optimização das máscaras, de modo que estas se adequassem ao formato das amostras tipo B e SBA, a deposição do contacto frontal nestas amostras foi mais difícil, tendo nalguns casos comprometido a qualidade do contacto frontal das células.

Material	Espessura (μm)
Titânio	0.04
Paládio	0.04
Prata	1

Tabela 4.2: Espessuras de metais depositadas no contacto frontal.

Após a deposição dos contactos as amostras foram colocadas num forno a 500°C durante 15 minutos para efectuar o cozimento (*annealing*) dos contactos metálicos e promover a sua ligação óhmica.

4.3.2 Caracterização das células

Após o cozimento dos contactos concluiu-se o processo de fabrico das células solares, iniciando-se em seguida a sua caracterização. Para caracterizar as células solares foram medidas as suas características I-V no escuro e com luz de 1 sol, a sua resposta espectral, determinando-se o rendimento quântico externo e o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Mediu-se também a reflectância das células. Utilizando os valores de reflectância e a resposta espectral determinou-se o rendimento quântico interno das células solares.

Resposta espectral

A resposta de uma célula solar à radiação não é linear; a quantidade de portadores de carga criados pela célula depende do comprimento de onda da luz incidente. Medindo a fotocorrente gerada por uma célula solar para os diferentes comprimentos de onda de luz obtemos a sua resposta espectral $\text{SR}(\lambda)$. A resposta espectral de uma célula solar para um dado comprimento de onda é a razão entre fotocorrente gerada pela célula I_p , e a potência da radiação incidente, P_{inc} , ou seja

$$\text{SR}(\lambda) = \frac{I_p}{P_{\text{inc}}}. \quad (4.9)$$

Para medir a resposta espectral das células solares foi utilizado um sistema constituído por uma lâmpada de halogéneo, em que a radiação é seleccionada por um monocromador

e é cortada em intervalos regulares por um talhador (chopper) conferindo à radiação incidente uma frequência conhecida (Figura 4.5). O feixe de radiação é então captado por uma fibra óptica sendo no seu interior dividido em dois feixes iguais, que são conduzidos por duas fibras ópticas. Um dos sinais incide na amostra e o outro na célula de referência.

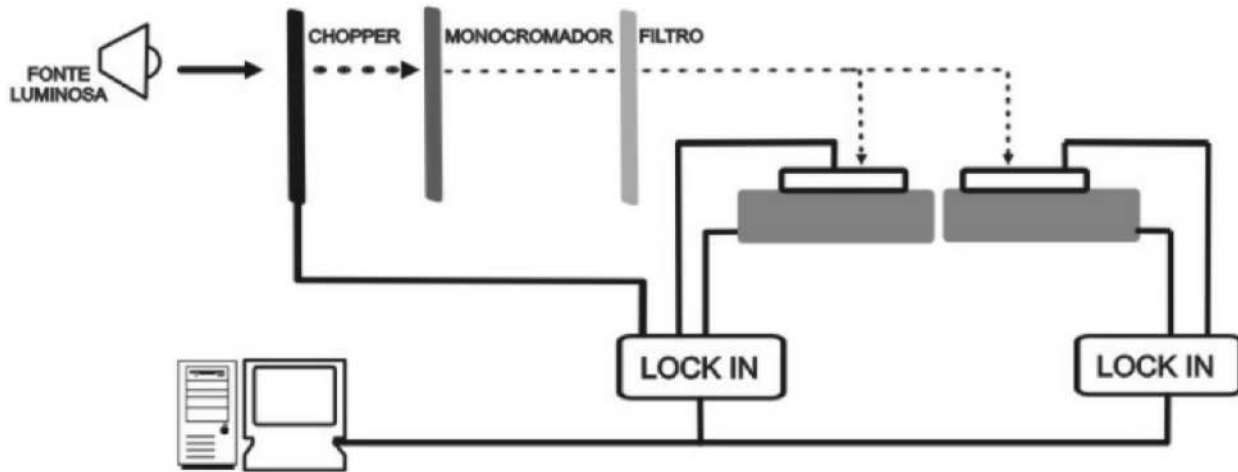


Figura 4.5: Sistema de medida da resposta espectral.

As fotocorrentes medidas na amostra e na célula de referência são introduzidas em dois amplificadores lock-in que sincronizam as medições e as transmitem ao computador. Ao longo da experiência a intensidade da radiação é mantida constante, e em cada medida utilizou-se o monocromador para seleccionar os diferentes comprimentos de onda.

Para obter as curvas de resposta espectral foram efectuadas medições de fotocorrente para comprimentos de onda entre 400 e 1200 nm. Para comprimentos de onda iguais ou superiores 800 nm as medições de fotocorrente foram feitas utilizando um filtro que elimina a radiação que corresponde às harmónicas de luz de comprimentos de onda inferiores.

O sistema automático de aquisição de dados desenvolvido no laboratório recebe os sinais adquiridos pelos amplificadores lock-in e determina a resposta espectral em função do comprimento de onda, $SR(\lambda)$, usando a expressão

$$SR(\lambda) = SR_{\text{ref}}(\lambda) \frac{a(\lambda)}{a_{\text{ref}}(\lambda)} \quad (4.10)$$

onde $a(\lambda)$ é a amplitude do sinal na célula a caracterizar, a_{ref} é a amplitude medida na célula de referência e $SR^{\text{ref}}(\lambda)$ é a resposta espectral da célula de referência.

Rendimento quântico externo

O rendimento quântico externo de uma célula RQE é o número de pares electrão-buraco gerados pela junção pn e colectados nos seus contactos por cada fotão incidente, ou seja

$$\text{RQE} = \frac{\frac{I_p}{q}}{\frac{P_{\text{inc}}}{h\nu}} \quad (4.11)$$

onde q é a carga do electrão e $\nu = c/\lambda$. Tendo em conta que a resposta espectral $\text{SR}(\lambda)$ é dada por (4.9) tem-se

$$\text{SR}(\lambda) = \frac{\text{RQE} \cdot q}{h\nu} = \frac{\text{RQE} \cdot \lambda}{1.24} \quad (4.12)$$

em que a unidade de λ é μm .

O rendimento quântico de uma célula ideal é $\text{RQE}=1$, e portanto neste caso a resposta espectral aumenta linearmente com o comprimento de onda. O mesmo não acontece para as células reais; para estas células a resposta espectral atinge um máximo para um determinado comprimento de onda (tipicamente da ordem de 800 nm), começando a decair após esse máximo⁴. A constante que descreve este decaimento para cada célula permite-nos determinar o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, L_e .

Na figura 4.6 apresentam-se rendimentos quânticos externos para células feitas amostras SILSO não recristalizadas (controlo A), SILSO recristalizadas (controlo B), e em amostras SBA. Podemos observar que as respostas espectrais das amostras SILSO recristalizadas e das amostras SBA são muito semelhantes, enquanto que para as amostras SILSO não recristalizadas o decaimento de $\text{SR}(\lambda)$ ocorre para valores de comprimento de onda mais elevados. Este decaimento mais lento da resposta espectral é uma evidência de que o comprimento de difusão dos portadores é mais elevado para as amostras SILSO não recristalizadas do que os restantes conjuntos de amostras. Para determinar o valor de L_e para uma célula solar precisamos de conhecer o rendimento quântico interno dessa célula.

⁴A resposta típica para baixos comprimentos de onda também não é linear, devido a efeitos de superfície que são pouco relevantes para a caracterização da qualidade do material.

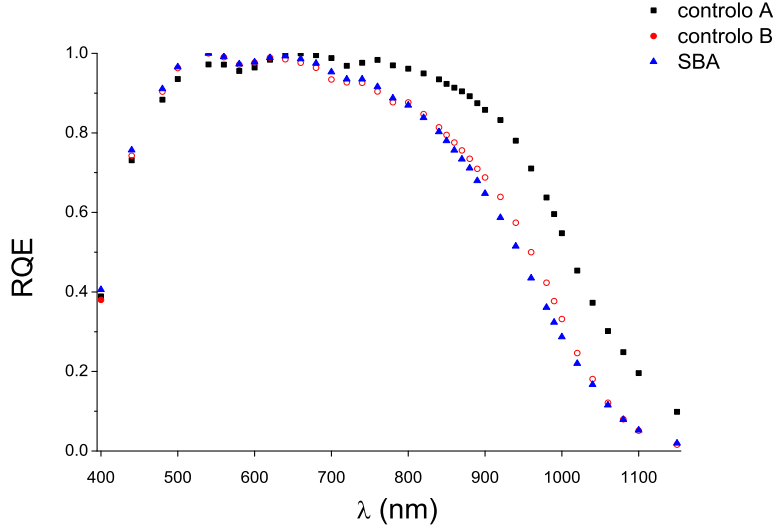


Figura 4.6: Respostas espectrais para os três conjuntos de células processados.

O rendimento quântico interno das células analisadas será calculado mais à frente; antes precisamos de determinar a reflectância das células.

Reflectância

A reflectância das amostras foi medida utilizando o dispositivo experimental usado nas medições de resposta espectral, associando-lhe agora uma esfera integradora.

A reflectância das amostras R é determinada usando a expressão

$$R = \frac{R^{\text{med}}}{R_{\text{ref}}^{\text{med}}} R_{\text{ref}} \quad (4.13)$$

em que R^{med} é a reflectância medida na amostra a caracterizar, $R_{\text{ref}}^{\text{med}}$ é a reflectância medida na amostra de referência, e R_{ref} é o valor conhecido da reflectância da amostra de referência.

Nas medições de reflectância efectuadas foi utilizado como amostra de referência um espelho de alumínio. Dado que só possuímos valores tabelados de reflectância do alumínio entre 700 e 1100 nm, neste estudo só se efectuaram medições de reflectância para comprimentos de onda neste intervalo. A determinação da reflectância neste intervalo de comprimentos de onda é suficiente para caracterizar as células solares, visto que a determinação do comprimento de difusão dos portadores L_e , como veremos mais adiante, é

efectuada para comprimentos de onda entre 800 e 1000 nm.

Na figura 4.7 apresenta-se o exemplo de uma curva de reflectância de uma amostra dopada com o método SBA.

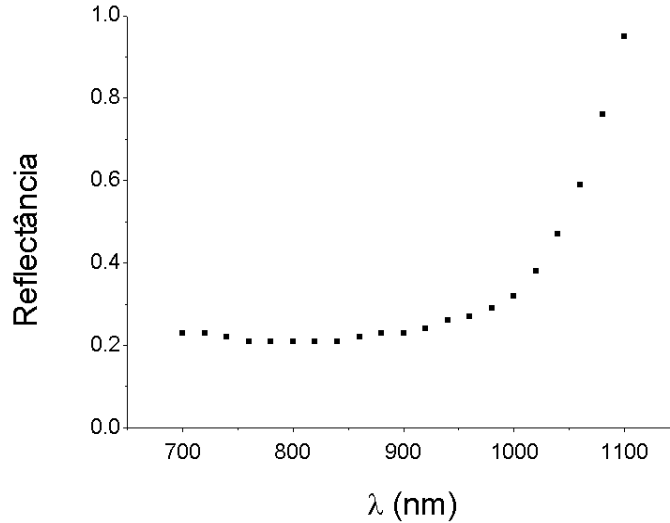


Figura 4.7: Reflectância de uma amostra de silício dopada pelo método SBA.

Pode observar-se que a reflectância tem um valor aproximadamente constante para valores de λ inferiores a 1000 nm, subindo acentuadamente a partir desse comprimento de onda. Para todas as amostras caracterizadas verificou-se um comportamento semelhante para a reflectância. Em particular verificou-se que no intervalo de comprimentos de onda em que é determinado o comprimento de difusão dos portadores (800 a 1000 nm) a reflectância das amostras mantém-se praticamente constante.

células	R
controlo A	0.12 ± 0.02
controlo B	0.15 ± 0.03
SBA	0.18 ± 0.07

Tabela 4.3: Reflectância média no intervalo $800 \leq \lambda \leq 1000$ nm controlo A (Silso não recristalizadas), controlo B (Silso recristalizadas), SBA (amostras SBA).

Na tabela 4.3 apresentam-se os valores médios para a reflectância⁵ dos diferentes tipos de amostras, obtidos no intervalo de comprimentos de onda entre 800 e 1000 nm. Podemos

⁵Os valores apresentados representam médias dos valores médios obtidos para cada amostra.

verificar que os valores de reflectância obtidos, para as amostras Silso não recristalizadas, são significativamente inferiores aos obtidos para os restantes conjuntos de amostras. Este resultado pode ser explicado tendo em conta que estas amostras foram obtidas por corte de lingotes multicristalinos, pelo que têm superfícies não-polidas, ao contrário das restantes amostras que foram recristalizadas.

Rendimento quântico interno

O rendimento quântico interno de uma célula solar pode obter-se através da expressão[61]

$$\text{RQI} = \frac{\text{RQE}}{1 - R - T} \quad (4.14)$$

em que R é a reflectância e T é a transmitância da célula. A espessura das células em estudo é suficiente para que se possa considerar que a transmitância é nula pelo que se tem apenas

$$\text{RQI} = \frac{\text{RQE}}{1 - R} \quad (4.15)$$

Usando os valores previamente obtidos para o rendimento quântico interno e para a reflectância foi possível obter o rendimento quântico interno das células.

