N A I R S T E M

ANÁLISE TEÓRICA DE EMISSORES HOMOGÊNEOS (n^+)
E DUPLAMENTE DIFUNDIDOS (n^+n^{++}) EM CÉLULAS
SOLARES DE SILÍCIO IMPLEMENTAÇÕES AO PROCESSO
DE FABRICAÇÃO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de mestre em
engenharia.

Orientador:
Manuel Cid Sánchez

São Paulo
1998

N A I R S T E M

ANÁLISE TEÓRICA DE EMISSORES HOMOGÊNEOS (n^+)
E DUPLAMENTE DIFUNDIDOS (n^+n^{++}) EM CÉLULAS
SOLARES DE SILÍCIO IMPLEMENTAÇÕES AO PROCESSO
DE FABRICAÇÃO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de mestre em
engenharia.

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Manuel Cid Sánchez

São Paulo
1998

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

**TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos 24 dias do mês de julho de 1998, às 09:30 horas, no Departamento de Engenharia Eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Manuel Cid Sánchez, Orientador da candidata, Antonio Fernando Beloto e Paulo Núbile iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado da Senhora **NAIR STEM**.

Título da Dissertação: "ANÁLISE TEÓRICA DE EMISSORES HOMOGÊNEOS (n+) E DUPLAMENTE DIFUNDIDOS (n+n++) EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO IMPLEMENTAÇÕES AO PROCESSO DE FABRICAÇÃO".

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado a candidata:

Prof. Dr. Manuel Cid Sánchez.....(*Aprovada*)
Prof. Dr. Antonio Fernando Beloto.....(*Aprovada*)
Prof. Dr. Paulo Núbile.....(*APROVADA*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 24 de julho de 1998.

A Comissão Julgadora : *Manuel Cid Sánchez - M. Sánchez*
Antonio Fernando Beloto - A. Beloto
PAULO NUBILE - P. N.

Secretária: Elisabete Apª F.Silva Ramos

Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato **aprovado** ou **reprovado**.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada a *17/08/1998*.

PEE

Universidade do São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FD- 2264

Agradecimentos

Ao orientador Sr. Manuel Elid Sanchez pelo incentivo, pelo apoio e por todas as discussões, reuniões para o desenvolvimento deste trabalho.

A equipe técnica das Solas Lúpas do L&L, Lúcas, Beto, Henrique, João, Mario e Tereza, pela ajuda no desenvolvimento dos dispositivos.

À Professora Anelise Quevedo Figueiredo pelas sugestões sobre a influência dos parâmetros atmosféricos e relacionados com o estudo paramétrico realizado.

À Sergio Guimarães Gonçalves pelas discussões sobre o modelamento térmico.

À Dr. Antônio F. Beito pelas medidas das características I-V das células, e pelo fornecimento de substratos de silício para o processamento dos dispositivos.

À Marcelo de Carvalho Gavioli pela ajuda relacionada com as medidas realizadas no equipamento de "spreading resistance" e pelas simulações com o programa T-SUPREM.

Às colegas Carlos Alberto Santos Ramos e Roberto Ormari, pela cooperação em diversas etapas deste trabalho.

À Laboratório de Sistemas Integráveis (L&S-PIUSP) pela realização das micrografias, e ao Laboratório de Microscopia de Eletrônica do L&S-PIUSP pela revelação dos filmes.

O trabalho desenvolvido nesta Dissertação foi iniciado sem nenhum respaldo financeiro, entretanto, a partir de Janeiro de 1997, este veio a ser fortemente suportado pela Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), dentro do Projeto "Man didn't weave the web of life He's just a strand in it" Chief Seattle Solares de Silício de Alto rendimento", com processo nº 97/00099-4.

Este trabalho também contou com um importante apoio do Programa RHAE/CNPq, para a formação de recursos humanos, com processo nº 610009/97-4.

Agradecimentos

Ao orientador Dr. Manuel Cid Sánchez pelo incentivo, pelo apoio e por todas as discussões realizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

À equipe técnica das Salas Limpas do LME, (D. Terezinha, Rita, Henrique, João, Márcio e Tereza), pela ajuda no processamento dos dispositivos.

Ao Professor Andrés Cuevas Fernández pelas sugestões acerca da influência dos parâmetros atualizados e relacionados com o estudo paramétrico realizado.

Ao Sérgio Guimarães Gonçalves pelas discussões sobre o modelamento teórico.

Ao Dr. Antônio F. Beloto pelas medidas das características IxV das células, e pelo fornecimento de substratos de silício para o processamento dos dispositivos.