Na figura 4.8 apresentam-se as curvas de rendimento quântico interno típicas para uma célula de controlo A, controlo B e SBA.

Utilizando agora os valores do rendimento quântico interno podemos agora determinar o comprimento de difusão dos portadores minoritários para as células em estudo.

Comprimento de difusão dos portadores minoritários

O comprimento médio de difusão dos portadores minoritários L_e , mede a distância média percorrida por um fotoelectrão até este se recombinar com um buraco. Valores elevados de L_e correspondem a células feitas em material de boa qualidade, valores de comprimento de difusão baixos correspondem a células feitas em material de pior qualidade. Os parâmetros fundamentais de uma célula solar dependem fortemente do valor do comprimento de difusão dos portadores[99, 87], pelo que o desempenho de uma célula solar é fortemente influenciado pelo valor de L_e .

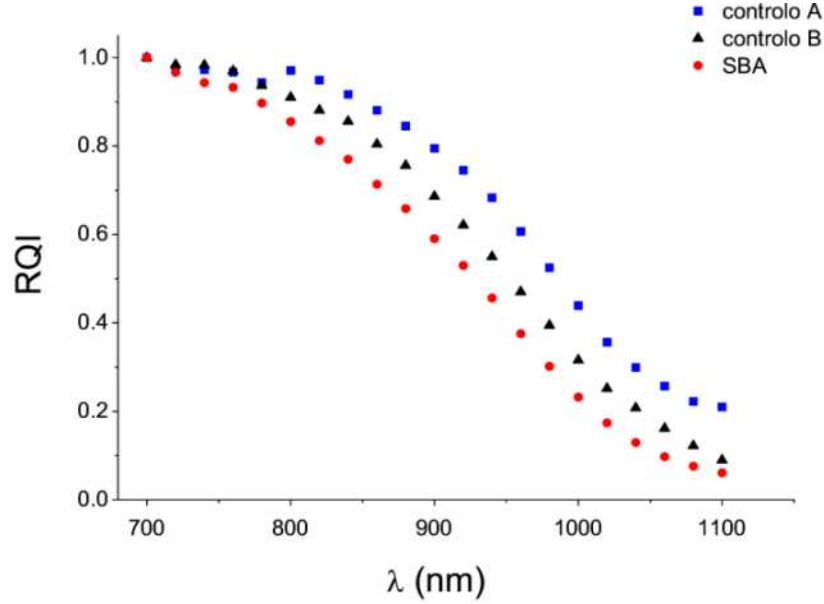


Figura 4.8: Rendimento quântico interno para células: controle A, controle B e SBA.

Conhecendo o coeficiente de absorção de radiação, α , podemos determinar o comprimento de difusão dos portadores minoritários a partir do rendimento quântico interno da célula. Swimm e Dumas[100] obtiveram uma expressão empírica que permite determinar α em função do comprimento de onda λ em amostras de silício multicristalino

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{85.9}{\lambda} - 77.9 \right)^2 \quad (4.16)$$

A expressão (4.16) é válida para comprimentos de onda entre 800 e 1000 nm.

O comprimento de difusão dos portadores minoritários L_e pode ser determinado através do gráfico de RQI^{-1} em função do inverso do coeficiente de absorção α . Este gráfico tem uma região linear quando α^{-1} é muito inferior à espessura da amostra t .

Nesta região verifica-se a relação[61, 101]

$$\text{RQI}^{-1} = 1 + \frac{1}{\alpha L_{\text{eff}}} \quad (4.17)$$

sendo L_{eff} dado por

$$L_{\text{eff}} = \frac{L \left(1 + \frac{S L_e}{D} \tanh \left(\frac{t}{L_e} \right) \right)}{\frac{S L_e}{D} + \tanh \left(\frac{t}{L_e} \right)} \quad (4.18)$$

em que S é a velocidade de recombinação de superfície dos electrões e D é a difusividade dos electrões. Para células em que $L_e \ll t$ tem-se $L_{\text{eff}} \approx L_e$ e obtemos uma expressão que

nos permite determinar L_e

$$\text{RQI}^{-1} = 1 + \frac{1}{\alpha L_e} \quad (4.19)$$

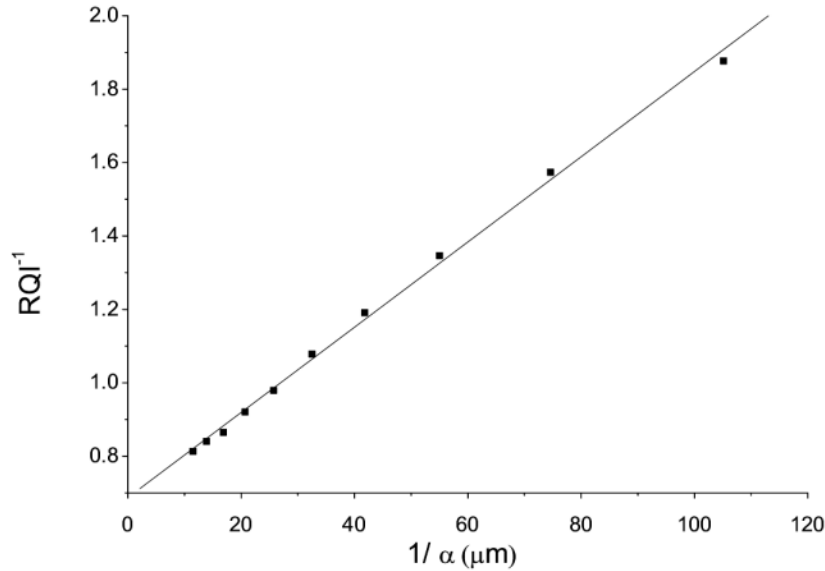


Figura 4.9: Gráfico de RQI^{-1} em função de $1/\alpha$.

Ou seja determinando para cada célula solar o gráfico de RQI^{-1} em função de α^{-1} , para comprimentos de onda entre 800 e 1000 nm, e fazendo uma regressão linear (Figura 4.9) L_e é o inverso de declive da recta obtida.

Na tabela 4.4 apresentam-se os resultados obtidos para os três conjuntos de amostras.

células	L_e (μm)
controlo A	131 ± 58
controlo B	54 ± 22
SBA	52 ± 17

Tabela 4.4: Comprimento de difusão médio das células de controlo A (Silso não recristalizadas), controlo B (Silso recristalizadas), SBA (amostras dopadas com H_3BO_3).

Observou-se que as amostras SILSO não recristalizadas têm comprimentos de difusão significativamente superiores aos das amostras SILSO recristalizadas e ao das amostras

dopadas através do método SBA. No entanto o valor de L_e para as amostras SILSO recristalizadas é muito semelhante ao valor obtido para as amostras dopadas por SBA. As amostras dopadas com o método SBA também sofreram um passo de recristalização pelo que se conclui que o comprimento de difusão das amostras recristalizadas é degradado pelo processo de recristalização e não pelo processo de dopagem.

É interessante verificar que o comprimento de difusão para as amostras SBA é muito semelhante ao comprimento de difusão para as amostras Silso recristalizadas. Este resultado está em aparente contradição com os resultados obtidos para os tempo de vida dos portadores. Na secção 2.2 vimos que as amostras SBA têm tempos de vida de portadores inferiores aos das amostras Silso recristalizadas, por isso considerando a relação entre o tempo de vida e o comprimento de difusão[99]

$$L_e = \sqrt{D\tau} \quad (4.20)$$

em que D é a difusividade dos portadores, seria de esperar que os comprimentos de difusão das amostras SBA fossem inferiores aos das amostras Silso recristalizadas. Como já foi referido as amostras de elevada resistividade usadas no processo de dopagem SBA têm elevadas concentrações de ferro[74], pensamos que é a presença desta impureza que origina o menor valor de tempo de vida dos portadores nestas amostras. Dado que as células SBA foram feitas com amostras do mesmo material, seria de esperar que se verificassem também elevadas concentrações de ferro na base destas células, a menos que o processamento efectuado alterasse a distribuição de impurezas.

Como foi referido, para formar o emissor das células solares procedeu-se a uma difusão de fósforo durante 45 minutos a 900 °C. Há fortes evidências experimentais[82, 102] de que a difusão de elevadas concentrações de fósforo para o silício provoca um aumento dos defeitos auto-intersticiais de várias ordens de grandeza relativamente ao seu valor de equilíbrio. A alteração da concentração de silício auto-intersticial influencia a concentração de metais presentes na amostra através do mecanismo de *kick out* descrito pela equação



Através deste mecanismo reversível um átomo de silício intersticial ocupa o lugar de um átomo de metal substitucional ficando um átomo de metal intersticial. Os átomos de

metal intersticiais têm maior mobilidade do que os átomos substitucionais e migram em direcção à superfície[103]. Ao efectuar a difusão de fósforo nas amostras SBA verifica-se a expulsão (*gettering*) dos átomos de ferro presentes na base da célula em direcção ao emissor, através do mecanismo atrás descrito. Esta migração dos átomos de Fe melhora a qualidade do material na base por dois motivos; por um lado a migração de átomos de ferro da base para o emissor reduz a concentração de ferro na base, por outro a mobilidade dos átomos de ferro promove a formação de agregados de ferro, reduzindo o impacto negativo causado pelos átomos de ferro na qualidade do material[96]. Pensamos ser esta a razão de não se observar a degradação dos comprimentos de difusão dos portadores minoritários nas amostras SBA, devido à acção do ferro. A migração de ferro da base para o emissor tende a piorar a qualidade do emissor[104] como veremos mais à frente.

É de referir que para todas as amostras analisadas o comprimento de difusão dos portadores é muito inferior à espessura da amostra. Este resultado para além de validar a aproximação que nos permitiu obter a expressão (4.19), tem consequências importantes na forma como os parâmetros fundamentais da célula variam com L_e , como veremos mais à frente.

Curva IV no escuro

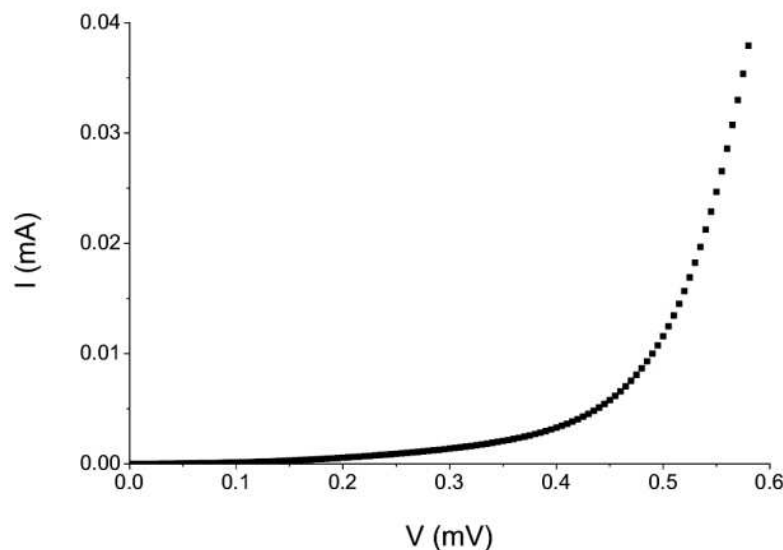


Figura 4.10: Curva IV no escuro para uma amostra dopada com o método SBA.

A corrente que percorre uma célula fotovoltaica pode ser descrita de uma forma sim-

plificada pela equação[99]

$$I = I_0 (\exp [qV/kT] - 1) - I_L \quad (4.22)$$

em que I_L a fotocorrente gerada na célula, I_0 é a corrente de saturação da célula e V é a tensão aplicada. A corrente de saturação de uma célula representa a corrente que atravessa a célula em direcção contrária à fotocorrente. O valor de I_0 pode ser determinado usando a curva IV no escuro (Figura 4.10). Considerando que na ausência de uma fonte de luz tem-se $I_L = 0$, vem

$$I = I_0 (\exp [qV/kT] - 1) \quad (4.23)$$

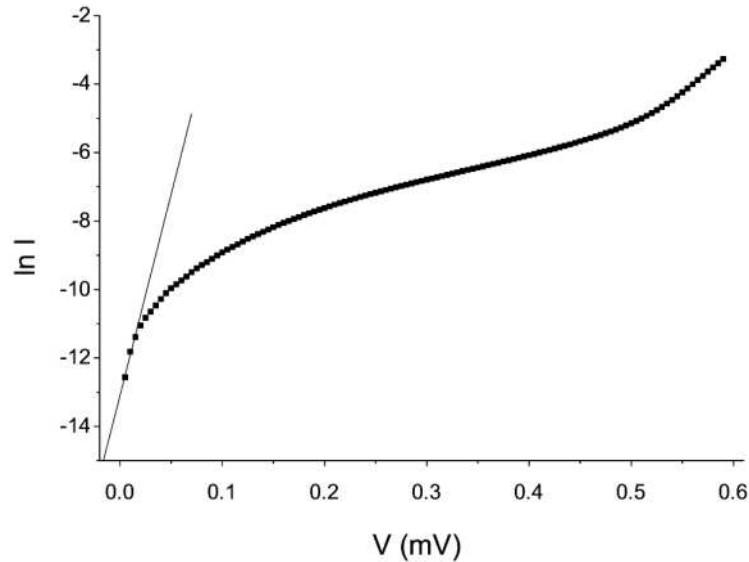


Figura 4.11: Gráfico logarítmico da curva IV no escuro para uma amostra dopada com o método SBA.