Ao Marcelo de Carvalho Gavioli pela ajuda relacionada com as medidas realizadas no equipamento de "spreading resistance" e pelas simulações com o programa T-SUPREM.

Aos colegas, Carlos Alberto Santos Ramos e Roberto Onmori, pela cooperação em diversas etapas deste trabalho.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP) pela realização das micrografias, e ao Laboratório de Microscopia de Eletrônica do IFUSP pela revelação dos filmes.

O trabalho desenvolvido nesta Dissertação foi iniciado sem nenhum respaldo financeiro, entretanto, a partir de Janeiro de 1997, este esteve fortemente suportado pela Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo, (FAPESP), dentro do Projeto titulado, "Desenvolvimento de Células Solares de Silício de Alto rendimento", com processo nº 95/09435-0.

Este trabalho também contou com um importante apoio do Programa RHAEC/CNPq, para a formação de recursos humanos, com processo nº 610009/97-4.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. MODELAMENTO TEÓRICO	13
2.1 Introdução	13
2.2 Modelo teórico de emissores alta e moderadamente dopados	15
2.2.1 Equações básicas	16
2.2.2 Modelamento de emissor no escuro - Modelo de J. Park et. al.	21
2.2.3 Modelamento de emissores sob iluminação	24
2.3 Modelamento da região de base	27
2.4 Modelo do emissor posterior p^+	28
2.5 Parâmetros e expressões utilizados no modelamento teórico	29
2.5.1 A função geração	29
2.5.2 Regiões com perfis variáveis e moderadamente dopados (Emissores n^+ e p^+)	30
2.5.3 Parâmetros envolvidos na otimização teórica da região de base	36
2.5.4 Cálculo dos parâmetros elétricos de saída das células solares: densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência (η)	38
2.6 Implementações realizadas ao modelamento teórico de emissores n^+	39
3. RESULTADOS DAS OTIMIZAÇÕES REALIZADAS	40
3.1 Introdução	40
3.2 Emissores	41
3.1.2 Emissor no Escuro	41
3.1.3 Contribuição das densidades de corrente de recombinação na superfície (J_{sp}) e no volume (J_{vol}) do emissor.	43
3.1.4 Emissor Iluminado	47
3.1.4 Densidade de corrente coletada do emissor	47

3.1.5 Eficiência de coleção	50
3.3 Otimização de células solares	51
3.3.1 Otimização de células solares com emissores homogêneos e passivados.	51
3.3.2 Otimização de células solares com emissores (DD)	57
3.3.3 Comparação entre células solares com dois tipos de emissores: homogêneos e duplamente difundidos (DD).	61
3.4 Otimização da base	64
3.5 Células de laboratório versus células comerciais	66
3.6 Conclusões	72

4. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS UTILIZADOS E FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES	74
4.1 Introdução	74
4.2 Estruturas abordadas neste trabalho	74
4.3 Processos de Fabricação	75
4.4 Texturização	78
4.5 CAR - Camada Anti-Refletora	85
4.5.1 Camadas anti-refletoras simples	87
4.5.2 Camadas anti-refletoras duplas	94
4.6 Condicionamento dos fornos	97
4.7 Formação do emissor frontal n^+	98
4.8 Formação do emissor p^+ e armadilhamento de impurezas	99
4.9 Formação dos emissores duplamente difundidos (DD)	101
4.10 Grades de metalização e espessamento metálico	102
4.11 Quadro resumo entre as densidades de corrente de curto-circuito integradas à partir de diferentes sistemas anti-refletores	104
4.12 Conclusões	104

5. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES	106
5.1 Introdução	106
5.2 Caracterização do emissor do emissor frontal n^+	106
5.3 Conclusões	124
6 CONCLUSÕES	126
6.1 Modelamento Teórico	126
6.2 Implementações ao processos de fabricação	128
6.3 Continuidade do trabalho	130
REFERÊNCIAS	132
Apêndice I	139
Produção científica e técnica relacionada com o trabalho realizado na presente Dissertação	140