Para determinar a corrente de saturação representa-se o gráfico de $\ln(I)$ em função da tensão aplicada V (Figura 4.11). Tendo em conta que na vizinhança $V=0$ tem-se $\ln(I) \approx \ln(I_0)$, fazendo uma regressão linear nesta região do gráfico obtém-se uma recta em que a ordenada na origem nos dá o valor de $\ln(I_0)$.

Na tabela 4.5 apresentam-se os valores de corrente de saturação obtidos para os três conjuntos de células analisadas. Apesar de os valores de desvio padrão serem bastante elevados, podemos verificar que a corrente de saturação média para células feitas em amostras SILSO não recristalizadas (controlo A) é inferior aos valores médios para as células de controlo B e para células feitas em amostras de silício dopado por pulverização com ácido

células	J_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
controlo A	2.5 ± 4.2
controlo B	3.8 ± 4.2
SBA	7.6 ± 5.6

Tabela 4.5: Correntes de saturação das células de controlo A e B e das células dopadas com ácido bórico.

bórico. Este resultado pode explicar-se considerando que a corrente de saturação da base da célula I_{b0} é dada por[99]

$$I_{b0} = \frac{q n_i D_e}{N_A L_e} F_G \quad (4.24)$$

em que q é a carga do electrão, n_i a concentração de portadores intrínsecos, D_e a difusividade dos portadores minoritários, N_A a concentração de átomos doadores, L_e o comprimento de difusão dos portadores e F_G um factor geométrico que é igual a 1 sempre que o comprimento de difusão é inferior a metade da espessura da célula. Para todas as células analisadas L_e é sempre inferior a metade da espessura da amostra pelo que temos sempre $F_G = 1$. No conjunto das amostras analisadas os valores de D_e e N_A variam muito pouco pelo que para o conjunto de células analisadas se verifica a relação

$$I_{b0} \propto \frac{1}{L_e} \quad (4.25)$$

Ora na secção anterior vimos que os valores do comprimento de difusão dos portadores minoritários para as células de controlo A são significativamente superiores aos valores de L_e dos restantes tipos de células o que origina uma menor corrente de saturação da base para estas células, contribuindo assim para que a corrente de saturação destas células seja inferior.

A corrente de saturação para as amostras dopadas com o método SBA é bastante superior ao valor desta corrente para as células SILSO recristalizadas. Esta diferença não pode ser atribuída ao valor da corrente de saturação na base. As células SBA têm valores de concentração de átomos doadores N_A e de comprimentos de difusão dos portadores L_e muito próximos das células de controlo B, e portanto o valor da corrente de saturação

de base (obtido usando (4.24)) para estes dois conjuntos de células é muito semelhante. Pensamos que o elevado valor da corrente de saturação das amostras SBA se deve a uma elevada corrente de saturação do emissor. O valor da corrente de saturação no emissor será discutido quando abordarmos o modelo dos dois díodos para uma célula solar.

Curva IV iluminada

A curva IV iluminada permite determinar os parâmetros fundamentais que caracterizam o desempenho de uma célula fotovoltaica, como sejam a densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , a tensão em circuito aberto, V_{oc} e o factor de preenchimento, FF. Utilizando os valores de J_{sc} , V_{oc} e FF podemos ainda determinar a eficiência de conversão energética de uma célula fotovoltaica, η , através da expressão

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{inc}} \quad (4.26)$$

em que P_{inc} é a potência da radiação que incide na célula.

Na figura 4.12 apresentam-se as curva IV para uma amostra controlo A, uma amostra de controlo B e amostra SBA. As curvas foram normalizadas ao valor de da corrente de curto-circuito para cada célula.

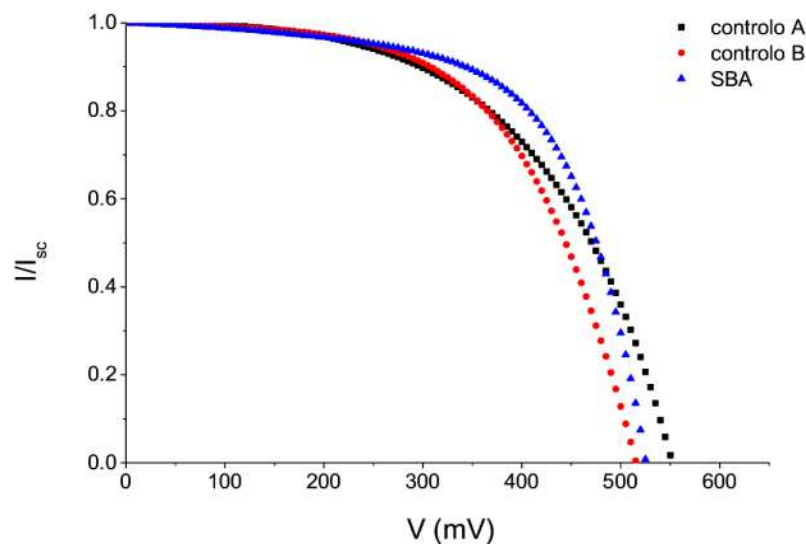


Figura 4.12: Curva de IV de uma amostra dopada com o método SBA.

Nas figuras 4.13 e 4.14 apresentam-se os resultados obtidos para os parâmetros fundamentais dos três conjuntos de células analisados. Para facilitar a comparação do de-

sempenho dos diferentes tipos de células, tomou-se como referência o valor obtido para as células de controlo B, sendo os restantes valores normalizados relativamente a este.

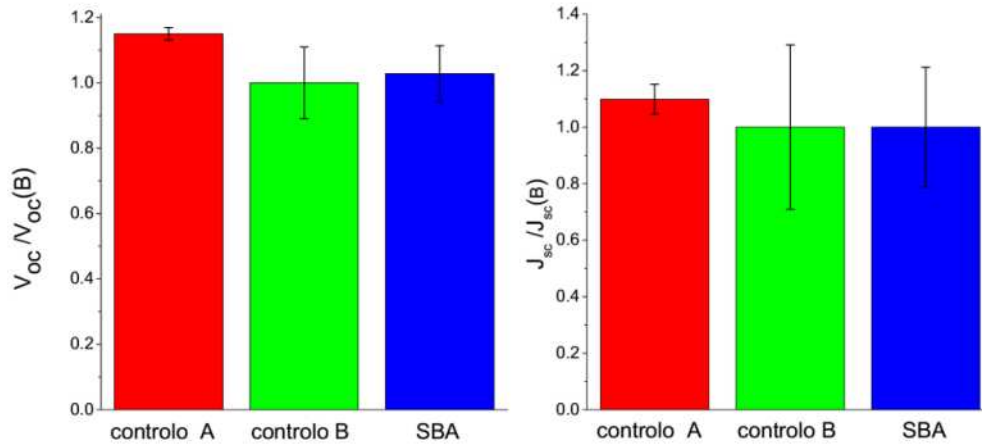


Figura 4.13: Valores normalizados de J_{sc} e de V_{oc} para os três conjuntos de amostras analisados.

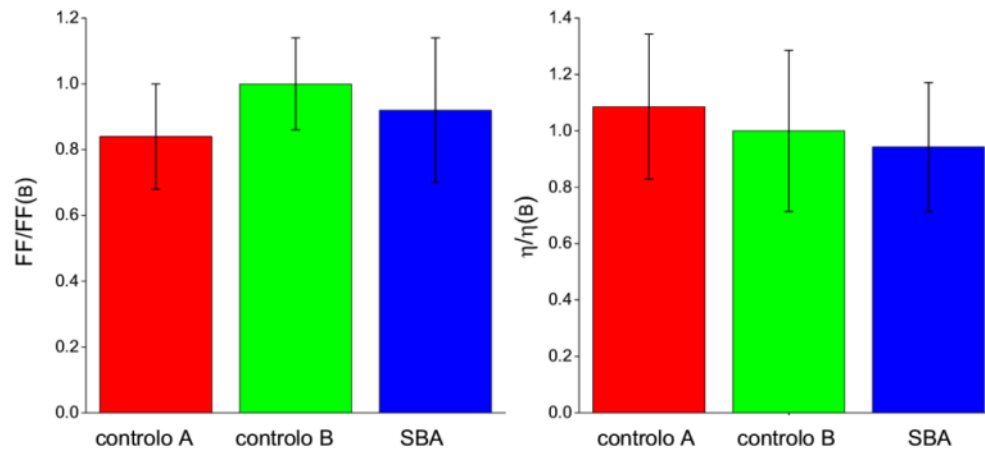


Figura 4.14: Valores normalizados de FF e de η para os três conjuntos de amostras analisados.

As amostras de controlo A têm comprimentos de difusão L_e superiores aos dos restantes conjuntos de células (tabela 4.3). Dado que para todas as amostras analisadas o comprimento de difusão é inferior à espessura da amostra, um maior valor de L_e implica uma corrente de curto-circuito I_{sc} mais elevada[99].

A tensão de circuito aberto V_{oc} de uma célula fotovoltaica pode ser descrita pela

expressão[99]

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (4.27)$$

Mesmo para densidades de corrente muito baixas $I_L/I_0 \gg 1$ e $I_L \approx I_{sc}$, e portanto

$$V_{oc} \sim \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right). \quad (4.28)$$

Como a corrente de saturação de base I_{b0} é inversamente proporcional a L_e , a corrente de saturação I_0 diminui com o aumento de L_e . Para as células analisadas a tensão de circuito aberto aumenta com L_e quer devido à diminuição da corrente de saturação I_0 quer devido ao aumento⁶ de I_{sc} . Por isso células com comprimentos de difusão mais elevados têm V_{oc} mais elevados.

Os resultados obtidos para J_{sc} e V_{oc} confirmam estas previsões visto que os valores obtidos para as células de controlo A são superiores aos obtidos para as células de controlo B e células SBA. As células Silso recristalizadas e as células dopadas com o método SBA têm comprimentos de difusão muito semelhantes. Por este facto os valores de J_{sc} e V_{oc} para estes dois conjuntos de células são muito próximos.

O factor de preenchimento FF depende fortemente da corrente de saturação I_0 , quando I_0 aumenta diminui o valor de FF. Como I_0 diminui com o aumento de L_e , o factor de preenchimento aumenta com L_e .

Por terem comprimentos de difusão de portadores mais elevados seria de esperar que as amostras de controlo A tivessem maiores valores de FF do que os restantes conjuntos de células, o que não se verifica. Este resultado pode justificado por estas células terem perdas resistivas superiores aos restantes grupos de células, como veremos adiante.

Apesar de as células de controlo B e as amostras SBA terem comprimentos de difusão muito semelhantes, a corrente de saturação para as células SBA é significativamente superior à das amostras de controlo B (Tabela 4.4). Por isso as células de controlo B têm factores de preenchimento mais elevados do que as células SBA.

⁶Em células solares de elevada qualidade o comprimento de difusão dos portadores L_e é superior à espessura da base da célula, pelo que para estas células I_{sc} deixa de aumentar com o comprimento de difusão e V_{oc} só depende de L_e através de I_0 .

As células feitas em amostras SILSO não recristalizado têm uma eficiência média maior que os restantes conjuntos de células. Este valor de η mais elevado é consequência de estas amostras terem valores de I_{sc} e V_{oc} mais elevados, ou seja, resulta do facto de estas amostras terem comprimentos de difusão de portadores mais elevados.

As células feitas em amostras SILSO recristalizadas têm um valor de eficiência média superior ao das amostras dopadas por pulverização com ácido bórico. A menor eficiência das células dopadas com o método SBA é uma consequência de estas células terem um factor de preenchimento inferior.

Para melhor entender os resultados obtidos para os três conjuntos de células vamos analisar o desempenho das células tendo em conta o modelo dos dois díodos.

Modelo dos dois díodos

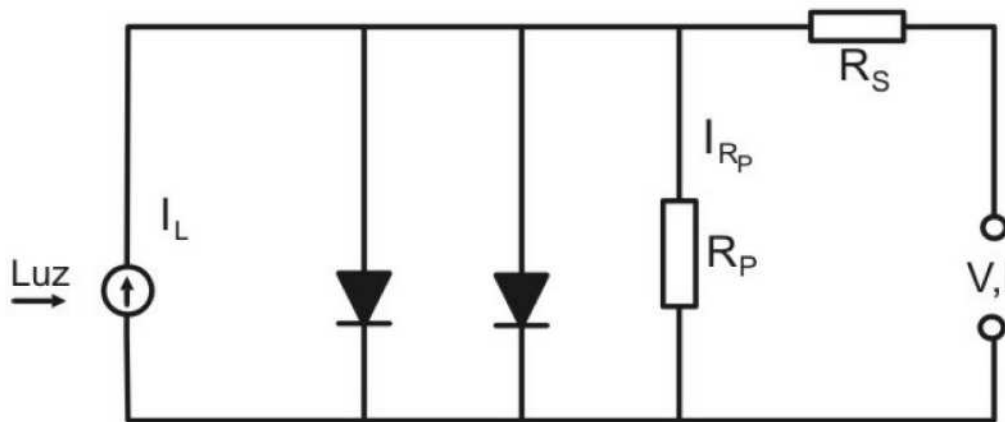


Figura 4.15: Modelo de dois díodos para uma célula solar.

A corrente de uma célula fotovoltaica real raramente obedece à equação de um diodo (4.22). Para descrever os fenómenos físicos que ocorrem na célula solar é necessário utilizar uma expressão mais complexa para descrever a sua corrente. O modelo dos dois díodos é frequentemente utilizado para descrever uma célula solar. Este modelo consiste em considerar que o circuito equivalente de uma célula solar é formado por uma fonte de corrente com dois díodos em paralelo, uma resistência em série R_s e uma resistência em

paralelo R_p (Figura 4.15). A corrente de uma célula solar é então agora dada por[99]

$$I(V) = I_{01} \left(\exp \left[\frac{V - IR_s}{n_1 V_T} \right] - 1 \right) + I_{02} \left(\exp \left[\frac{V - IR_s}{n_2 V_T} \right] - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} \quad (4.29)$$

O segundo termo desta expressão representa a recombinação na zona de depleção da célula, sendo I_{02} a corrente de saturação originada na zona de depleção. I_{01} é a corrente de saturação da base e do emissor da célula. Teoricamente os factores n_1 e n_2 deveriam tomar respectivamente os valores 1 e 2 mas na prática verificam-se grandes desvios relativamente a estes valores. Utilizando um programa de simulação numérica baseado no modelo dos dois díodos[105] ajustaram-se curvas IV aos dados experimentais obtendo-se os valores de R_s , R_p , I_{01} , n_1 , I_{02} e n_2 . Na tabela 4.6 apresentam-se os valores destes parâmetros para os três conjuntos de células analisados

células	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_1	I_{01} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n_2	I_{02} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
controlo A	10 ± 7	155 ± 147	0.92 ± 0.02	$(1.7 \pm 2.9) \times 10^{-7}$	2.02 ± 0.10	0.4 ± 0.2
controlo B	3 ± 2	140 ± 124	0.96 ± 0.05	$(4.0 \pm 6.5) \times 10^{-7}$	2.12 ± 0.15	3.4 ± 5.2
SBA	5 ± 3	226 ± 224	0.92 ± 0.02	$(5.1 \pm 3.0) \times 10^{-6}$	2.20 ± 0.18	1.5 ± 1.0

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos para os diferentes conjuntos de células analisados.

É importante referir que os valores de n_1 e n_2 obtidos para os três conjuntos de células estão bastante próximos dos valores expectáveis para estes coeficientes (i.e. $n_1 = 1.0$ e $n_2 = 2.0$) o que sugere que o modelo dos dois díodos descreve adequadamente as células processadas neste trabalho. Verificou-se que para os três conjuntos de células processadas, os valores da resistência série R_s são relativamente elevados e os valores de resistência paralela R_p são demasiado baixos para que se possam obter células de qualidade. Valores de R_p inferiores a $600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ limitam bastante o valor de FF[99] pelo que podemos dizer que para a generalidade das células analisadas a resistência paralela limita o valor obtido para o factor de preenchimento. Para algumas células obtiveram-se mesmo valores de R_p inferiores a $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para valores de R_p desta ordem de grandeza para além da atenuação do valor de FF verificam-se também perdas no valor da corrente de curto-circuito.

Valores elevados de resistência série reduzem fortemente a eficiência de uma célula solar. Para obter células solares com um elevado rendimento é essencial que se tenham resistências série inferiores a $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para todas as células analisadas o valor de R_s é superior $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ provocando uma redução do valor de FF e da eficiência da célula. Para algumas células o valor da resistência série é tão elevado ($R_s = 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$) que para além das perdas no factor de preenchimento se verifica uma diminuição do valor da corrente de curto-circuito. É interessante verificar que as células de controlo A têm um valor de resistência série R_s mais elevado do que os restantes conjuntos de amostras. Este resultado embora difícil de explicar do ponto de vista experimental, visto que foi aplicado o mesmo processamento a todas as amostras, permite explicar o facto de o conjunto das amostras de controlo A ter um valor de factor de preenchimento inferior ao da amostras de controlo B e amostras SBA.

Pensamos que valores elevados obtidos para R_s e os baixos valores de R_p resultam de uma deficiente formação dos contactos frontal e traseiro. Em algumas células foi visível uma má adesão dos contactos metálicos às amostras. Para além da não optimização da grelha de contactos frontais, uma adesão insuficiente do contacto à amostra origina um mau contacto óhmico entre os contactos e os dois lados da junção pn e poderá explicar os elevados valores de R_s obtidos. Os baixos de valores de R_p poderão também resultar de uma deposição deficiente dos contactos que pode ter provocado curto-circuitos entre a base e o emissor. Existe também a possibilidade de se ter danificado a zona n quando se efectuou o banho de POLISH, durante a definição da mesa; também neste caso seriam criados curto-circuitos entre a base e o emissor diminuindo o valor de R_p para a célula. Dado que o principal objectivo deste trabalho não é optimizar o processamento de células mas fazer uma análise comparativa das células obtidas com diferentes materiais de base e avaliar a qualidade das células que é possível obter com amostras de silício dopado com o método SBA não se efectuou uma análise mais profunda de forma a identificar a origem dos valores de R_s e R_p que se obtiveram. No entanto, tendo em vista a obtenção de células solares com um melhor desempenho é essencial conseguir reduzir os valores de R_s e aumentar os valores de R_p . Como tal pensamos que o processamento das células deve ser revisto e melhorado, em particular o passo da deposição dos contactos metálicos e da definição da mesa.

O valor de I_{01} , que corresponde à corrente de saturação da base e do emissor, é mais baixo para as células de controlo A do que para as células de controlo B e células SBA. Este menor valor de I_{01} para as células de controlo A pode ser explicado pelo facto de estas terem correntes de saturação de base inferiores às dos restantes conjuntos de células. Já vimos que a corrente de saturação da base I_{b0} é dada por (4.16) e que, para as células analisadas, a corrente de saturação na base é inversamente proporcional ao comprimento de difusão dos portadores L_e . Por isso I_{b0} para as células de controlo A é bastante inferior ao valor de I_{b0} para as células de controlo B e células SBA.

A corrente de saturação I_{01} para as células SBA é cerca de uma ordem de grandeza superior ao valor de I_{01} para as células de controlo B. Dado que as células de controlo B e as células SBA têm valores de L_e muito próximos (Tabela 4.4), o valor de I_{b0} para estes dois conjuntos de células não pode diferir muito. A diferença nos valores de I_{01} para os dois conjuntos de células tem que ser causada pela corrente de saturação do emissor I_{e0} . Considerando que a formação do emissor foi feita em condições muito semelhantes para os três conjuntos de células, as características dos emissores de dois conjuntos de amostras só podem diferir se as concentrações de impurezas forem diferentes. Na secção 4.2 vimos que as amostras dopadas com o método SBA têm uma elevada concentração de ferro[74] que origina nas amostras SBA tempos de vida dos portadores inferiores aos dos restantes conjuntos de amostras. Quando foram determinados os comprimentos de difusão das células, vimos que embora as amostras SBA tenham tempos de vida de portadores inferiores às amostras Silso recristalizadas, as células SBA e as células de controlo B (Silso recristalizado) têm comprimentos de difusão semelhantes. Este resultado foi explicado tendo em conta que no processamento das células foi efectuada uma difusão de fósforo, durante a qual o ferro tende a ser expulso da base da célula concentrando-se no emissor. Esta migração dos átomos de ferro por um lado melhora a qualidade do material da base, mas por outro piora a qualidade do emissor[104]. Nas amostras dopadas com o método SBA, após a difusão de fósforo o ferro existente no material de base tende a acumular-se no emissor gerando nestas células uma elevada corrente de saturação do emissor I_{e0} .

A corrente de saturação I_{02} para as células de controlo A é muito inferior ao valor de I_{02} para as células de controlo B e células SBA. O valor da corrente de saturação da zona

de depleção I_{02} é dado por[99]

$$I_{02} = \frac{kT\pi n_i}{q \tau_0 E_{\max}} \quad (4.30)$$

em que n_i é a concentração de portadores intrínsecos, q é a carga do electrão, τ_0 é o tempo de vida dos portadores na zona de depleção e E_{\max} é o campo eléctrico na zona de depleção. O valor I_{02} fornece-nos informação sobre a qualidade da junção. Os resultados obtidos para as correntes de saturação da zona de depleção permitem-nos afirmar que a qualidade da junção nas células de controlo A é superior à dos restantes conjuntos de células. Esta ideia é confirmada pelo valores da resistência da mesa R_m obtidos para os três conjuntos de células (Tabela 4.7).

células	R_m (Ω/\square)	δR_m (Ω/\square)
controlo A	42.9	3.4
controlo B	42.9	6.9
SBA	47.2	8.3

Tabela 4.7: Resistência da mesa e desvio médio relativamente ao valor ideal para os três conjuntos de células.

Os valores de R_m apresentados foram obtidos calculando a média de R_m em cada conjunto de células. δR_m representa o desvio médio de R_m relativamente ao valor ideal de $40\Omega/\square$. Apesar de para os três conjuntos de amostras os valores médios da resistência da mesa R_m serem muito semelhantes (no caso das amostras de controlo A e controlo B são mesmo iguais) o afastamento médio relativamente a valor ideal de $40\Omega/\square$ para as amostras de controlo B e para amostras SBA é muito superior ao das amostras de controlo A. Este resultado evidencia que as amostras de controlo B e as amostras SBA têm junções pn de pior qualidade do que as amostras de controlo A e explica os valores de I_{02} obtidos para os três conjuntos de células.

Uma possível razão para se obterem estes valores para R_m é a difusão de fósforo não ter corrido tão bem para as amostras de controlo B e amostras SBA, como para as amostras de controlo A. Como foi referido na descrição do processamento das células, foi muito difícil efectuar o corte das amostras de controlo B e amostras SBA, tendo-se obtido amostras

com formatos não padronizados. Só as amostras de controlo A têm dimensões homogéneas de $25 \times 25 \text{ mm}^2$. Como a barquinha de difusão utilizada foi desenhada para fazer difusões em amostras destas dimensões, o formato das amostras de controlo B e amostras SBA dificultou a sua acomodação nesta barquinha. Em alguns casos não foi possível fazer um encaixe perfeito das amostras na barquinha não sendo por isso de excluir que estas amostras durante a colocação da barquinha no interior do forno se tivessem deslocado ligeiramente, alterando as suas condições de difusão.

Em resumo podemos afirmar que o processamento das células efectuado revelou ser deficiente. Os valores de R_s e de R_p evidenciam que a formação dos contactos não foi boa, sugerindo também que o passo de definição da mesa poderá em algumas células ter danificado a zona n. As células Silso não recristalizadas (controlo A) têm comprimentos de difusão dos portadores, L_e , mais elevados do que os restantes conjuntos de células. Por terem valores de L_e mais elevados, as amostras de controlo A têm também um melhor desempenho do que as células Silso recristalizadas e células SBA. As células de controlo B e as células SBA têm valores de L_e muito próximos e o desempenho destes dois conjuntos de células é muito semelhante. Podemos por isso afirmar que é o processo de recristalização que degrada a qualidade do material utilizado para fazer células solares, e limita o desempenho das células e não o processo de dopagem por pulverização com ácido bórico. A caracterização das células SBA evidenciou que o emissor deste tipo de células não era de boa qualidade. A má qualidade do emissor é justificada pela presença de ferro nestas amostras, identificada através de medições de espectrometria de massa por descarga incandescente (GDMS)[74]. Este metal já estava presente nas amostras antes de se iniciar o seu processamento, não sendo introduzido pelo processo de dopagem.

Por último podemos concluir que o processo de dopagem por pulverização de ácido bórico não prejudica a qualidade das células obtidas, sendo por isso um método adequado para dopar amostras que necessitem de um passo de recristalização óptica.

4.4 Produção de células em amostras SDS

Vamos agora analisar um exemplo de aplicação do método SBA em amostras produzidas no laboratório através de um método de deposição a partir do vapor. Este método denominado Silicon on Dust Substrate (SDS) consiste na deposição de silício num substrato de pó de silício usando o silano (SiH_4) como fonte de silício. O método de dopagem SBA é aplicado às pré-fitas obtidas por deposição a partir do gás. Estas amostras são pulverizadas com uma solução de ácido bórico e introduzidas no forno de recristalização óptica obtendo-se fitas de silício com concentrações de boro da ordem de 10^{16}cm^{-3} .

Posteriormente estas fitas foram utilizadas para fazer células solares usando o método descrito anteriormente.

Na figura 4.16 apresenta-se o diagrama que descreve o processo incluindo o passo de dopagem com o método SBA. Nesta secção é descrito o método SDS e são apresentados os resultados preliminares.

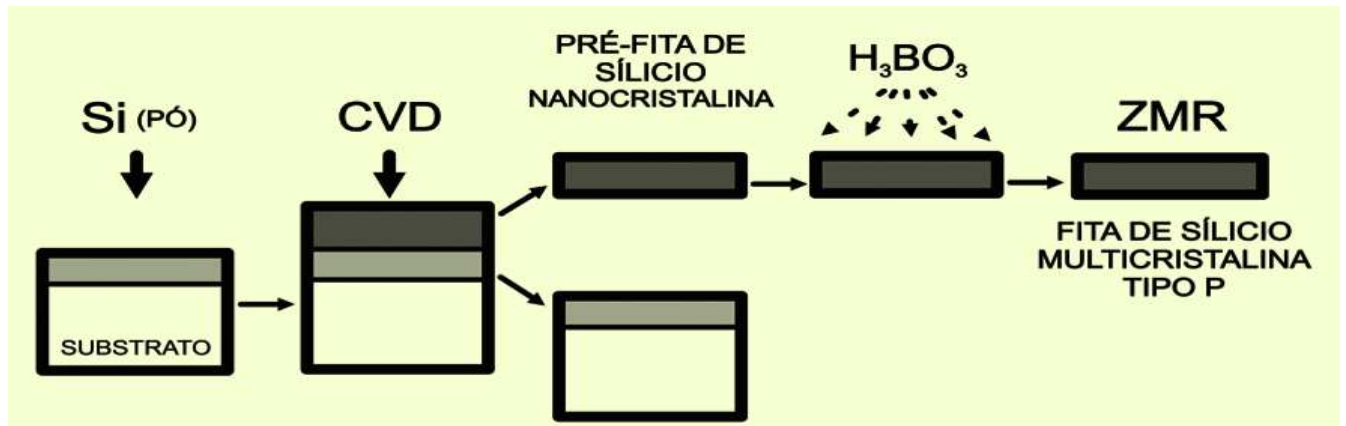


Figura 4.16: Esquema do processo SDS com o método de dopagem SBA integrado.

4.4.1 Descrição do método SDS

A abordagem do processo SDS[29, 30] consiste em utilizar como substrato uma cama de pó de silício sobre o qual se efectua a deposição química a partir de silano. O substrato utilizado neste processo por um lado tem a vantagem de ser de baixo custo e facilmente descartável e por outro tem a vantagem de ser do mesmo material que a fita a produzir, eliminando assim fontes de contaminação com outros materiais.

Para crescer as pré-fitas foi utilizado um reactor CVD aquecido por duas lâmpadas de halogéneo. A radiação das lâmpadas de halogéneo aquece a camada de pó de silício colocado no topo de uma placa de quartzo. O pó de silício aquecido em contacto com o gás silano origina a sua decomposição segundo a equação[106]



actuando como semente para o crescimento da pré-fita de silício. A deposição é efectuada à pressão atmosférica, a uma temperatura de 840°C-850°C, sendo a taxa de crescimento de silício da ordem de 2 a 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ [107]. Com estas condições de deposição obtêm-se pré-fitas que devido à sua elevada porosidade, à pequena dimensão do grão e também devido ao seu conteúdo de impurezas⁷ não têm qualidade para poderem ser utilizadas para fazer células fotovoltaicas. Para se obter uma fita de silício apropriada para a realização de células solares as amostras obtidas por CVD são recristalizadas no forno de recristalização óptica através do método da zona fundida. A recristalização das amostras por zona fundida para além de permitir remover impurezas[14] promove o crescimento dos seus grãos cristalinos.

Para efectuar a dopagem das pré-fitas de silício SDS pulverizam-se as amostras com uma solução de ácido bórico utilizando o sistema de pulverização estático⁸. Ao dopar as amostras SDS com o método SBA procurámos obter concentrações de portadores de $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Antes de se efectuar a pulverização é necessário determinar a quantidade de ácido bórico a depositar de modo a obter amostras com a concentração de boro desejada. A determinação deste valor para as amostras SDS, que têm porosidades variáveis, é mais imprevisível do que para as amostras discutidas anteriormente. A quantidade de átomos de boro a depositar foi determinada pesando as amostras e admitindo-se que estas tinham densidades constantes.

Devido à sua elevada porosidade, o processo de secagem da amostras SDS é mais lento. Após a secagem as amostras são introduzidas no forno de recristalização óptica onde são recristalizadas, em atmosfera de argon, utilizando o método da zona fundida. Para as amostras preliminares em que se realizaram estes ensaios a porosidade e a espessura

⁷As impurezas presentes na fita provêm da contaminação do pó original.

⁸As dimensões das amostras SDS dopadas neste estudo de demonstração permitem a obtenção de pulverizações homogéneas com o sistema de pulverização estático.

variam ao longo da largura da amostra o que dificulta a sua recristalização. Durante a recristalização das amostras SDS é necessário variar parâmetros como a potência das lâmpadas e/ou a velocidade de recristalização de modo a ajustar as condições de recristalização às características locais da amostra. Com a recristalização da amostra consegue-se por um lado converter a pré-fita porosa e com estrutura nanocristalina numa fita de silício cristalino, e por outro introduzir o boro na amostra. Após a recristalização obtém-se uma fita de silício cristalino com dopagem p que pode ser utilizada como substrato para fabricar células solares.

4.4.2 Células solares SDS

A aplicação do método de dopagem SBA às amostras SDS ainda não atingiu o grau de fiabilidade atingido por este método de dopagem com as amostras Silso e com as amostras de elevada resistividade. Nem sempre se conseguiu introduzir nas amostras SDS a concentração de boro desejada. Ao pulverizar de uma forma homogénea amostras com uma densidade não homogénea, obtêm-se concentrações de boro variáveis ao longo das amostras, e por vezes muito diferentes da concentração pretendida.

Outro aspecto em que a aplicação do método SBA às amostras SDS é diferente das suas aplicações anteriores é o facto de o ácido bórico pulverizado sobre as amostras SDS não se depositar apenas na superfície das amostras. A porosidade das amostras SDS permite que a solução de ácido bórico contamine o interior destas amostras. A secção eficaz de contacto entre a solução de ácido bórico e a fita é por isso muito diferente da obtida para as amostras não porosas. Por esta razão a evaporação de óxido de boro, e a difusão de boro para o interior das amostras SDS é diferente da obtida para amostras estudadas anteriormente e não é bem descrita pelos modelos discutidos anteriormente.

Após a obtenção de fitas SDS com a dopagem de boro adequada, estas fitas foram utilizadas para fazer células solares. O processo de fabrico de células solares utilizado é semelhante ao anteriormente descrito para as células feitas em amostras Silso e amostras de silício de elevada resistividade. A formação da zona n foi efectuada colocando as amostras num forno de difusão e fazendo uma difusão de fósforo a partir de uma fonte sólida.

A definição da mesa foi feita cobrindo a zona n com um verniz foto-sensível e mergulhando as amostras em HF durante alguns segundos. Finalmente utilizou-se a evaporadora para depositar os contactos traseiro de alumínio, e frontal de titânio, paládio e prata utilizando o procedimento descrito na secção 4.1.

Para caracterizar as células SDS mediu-se a curva IV e a resposta espectral para estas células. Na figura 4.17 apresentamos o rendimento quântico externo e a curva IV para a melhor célula obtida com este método. Na tabela 4.8 apresenta-se o comprimento de

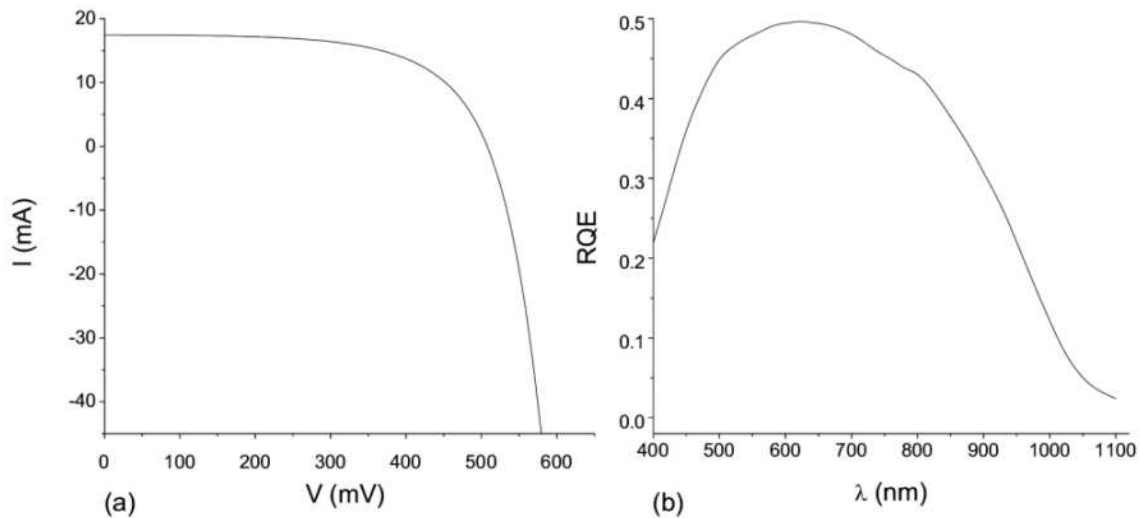


Figura 4.17: Caracterização da célula SDS: (a) Resposta espectral; (b) Curva IV.

difusão e os principais parâmetros da célula SDS

N_D	$1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
L_e	$50.7 \mu\text{m}$
V_{oc}	510 mV
J_{sc}	13.4 mA/cm^2
FF	62.3 %
η	5.5 %

Tabela 4.8: Resultados da caracterização da célula SDS.

A célula SDS apresenta um valor de comprimento de difusão semelhante ao obtido para as células feitas em amostras Silso recristalizadas e em células feitas em amostras de silício de elevada resistividade dopadas com o método SBA. Os valores de I_{sc} e de V_{oc}

para a célula SDS são também próximos dos valores obtidos para estas células. Os valores do factor de preenchimento e de eficiência estão ao nível dos melhores células produzidas neste estudo, sugerindo que o material é de elevada pureza e qualidade. Os resultados obtidos para esta célula SDS demonstram a viabilidade da produção fitas de silício tipo p de qualidade através do processo SDS em conjunção com o método de dopagem de boro por pulverização de ácido bórico (SBA).

4.5 Conclusões

O espectro de absorção de infravermelho de uma amostra dopada com o método SBA não detectou a presença de oxigénio intersticial, mostrando que o método de dopagem SBA não introduz oxigénio nas amostras.

As amostras Silso não recristalizadas têm tempos de vida de portadores bastante superiores aos das amostras Silso recristalizadas e amostras SBA. Nas amostras que sofreram um passo de recristalização (amostras de controlo B e amostras SBA) os portadores de carga tem tempos de vida bastante inferiores ao das amostras não recristalizadas. Esta diferença resulta sobretudo do facto de, durante a recristalização por zona fundida, a densidade de deslocações da rede aumentar. Estas deslocações funcionam como centros de recombinação de portadores provocando a diminuição do seu tempo de vida. O processo de recristalização por zona fundida também pode promover uma redistribuição das impurezas contidas na amostra. Durante a recristalização impurezas que se encontrem, por exemplo, em fronteiras de grão ou agregados podem difundir-se pela amostra contribuindo para a degradação da qualidade do material. As amostras de controlo A (Silso não recristalizado) têm comprimentos de difusão significativamente superiores aos das amostras de controlo B (Silso recristalizado) e amostras SBA, confirmando o resultado de que o processo de recristalização piora qualidade do material.

As amostras dopadas com método SBA têm tempos de vida de portadores inferiores aos das amostras Silso recristalizado. Verificou-se que as amostras utilizadas no processo de dopagem por pulverização de ácido bórico têm concentrações de ferro significativas. Pensamos que o menor valor de tempo de vida dos portadores obtido para as amostras SBA

não resulta da aplicação do método SBA mas da presença de quantidades importantes de átomos de ferro nestas amostras.

Com o objectivo de determinar a relevância do método SBA para a produção de células fotovoltaicas foram realizadas células em amostras dopadas por SBA assim como em amostras de controlo, de Silso não recristalizado e de Silso recristalizado.

Os valores dos comprimentos de difusão obtidos para as células SBA e controlo B são muito semelhantes. Para explicar este resultado, que está em aparente contradição com o resultado obtido para o tempo de vida das amostras SBA e Silso recristalizado, tivemos em conta que durante o processamento das células se efectuou uma difusão de fósforo a 900°C durante 45 minutos. Durante a difusão de fósforo nas amostras SBA, o ferro presente na amostra tende a ser expulso (*gettered*) para o emissor, a mobilidade dos átomos do ferro gerada pela difusão de fósforo promove também a formação de agregados de ferro. A migração dos átomos de ferro e a formação de agregados, promove a melhoria da qualidade do material da base, o que explica o facto de o valor do comprimento de difusão dos portadores das células SBA ser semelhante ao das células de controlo B. No entanto, a migração de ferro para o emissor da célula pode provocar uma degradação da qualidade deste.

O objectivo fundamental da produção de células solares era determinar a relevância do método SBA para a produção de células fotovoltaicas. Uma vez que se pretendia apenas testar o impacto do processo de dopagem no desempenho das células, e não desenvolver células de elevada eficiência, e porque eram esses os recursos facilmente disponíveis no laboratório, as células realizadas consistem no processo mais básico de formação de junção pn e contactos frontais e traseiros, não se incluindo processos como texturização da superfície superior, passivação da superfície inferior, optimização da definição da mesa e da grelha de contactos frontais, etc. Assim sendo, a gama de eficiências obtida é naturalmente modesta. A natureza de todos estes processos de aumento da eficiência permite-nos pensar que a sua inclusão no processamento das células solares permitiria obter aumentos de eficiência nas células SBA semelhantes aos normalmente obtidos com outras amostras.

Os valores da tensão de circuito aberto e da corrente de corrente de curto-circuito das células de controlo A são mais elevados do que para as células de controlo B e as

células SBA; estas células têm também em média eficiências mais elevadas. O melhor desempenho das células de controlo A resulta sobretudo do facto de estas amostras terem comprimentos de difusão mais elevados do que as amostras de controlo B e SBA.

Os valores da corrente de curto-circuito e da tensão de circuito aberto para as células SBA são muito semelhantes aos das amostras de controlo B. As células SBA têm um factor de preenchimento FF inferior ao das amostras de controlo B. Este menor valor de FF para as amostras SBA pode ser atribuído ao facto de estas amostras terem correntes de saturação significativamente superiores às das amostras de controlo B. Pensamos que o maior valor da corrente de saturação obtido para as amostras SBA resulta do facto de estas amostras terem um forte contaminação de átomos de ferro. Esta impureza, que já está presente na amostra inicial, é expulsa da base da célula durante a difusão de fósforo, melhorando a qualidade desta e permitindo a obtenção de comprimentos de difusão de portadores na base relativamente elevados (semelhantes aos das amostras de controlo B) e originando baixas correntes de saturação da base I_{0b} . Pensamos que os átomos de ferro expulsos da base se vão concentrar no emissor, comprometendo a sua qualidade e dando origem a correntes de saturação do emissor I_{0e} relativamente elevadas.

É importante sublinhar que a presença de ferro nas amostras SBA não resulta da aplicação do método de dopagem; foi também detectada a presença de uma concentração significativa de átomos de Fe numa amostra de elevada resistividade não dopada.

Os resultados obtidos para as células feitas em amostras dopadas com o método SBA demonstram que a qualidade da célula não é afectada pela utilização deste método de dopagem. Dado que este método foi desenvolvido para ser usado na dopagem de fitas de silício que requerem um passo de recristalização por zona fundida podemos concluir que o método de dopagem por pulverização de ácido bórico se adequa à dopagem de silício para aplicações fotovoltaicas.

O método de dopagem SBA foi desenvolvido para ser aplicado às fitas SDS produzidas no laboratório. Até ao momento este método de dopagem só foi aplicado a um pequeno número de amostras SDS. A aplicação do método SBA a estas amostras preliminares pretendeu apenas demonstrar a aplicabilidade do método SDS+SBA para a obtenção de silício tipo p para utilização fotovoltaica. As principais dificuldades experimentais

encontradas estão relacionadas com a variabilidade da espessura e porosidade das amostras SDS antes de serem recristalizadas. Os resultados obtidos para a melhor célula SDS demonstram que as fitas de silício produzidas através do processo SDS e dopadas com boro através do método SBA são uma fonte de silício adequada para aplicações fotovoltaicas.

Conclusões

Ao longo deste trabalho foi desenvolvido um novo método de dopagem, de fitas de silício para aplicação fotovoltaica, por pulverização de ácido bórico (SBA). O método foi caracterizado em todos os seus aspectos experimentais, tendo-se também procurado modelar a incorporação de boro nas amostras.

O método de dopagem desenvolvido consiste na pulverização da amostra de silício com um solução de ácido bórico, seguida da recristalização da amostra num forno de recristalização óptica, através do método da zona fundida. Durante o aquecimento da amostra, toda a água inicialmente depositada na sua superfície vai evaporar-se e o ácido bórico vai-se progressivamente transformar em óxido de boro e água, permanecendo na amostra apenas o óxido de boro. A 450 °C já só se encontra na superfície da amostra óxido de boro que se encontra no estado líquido. Para temperaturas superiores a 927 °C a evaporação de óxido de boro começa a ser significativa, começando também a ser relevante a difusão de boro para o interior da amostra. A partir desta temperatura verifica-se uma competição entre estes dois fenómenos. A uma temperatura de cerca 1200 °C já todo o óxido de boro se evaporou da superfície da amostra, interrompendo o processo de difusão de boro. A partir desta temperatura a incorporação de boro na amostra ocorre a partir da atmosfera.

Na caracterização preliminar deste método determinou-se que num processo de dopagem típico, a fracção da superfície da amostra coberta por óxido de boro a 450 °C é 1.3%. Foi demonstrada a dependência da quantidade de boro incorporada na quantidade de ácido bórico depositada. Verificou-se também que o boro incorporado se distribui de uma forma uniforme ao longo da espessura.

Observou-se também que a fracção de boro que é incorporada depende das condições

experimentais utilizadas, tais como a direcção de recristalização ou o fluxo de árgon utilizado.

A distribuição de boro ao longo das amostras não é uniforme. Nas dopagens efectuadas verificou-se que a concentração de boro varia ao longo do seu comprimento. Para explicar esta variação foram identificados dois efeitos que influenciam a distribuição de boro na amostra: o mecanismo de evaporação transporte e deposição de óxido de boro (ETD), e o efeito do arrefecimento da extremidade superior.

O mecanismo ETD consiste na evaporação de óxido de boro da superfície da amostra, transporte do óxido de boro pelas correntes de convecção e pela redeposição de parte do óxido de boro evaporado na superfície da amostra. A eficiência deste mecanismo depende das condições de recristalização, diminuindo quando se aumenta o fluxo de árgon. Este mecanismo é mais importante para recristalizações de baixo para cima do que em recristalizações de cima para baixo. O mecanismo ETD permite explicar o aumento da incorporação de boro ao longo do comprimento das amostras e o facto de as amostras recristalizadas de baixo para cima terem fracções de incorporação superiores às das amostras recristalizadas de cima para baixo. Os resultados obtidos para as amostras parcialmente pulverizadas, em que se observou a incorporação de quantidades significativas de boro em zonas não pulverizadas, demonstram a relevância deste mecanismo de incorporação de boro.

O efeito do arrefecimento da parte da amostra que está em contacto com o porta-amostras verifica-se para todas as recristalizações, no entanto a diminuição da incorporação de boro nesta zona da amostra verifica-se sobretudo nas amostras de elevada resistividade recristalizadas de baixo para cima. Por um lado as amostras de elevada resistividade têm uma espessura cerca de 20% inferior às amostras Silso, e por outro lado o arrefecimento da extremidade superior é mais importante quando a recristalização termina nesta zona da amostra. Este efeito é particularmente importante nas recristalizações em que se utilizou um fluxo de árgon elevado (3 l/min) e o forno na sua nova configuração com a tampa de cima do corpo do forno alargada, visto que nesta situação a taxa de renovação de árgon do corpo do forno é muito elevada o que torna o arrefecimento da amostra particularmente eficiente.

As simulações de computação dinâmica de fluidos (CFD) permitiram conhecer a distribuição de temperaturas do fluido junto à amostra, ajudando à compreensão dos mecanismos que determinam as variações da concentração de boro nas amostras, em particular do mecanismo ETD.

Para que o método de dopagem SBA possa ser aplicado industrialmente é necessário remover as anisotropias de distribuição provocadas pelo mecanismo ETD e pelo efeito do arrefecimento da extremidade superior de modo que este método permita obter distribuições de boro homogêneas ao longo do comprimento das amostras.

A eficiência do mecanismo ETD pode ser bastante reduzida efectuando recristalizações de cima para baixo com um fluxo de argon elevado. Outra forma de eliminar a anisotropia causada por este efeito seria efectuar recristalizações na direcção horizontal.

O problema da distribuição anisotrópica de boro causada pelo mecanismo ETD e pelo efeito do arrefecimento da extremidade superior da amostra pode ser resolvido efectuando uma pulverização anisotrópica. Dado que estas anisotropias se verificam sobretudo nas partes iniciais e finais das recristalizações, outro modo de encarar este problema é efectuar recristalizações suficientemente compridas para que a zona (ou zonas) em que se verifica uma diminuição da incorporação seja desprezável e possa ser descartável. Utilizando uma das soluções descritas podemos obter fitas de silício com distribuições de boro homogêneas ao longo do seu comprimento.

O método de dopagem SBA não introduz quantidades relevantes de impurezas nas amostras dopadas. O espectro de absorção de infravermelho de uma amostra dopada com o método SBA demonstrou que o método de dopagem SBA não introduz oxigénio nas amostras. Embora as medições de espectroscopia de massa por descarga incandescente (GDMS) numa amostra de elevada resistividade dopada com o método SBA tenham detectado quantidades importantes de átomos de ferro, a contaminação da amostra com esta impureza não é atribuível ao método SBA visto que também foram encontradas quantidades importantes desta impureza numa amostra de elevada resistividade não dopada.

As amostras dopadas com o método SBA têm tempos de vida inferiores aos das amostras Silso não recristalizadas e Silso recristalizadas. No entanto as células solares feitas em amostras SBA têm comprimentos de difusão semelhantes aos amostras Silso não

recristalizadas. Estes resultados podem ser compreendidos notando que durante o processamento das células solares, ao efectuar a difusão de fósforo os átomos de ferro presentes na amostra SBA são expulsos da base da célula concentrando-se no emissor.

O comprimento de difusão dos portadores de carga, nas amostras dopadas com o método SBA e nas amostras Silso recristalizadas é significativamente inferior aos das amostras Silso não recristalizadas. Podemos por isso concluir que é a recristalização das amostras por zona fundida que degrada a qualidade do material e que o processo de dopagem SBA não afecta a qualidade do material obtido.

Os resultados obtidos para os três conjuntos de células reforçam esta ideia, o desempenho das células SBA é semelhante ao das células efectuadas em substratos de Silso recristalizado, sendo um pouco inferior ao das células feitas em amostras de Silso recristalizado. O melhor desempenho das células feitas em Silso não recristalizado deve-se ao facto de estas células terem comprimentos de difusão mais elevados do que as células SBA e Silso recristalizado.

Os valores dos parâmetros fundamentais dos três conjuntos de células produzidas não são muito elevados. Estes resultados pode ser atribuídos ao facto de o processamento de células efectuado ser muito elementar, não incluindo quaisquer processos de optimização das grelhas dos contactos frontais, texturização ou passivação das superfícies etc.

As células feitas em amostras dopadas com o método SBA demonstram que a qualidade do substrato não é afectada pela utilização deste método de dopagem, confirmando-se que a degradação do material ocorre apenas durante o passo de recristalização por zona fundida. Podemos por isso concluir que o método de dopagem por pulverização de ácido bórico é adequado para dopar amostras de silício que requerem um passo de recristalização por zona fundida.

A aplicação do método de dopagem SBA ao processo de crescimento de fitas por SDS, foi ensaiada e os resultados preliminares demonstraram a viabilidade do método SDS+SBA para obter fitas de silício tipo p para aplicações fotovoltaicas.

Trabalho futuro

O trabalho descrito nesta tese refere-se ao desenvolvimento, modelação e caracterização experimental de um novo método de dopagem de fitas de silício para aplicação fotovoltaica. Como é natural em trabalhos desta natureza, este estudo abre novas portas e levanta novas perguntas que interessa procurar responder.

Para efectuar uma descrição mais completa do processo SBA é essencial conhecer a importância relativa dos diferentes mecanismos de incorporação de boro. Para esse efeito é necessário determinar com rigor a quantidade de boro que é incorporada por difusão. Uma forma de determinar a quantidade de boro difundida para o interior das amostras seria efectuar um conjunto de experiências em que a amostra depois de pulverizada com ácido bórico é colocada no forno de recristalização, onde é aquecida a uma temperatura de 1200°C. Em seguida a amostra é retirada do forno e limpa em HF, de modo a remover o óxido de boro depositado na superfície da amostra, sendo de novo introduzida no forno e recristalizada. Deste modo garantimos que todo o boro é incorporado na amostra por difusão e podemos conhecer com precisão a fracção de boro incorporada através deste mecanismo.

Ao longo deste trabalho a incorporação de boro nas amostras foi controlada medindo a resistividade através do método dos quatro pontos. Este método permite caracterizar de uma forma simples a distribuição de boro nas amostras, no entanto tem uma resolução espacial limitada. Para melhor compreender e quantificar a importância do mecanismo ETD é necessário utilizar métodos de caracterização com maior resolução espacial, do que o método dos quatro pontos. Só determinando com precisão a concentração de boro em cada ponto da amostra, poderemos descrever com rigor e quantificar a importância do mecanismo ETD.

Uma das formas de aumentar a compreensão dos processos de incorporação de boro nas amostras é o aprofundamento dos trabalhos de simulação de CFD do forno de recristalização. Em particular seria interessante efectuar um estudo estatístico do percurso de uma molécula de óxido de boro depois de se evaporar da superfície da amostra. Seria também interessante efectuar a modelação de um forno de recristalização horizontal de modo a prever as principais consequências da mudança de uma configuração vertical para uma configuração horizontal.

Para poder aplicar o método SBA num processo industrial é necessário que este método permita obter fitas de silício com concentrações de boro uniformes. Para obter amostras com concentrações de boro uniformes, os principais problemas que é necessário resolver são o transporte de óxido de boro, por via gasosa, da parte inferior da amostra para a parte superior, e o efeito do arrefecimento da extremidade superior da amostra.

Uma forma de evitar o transporte de óxido de boro pelas correntes de convecção é efectuar a recristalização num forno em que a amostra é deslocada na horizontal, deste modo o transporte de óxido de boro na atmosfera do forno já não introduz qualquer anisotropia na distribuição de boro nas amostras. Embora ainda não tenha sido testada, prevê-se que a utilização de um forno de recristalização óptica com configuração horizontal envolva dificuldades acrescidas na estabilização da zona fundida, dado que o efeito da gravidade tende a deslocar o silício líquido para fora da amostra, dificultando a obtenção de fitas com densidades e espessuras uniformes.

Para eliminar a anisotropia provocada pelo rápido arrefecimento da extremidade superior da amostra, que nas amostras recristalizadas de baixo para cima origina uma menor incorporação de boro na zona em que termina a recristalização, podemos efectuar uma pulverização com ácido bórico anisotrópica, de modo a depositar uma maior quantidade de ácido bórico na parte superior da amostra, compensando deste modo o efeito do arrefecimento. Outra forma de resolver este problema seria fazer recristalizações de fitas com um tamanho suficientemente elevado para que a zona com menor incorporação de boro fosse desprezável relativamente ao tamanho total da fita, podendo ser desperdiçada sem comprometer a viabilidade económica do processo.

Ao longo deste trabalho o processamento efectuado para obter células solares foi bas-

tante simples, tendo-se obtido células solares com um desempenho modesto. Pensamos que no futuro o processamento de células solares devia ser melhorado, nomeadamente no que diz respeito à definição da mesa e à formação dos contactos. Para obter células com eficiências de conversão mais elevadas poderão também ser incluídos no processamento de células passos como a texturização da superfície superior, e a passivação da superfície anterior.

A aplicação de método de dopagem SBA a fitas SDS neste trabalho foi limitada a um pequeno número de amostras. Pensamos que a aplicação do método SBA a este tipo de amostras precisa ainda de ser aprofundada, sobretudo considerando que devido à variabilidade de espessura e porosidade da amostras SDS, a obtenção de dopagens homogéneas nestas amostras poderá ser mais difícil.

Tendo em vista a aplicação comercial destes processos, será desenvolvido no futuro um dispositivo que incorpore estes dois processos num só processo contínuo. Neste novo dispositivo, o processo de deposição da pré-fita será associado ao processo de pulverização com ácido bórico, e ao passo de recristalização por zona fundida. O processo deste modo obtido permite a produção de fitas de silício tipo p de baixo custo, e poderá facilmente ser integrado numa linha produção industrial.

Apêndice A

Dopagem a partir de uma fonte sólida de boro

Um dos processos de dopagem analisados ao longo deste trabalho foi a dopagem a partir de uma fonte sólida de boro. Este processo é particularmente relevante para a dopagem de grânulos de silício que podem ser utilizados como matéria prima em processo de crescimento de fita como por exemplo o EZ Ribon[108]. Para analisar a viabilidade deste processo de dopagem efectuou-se um estudo da variação da taxa de evaporação de óxido de boro com a temperatura semelhante ao que foi feito para o óxido de boro (3.1.2).

Utilizando a expressão

$$\frac{dm}{dt} = -A\mu \quad (\text{A.1})$$

em que A é área da superfície da fonte de boro utilizada, e μ é a taxa de evaporação de boro por unidade de área que é dada por[66]

$$\mu = p_v \sqrt{\frac{M(\text{B})}{2\pi RT}} \quad (\text{A.2})$$

em que $p_v(T)$ é a pressão de vapor para o boro à temperatura T que se obtém usando a equação de van't Hoff[67]:

$$\ln(p_v) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}(T)}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}(T)}{R} + \ln(p_0) \quad (\text{A.3})$$

em que p_0 é a pressão do sistema, R é a constante dos gases perfeitos e ΔH_{vap} e ΔS_{vap} são, respectivamente, as variações de entalpia e de entropia na transição de fase do estado

sólido para o estado gasoso. Os valores de ΔH_{vap} e ΔS_{vap} podem ser obtidos através das expressões

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{vap}}(T) &= \Delta H_{\text{vap}}(25^\circ\text{C}) + \int_{25}^T \Delta C_{\text{vap}}(T') dT' \\ \Delta S_{\text{vap}}(T) &= \Delta S_{\text{vap}}(25^\circ\text{C}) + \int_{25}^T \frac{\Delta C_{\text{vap}}(T')}{T'} dT'\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

em que $\Delta H_{\text{vap}}(25^\circ\text{C})$ e $\Delta S_{\text{vap}}(25^\circ\text{C})$ são respectivamente a entalpia e a entropia de vaporização a 25°C e ΔC_{vap} é a variação do calor específico a pressão constante durante a transição de fase. Os valores de entalpia e entropia de vaporização a 25°C para o boro são[42]

$$\Delta H_{\text{vap}}(25^\circ\text{C}) = 560 \text{ kJ/mol}; \quad S_{\text{vap}}(25^\circ\text{C}) = 147.6 \text{ kJ/mol}$$

O valor de ΔC_{vap} pode ser obtido para cada valor de temperatura através da expressão[70]

$$\Delta C_{\text{vap}}(T) = A + B\tau + C\tau^2 + D\tau^3 + \frac{E}{\tau^2}\quad (\text{A.5})$$

em que para temperaturas entre 25 e 1800°C as constantes A, B, C, D e E tomam os valores indicados na tabela:

A	10.6043
B	-29.24415
C	18.02137
D	-4.212326
E	0.550999

Utilizando as equações (A.2) e (A.4) e os valores conhecidos de $\Delta H_{\text{vap}}(25^\circ\text{C})$ e $\Delta S_{\text{vap}}(25^\circ\text{C})$, determinou-se a variação da pressão de vapor do boro sólido, B(s), entre 800°C e 1500°C (Figura A.1).

Os resultados mostram que a pressão de vapor do boro varia fortemente com a temperatura. Podendo verificar-se que a evaporação boro começa a ser significativa para temperaturas da ordem dos 1000°C .

A implementação experimental do método de dopagem a partir de fonte sólida foi testada pela aluna de Mestrado Ana Isabel Ferreira[109]. Depois de uma série de ensaios de

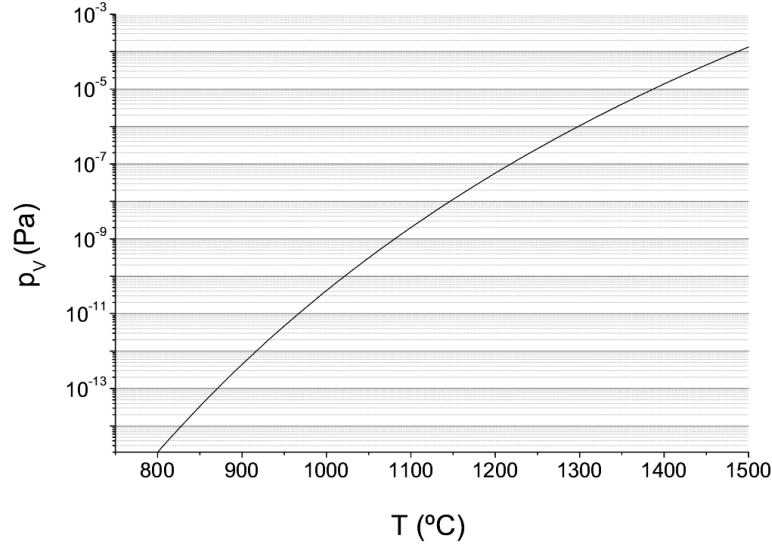


Figura A.1: Variação com a temperatura da pressão de vapor do boro.

diferentes alternativas, o sistema de dopagem desenvolvido consistiu em introduzir fibras de boro cerâmico numa ampola de quartzo, efectuando-se um rasgo estreito na superfície superior da ampola. Em seguida a ampola foi colocada num forno tubular de quartzo aquecido por um susceptor de grafite onde é induzida uma corrente por radiofrequência. O forno e a grafite foram mantidos em atmosfera de árgon. No interior do forno foi também colocado um tubo cilíndrico, por onde se deslocam os grânulos de silício a dopar, foram também efectuados diversos rasgos neste tubo de forma a permitir a contaminação do silício com boro.

O sistema de dopagem desenvolvido baseia-se no princípio da célula de Knusen[110]. Mantendo a ampola a uma temperatura constante a pressão de vapor no seu interior é igual à pressão de vapor de boro a essa temperatura e os átomos de boro saem da ampola a uma taxa constante, contaminando os grânulos de silício.

$$\frac{dN}{dt} = A p_v \sqrt{\frac{N_A}{2\pi R T M(B)}} \quad (\text{A.6})$$

em que A é a área do orifício efectuado na ampola e N_A é o número de Avogadro.

Considerando que o tubo onde se encontram os grânulos de silício está à mesma temperatura que a ampola de boro, o boro vai difundir-se para o interior do silício obedecendo à equação de Fick[68].

Os parâmetros que determinam o nível final da dopagem são naturalmente as tem-

peraturas da ampola e dos grânulos de silício, e o tempo de exposição dos grânulos à atmosfera contaminada com boro.

No estudo preliminar efectuado, após a dopagem dos grânulos de silício, os grânulos foram fundidos, utilizando um sistema óptico composto por uma lâmpada de arco e um espelho de focagem parabólico. Nos ensaios de dopagem efectuados, observou-se que efectuando uma evaporação e difusão de boro durante 11m30s a uma temperatura de 960 °C obtém-se um nível de dopagem de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Para obter um nível de dopagem da ordem de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (dopagem ideal) seria necessário efectuar o procedimento a uma temperatura superior, ou em alternativa aumentar o tempo de evaporação e difusão.

Bibliografia

- [1] International Energy Annual, Energy Information Administration (2006).
- [2] IPCC Climate Change: Syntheses Report (2007).
- [3] K. Kleiner, "Nuclear energy: assesing the emissions", Nature Reports Climate Change **2**,130 (2008).
- [4] A. Vallêra, "Energia solar fotovoltaica", Gazeta de Física **29** n° 1-2, pg36 (2006).
- [5] EREC, Renewable energy technology road map: up to 2020, (2007).
- [6] A. Rohatgi, "Road to cost effective photovoltaics", Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion **1**, A29 (2003).
- [7] T. Surek,"Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges", Journal of Crystal Growth **275**, 292 (2005).
- [8] G. K. Teal, J. B. Little,"Production of germanium rods having longitudinal crystal boundaries", Patente dos Estados Unidos da América n° 2683676 (1954).
- [9] G. Cook, L. Billman, R. Adcock, "Photovoltaic Fundamentals (Revised)", Department of Energy by the National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA (1995).
- [10] T. B. Allen, Patente dos Estados Unidos da América n° 1073560 (1913).
- [11] A. Luque, Steven Hegedus, "Handbook of Photovoltaics Science and Engeneering", pg 207, John Wiley & Sons (2003).

- [12] A. Goetzberger, V. U. Hoffmann, "Photovoltaic solar energy generation", pg 24, Springer Verlag (2005).
- [13] W. Zulehner, "Historical overview of Silicon Crystal Pulling development", Materials Science & Engineering B **73**, 7 (2000).
- [14] W. G. Pfann "Zone melting", 2nd Ed, John Wiley & Sons New York, pg. 82 (1966).
- [15] Y. Nishi, R. Doering, "Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology", pg 41, CRC Press (2000).
- [16] G. Hahn, A Schönecker, "New crystalline silicon ribbon materials for photovoltaics", Journal of Physics of Condensed Matter **16**, R1615 (2004).
- [17] A. Luque, Steven Hegedus, "Handbook of Photovoltaics Science and Engineering", pg 215, John Wiley & Sons (2003).
- [18] W. Koch, H. Höfs, C. Hässler, S. Thurm, "Preparation, characterisation and cell processing of Bayer RGS silicon foils (ribbon growth on substrate)", Proceedings 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, pg. 1254 (1998).
- [19] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K. J. Weber, A. W. Blakers, A Review of Thin Film Crystalline Silicon for Solar Cell Applications. Part 1 : Native Substrates", Solar Energy Materials & Solar Cells 68, 135 (2001).
- [20] T. Takakura, S. Kidoguchi, I. Yamasaki, S. Okamoto, Y. Okamoto, H. Taniguchi, "Effect of rapid thermal process for CDS silicon solar cell", Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference pg. 1472 (2008).
- [21] O. Evrard, F. Duerinckx, T. Vermeulen, J. Horzel, J. Poortmans, J. Nijs, R. Mertens, C. Vinckier, F. Faller, N. Schillinger, A. Eyer, A. Rauber, "The effect of hydrogen passivation on the electrical transport properties and cell characteristics of SSP Si foils", Proceeding of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference pg. 1352 (1995).

- [22] H. B. LaBelle, "Method of growing crystalline materials", Patente dos Estados Unidos da América nº 3591348 (1971).
- [23] W. Schmidt, B. Woesten, J. P. Kalejs, "Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells", *Progress in Photovoltaics Research Applications* **10**, 129 (2002).
- [24] R.L. Wallace, J.I. Hanoka, S. Narasimha, S. Kamra, A. Rohatgi, "Thin Silicon String Ribbon for High Efficiency Polycrystalline Solar Cells", *Proceedings of 26th IEEE PV Specialists Conference*, pg. 99 (1997).
- [25] R.L. Wallace, J.I. Hanoka, A. Rohatgi, G. Crotty, "Thin Silicon String Ribbon", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **48**, 179 (1997).
- [26] A. M. Vallêra, J. M. Alves, J. M. Serra, M. C. Brito, R. M. Gamboa, "Linear electric molten zone in semiconductors", *Applied Physics Letters* **90**, 232111 (2007).
- [27] M. Deguchi, Y. Kawama, Y. Matsuno, Y. Nishimoto, H. Morikawa, S. Arimoto, H. Kumabe, T. Murotani, "Prospect of the high efficiency for the VEST (Via-hole etching for separation of thin films)", *Proceedings 1st World Conference Photovoltaic Solar Energy Conversion*, pg. 1287 (1994).
- [28] K.R. Catchpole, M.J. McCann, A.W. Blakers, K.J. Weber *Solar Energy Materials & Solar Cells* **68**, 173 (2001).
- [29] C. Rodrigues Pinto, R.C. Gamboa, J.C. Henriques, J.M. Serra, J. Maia Alves, A.M. Vallera, "Silicon sheet from silane: First results", *Solar Energy Material & Solar Cells* **72**, 209 (2002).
- [30] C. R. Pinto et al *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pg. 1099 (2006).
- [31] "Si melt: segregation of light elements, dopants and heavy metals", "Properties of Crystalline Silicon", pg. 18, Edited by Robert Hull, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London (1999).

- [32] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", pg. 98.
- [33] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", pg. 44.
- [34] P. Basore, D. A. Clugston, "PC1D Version 4.3".
- [35] S. K. Ghandhi "VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide", pg. 120, 2nd Ed, John Wiley & Sons New York, (1994).
- [36] F. Rosenberger "Fundamentals of Crystal Growth I", pg. 427, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1979).
- [37] W. G. Pfann "Zone melting", 2nd Ed, John Wiley & Sons New York, pg. 8 (1966).
- [38] S. K. Ghandhi "VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide", pg. 267, 2nd Ed, John Wiley & Sons New York, (1994).
- [39] T. F. Ciszek, "Solid-source boron doping of float-zoned silicon", Journal of Crystal Growth **264**, 116 (2004).
- [40] E. N. Da C. Andrade, R. Roscoe, Glide in metal single crystals, Proceedings of the Physical Society (London) **49**, 152 (1973).
- [41] F. C. Kracek, G. W. Morey and H. E. Merwin, American Journal of Science **35A**, 143 (1938).
- [42] Chase et al, Thermochemical Tables 3rd Ed, Journal of Physical and Chemical Reference Data **14**, Suppl 1 pg. 179, (1985).
- [43] S. K. Ghandhi "VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide", pg 211, 2nd Ed, John Wiley & Sons New York, (1994).
- [44] J. C. Brice, "Melting point of Si", Properties of Silicon pg 52, Edited by Robert Hull, INSPEC; The Institution of Electrical Engineers, London (1988).
- [45] J. A. Silva et al Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference (2006).

- [46] M. S. Kulkarniz e H. F. Erk *Journal of Electrochemical Society* **147** (1), 176 (2000).
- [47] B. Schwartz e H. Robbins, *Journal Electrochemical Society* **108**, 365 (1961).
- [48] S. M. Sze, *VLSI Technology*, 2nd Ed, McGraw-Hill, pg. 38 Internacional Edition (1988).
- [49] Manual de instruções do sistema de desmineralização de água Interlab modelo PVR.
- [50] Manual de utilização do sistema de purificação de água Direct-Q 3.
- [51] sitio da Lenntech Water treatment & air purification,
<http://www.lenntech.com/water-conductivity.htm>.
- [52] sitio da Internacional Occupational Safety and Health Information Centre,
<http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtashtl>.
- [53] S. G. Roberts, Fracture and brittle-ductile transition in Si, *Properties of Crystalline Silicon* p144, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1999).
- [54] D. K. Schroder, *Semiconductor Material Device Characterization*, 3rd Ed, J. Wiley, New York, pg. 2 (2006).
- [55] A. Uhlir Jr., *Bell Systems Technology Journal* **34**, 105 (1955).
- [56] J. Maia Alves, M.C. Brito, J.M. Serra, A. M. Vallêra, *Review of Scientific Instruments* **75**, 12 (2004)
- [57] D. K. Schroder, *Semiconductor Material Device Characterization*, 3rd Ed, J. Wiley, New York, pg 465 (2006).
- [58] V. Grivickas, M. Willander, Mobility and diffusion of photogenerated carriers in doped and treated c-Si, *Properties of Crystalline Silicon* p726, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1999).

- [59] sítio de internet Web of Elements, Departamento de Química da Universidade de Sheffield
<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/B/B2O3-1303862.html>.
- [60] sítio de internet da Fisher Scientific,
<https://fscimage.fishersci.com/msds/03290.htm>.
- [61] J. M. Serra, Tese de doutoramento em Física da Matéria Condensada, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (1995).
- [62] A. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", *Journal of Applied Physics* **36**, 3770 (1965).
- [63] J. C. Henriques, Tese de doutoramento em Física da Matéria Condensada, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2002).
- [64] H. E. Cline, *Journal of Applied Physics* 54, 2683 (1983).
- [65] P. Mertens, Tese de doutoramento IMEC (1991).
- [66] "The vapor pressure of inorganic substances. II. B_2O_3 ", R. Speiser, S. Naiditch and H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2578 (1950).
- [67] D. N. Blauch, VaporPressure.html version 1.01, Dep. Chemistry Davidson College,
<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/PhaseChanges/VaporPressure.html>
(2003).
- [68] J. C. C. Tsai "VLSI Technology", S. M Sze chapter 7, 2nd Ed, McGraw-Hill International Editions, (1988).
- [69] D. Nobili et al, "Solubility of B, Al, Ga, In, Tl, P, As an Sb in c-Si", "Properties of Crystalline Silicon" pg. 620, Edited by Robert Hull, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London (1999).
- [70] National Institute of Standards and Technology, Chemistry Webbook,
<http://webbook.nist.gov/chemistry>.

- [71] "Sprayed boric as dopant source for silicon ribbons", J. A. Silva, M. C. Brito, I. Costa, J. Maia Alves, J.M. Serra, A. M. Vallera, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 1948 (2007).
- [72] D. P. Joshi, R. S. Srivastava, "A Model of Electrical Conduction in Polycrystalline Silicon", *IEEE Transactions on Electron Devices* **31**, 920 (1984).
- [73] J. Lu, M. Wagener, G. Rozgonyi, "Effects of grain boundary on impurity gettering and oxygen precipitation in polycrystalline sheet silicon", *Journal of Applied Physics* **94**, 140 (2003).
- [74] J. A. Silva, M. C. Brito, M. Di Sabatino, K. Lobato, I. Costa, J. Maia Alves, J. M. Serra, A. M. Vallera, *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valência* (2008).
- [75] J. M. Kay "An introduction to fluid mechanics and heat transfer", pg. 150, 2nd Edition Cambridge University Press (1963).
- [76] SolidWorks SPO.0. Dassault Systèmes (2008).
- [77] J. P. Garandet, "New Determinations of Diffusion Coefficients for Various Dopants in Liquid Silicon", *International Journal of Thermophysics* **28**, 1285 (2007).
- [78] J. Schmidt, A. G. Aberle, R. Hezel, *Proceedings 26th IEEE PV Specialists Conference*, 13 (1997).
- [79] H. Fisher, H. Pschunder, *Proceedings 10th IEEE PV Specialists Conference*, 404 (1973).
- [80] "Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon" J. Schmidt, A. Cuevas, *Journal of Applied Physics* **86**, 6 (1999).
- [81] "Formation and annihilation of the metastable in boron-doped Czochralski silicon", J. Schmidt, K. Bothe, and R. Hezel, *Proceedings of the 29th IEEE PV Specialists Conference*, 178 (2002).

- [82] U. M. Gösele, T. Y. Tan, *Electronic structure and properties of semiconductors*, *Materials Science and Technology* **4**, 197, edited by W. Schröter, VCH (1991).
- [83] "Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon", K. Bothe, J. Schmidt, *Journal of Applied Physics* **99**, 013701 (2006).
- [84] S. J. Pearton, "Precipitation, segregation and IR absorption of O in c-Si, *Properties of Crystalline Silicon*", Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, pg. 499 (1999).
- [85] W. Kaiser, P. H. Keck, *Journal of Applied Physics* **28**, 882 (1957).
- [86] Manual de funcionamento do espectrofotómetro Philips Pye-Unicam SP3-200.
- [87] "Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells", Daniel Macdonald, Phd Thesis Australian National University, 21 (2001).
- [88] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", pg.217
- [89] Technical Note 200 Semilab, Inc (2006).
- [90] D. Pera, Dissertação de Mestrado em Engenharia Física, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2008).
- [91] S. M. Hu, "Dislocation pinning effect of oxygen atoms in silicon", *Applied Physics Letters* **31**, 53 (1977).
- [92] A. Karoui, R. Zhang, G. A. Rozgonyi, T. F. Cizek, "Effects of Dislocations on Minority Carrier Lifetime", NREL 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Ed. B.L.Sopori, Estes Park, Co, 227 (2002).
- [93] H. El Ghitani, S. Martinuzzi, "Influence of dislocations on electrical properties of large grained polycrystalline silicon solar cells. I. Model", *Journal of Applied Physics* **66**, 1717 (1989).
- [94] T. Kieliba, S. Riepe, W. Warta, "Effect of dislocations on minority carrier diffusion length in practical silicon solar cells", *Journal of Applied Physics* **100**, 063706 (2006).

- [95] C. Donolato, "Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor", *Journal of Applied Physics* **84**, 2656 (1984).
- [96] Tonio Buonassisi, Andrei A. Istratov, Matthias Heuer, Matthew A. Marcus, Ralf Jonczyk, Joerg Isenberg, Barry Lai, Zhonghou Cai, Steven Heald, Wilhelm Warta, Roland Schindler, Gerhard Willeke, Eicke R. Weber, "Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells", *Journal of Applied Physics* **97**, 074901 (2005).
- [97] P. Doshi, J. Mejia, K. Tate, A. Rohatgi, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **44**, 1417 (1997).
- [98] H. Fischer, R. Gereth, "Electrochemical passivated contacts for silicon solar cells", *IEEE Transactions on Electron Devices* **18**, 459 (1971).
- [99] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", pg.67.
- [100] R. Swimm e K. Dumas, *Journal of Applied Physics* **53**, 7502 (1982).
- [101] P. A. Basore, "Numerical modelling of textured silicon solar cells using PC-1D", *IEEE Transactions on Electron Devices* **37**, 337 (1990).
- [102] S. M. Myers, M. Seibt, W. Schröter T. Kieliba, "Mechanisms of transition-metal gettering in silicon", *Journal of Applied Physics* **88**, 3795 (2000).
- [103] I. Périchaud, S. Martinuzzi, "Additivity of phosphorus getteting and hydrogenation in multicrystalline silicon cells", *Proceeding of 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 877 (1991).
- [104] S. Dubois, O. Palais, P. J. Ribeyron, N. Enjalbert, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, *Journal of applied Physics*, **102** 083525 (1997).
- [105] Bernhard Fisher, *Program for Evaluation of Solar Cell IV-Characteristics*, Konstanz (1999).
- [106] M. L. Hitchman e J. Zhao, *Journal de Physique IV C3* **3**, 115 (1993).

- [107] Tese de Doutoramento em Física, Universidade de Lisboa (2008).
- [108] A. M. Vallêra, J. M. Alves, J. M. Serra, M. C. Brito, R. M. Gamboa, United States Patent Application 20070241481 (2007).
- [109] A. I. Ferreiro, Dissertação de Mestrado em Engenharia Física, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2008).
- [110] M. Knudsen, "Experimental determination of the pressure of saturated mercury steam at 0 degrees and at higher temperatures", *Annalen der Physik* **29**, 179 (1909).