Lista de Figuras

- Fig. 2.1: Comparação entre o perfil de dopagem ($N_d(x)$) e o perfil de dopagem efetivo ($N_{def}(x)$) em função da profundidade do emissor, utilizando antigas e novas expressões para estreitamento de banda. 20
- Fig. 2.5.1: Comparação entre os estreitamentos de banda aparentes ($\Delta E_g^{ap}(x)$) obtidos através dos parâmetros antigos e atualizados, respectivamente em função da concentração superficial de dopantes N_s . 32
- Fig. 2.5.2: Comparação entre as mobilidades de portadores minoritários (μ_p), obtidas através das expressões antigas e atualizadas, em função da espessura do emissor (W_E) 33
- Fig. 2.5.3: Comparação entre os tempos de vida de portadores minoritários (τ_b), obtidos através das expressões antigas e atualizadas, em função da espessura do emissor (W_E) 34
- Fig. 3.1: Densidade de corrente de saturação do emissor (J_{oe}) em função da espessura do emissor (W_E) considerando diferentes concentrações de superfície de dopantes (N_s), duas velocidades diferentes de recombinação de superfície e para o caso de uma resistividade de base $\rho_b=1 \Omega.cm$ 42
- Fig. 3.2: Densidade de corrente de recombinação na superfície (J_{sp}), densidade de corrente de recombinação no volume (J_{vol}) e densidade de corrente de recombinação do emissor (J_{oe}) em função da espessura do emissor, considerando concentração superficial de dopantes $N_s=1 \times 10^{20} (cm^{-3})$, velocidade de recombinação de superfície $S_p=3 \times 10^6 cm/s$ e perfil gaussiano 44
- Fig. 3.3: Densidade de corrente de recombinação: no volume (J_{vol}), na superfície (J_{sp}) e total (J_{oe}) em função da espessura do emissor (W_E), considerando resistividade de base $\rho_b=1 \Omega.cm$, a fig. 3.3.a a velocidade de recombinação de superfície $S_p=3 \times 10^6 cm/s$ e na fig. 3.3.b a velocidade de recombinação de superfície $S_p=500 cm/s$. 46
- Fig. 3.4: Densidade de corrente fotogerada (J_{ger}) e coletada (J_{il}) pelos emissores versus espessura do emissor (W_E), considerando o espectro padrão AM1,5 global; utilizando diferentes concentrações de dopantes na superfície e duas diferentes velocidades de recombinação superficial (S_p): $10^{-16} \times N_s$ (região passivada) e $2 \times 10^5 (cm/s)$ (região não passivada) e perfil gaussiano para todos os casos. 48

- Fig. 3.5: Concentração de portadores minoritários normalizada resultante no emissor versus profundidade de um emissor com $N_s=5 \times 10^{18}$ (cm^{-3}) e espessura de 2,0 (μm) sob iluminação do espectro solar AM1,5G, considerando dois tipos de regiões, passivada e metalizada. 49
- Fig. 3.6: Eficiência de Coleção de emissores com distintas concentrações de dopantes na superfície em função da espessura do emissor (W_E), para $\lambda=400$ (nm) 50
- Fig. 3.7: Esquema qualitativo de uma célula solar com emissor homogêneo 51
- Fig. 3.8: Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) em função da espessura do emissor (W_E), considerando diferentes concentrações de dopantes na superfície N_s , de emissores homogêneos sob o espectro solar padrão AM1,5G com um fator de sombreamento metálico $F_m=3\%$. 52
- Fig. 3.9: Comparação entre eficiências quânticas internas obtidas terocicamente para células com emissores com perfis gaussianos, três diferentes concentrações de dopantes superficiais e espessuras otimizadas e a eficiência quântica obtida experimentalmente de uma célula com perfil erfc. 54
- Fig. 3.10: Tensão de circuito aberto (V_{oc}) versus a espessura do emissor (W_E), (condições análogas às da fig. 3.9). 55
- Fig. 3.11: Eficiência de células solares em função de W_E (condições análogas às da figura 3.10). 56
- Fig. 3.12: Esquema qualitativo da célula solar com emissor duplamente difundido otimizada. 57
- Fig. 3.13: Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) de células solares com emissores (DD) em função da espessura do emissor passivado, considerando diferentes concentrações de dopagem na superfície, e espectro solar AM1,5G e um fator de sombreamento metálico F_m . 59
- Fig. 3.14: Tensão de circuito-aberto (V_{oc}) de células solares com emissores (DD) versus a espessura do emissor passivado (W_E), (em condições análogas à anterior). 59
- Fig. 3.15: Eficiência de células solares com emissores (DD) em função da espessura do emissor (W_E), considerando diferentes concentrações de dopagem na superfície. 60

- Fig. 3.16: Comparação entre as tensões de circuito aberto (V_{oc}) de células solares com emissores homogêneos e (DD) em função da espessura do emissor (W_E), espectro solar AM1,5G e $F_m=3\%$. 63
- Fig. 3.17: Comparação entre as eficiências de células solares com emissores homogêneos e (DD) versus W_E , (em condições análogas às da fig. 3.16), a flexa indica a espessura do emissor equivalente a $100(\Omega/\square)$. 63
- Fig. 3.18: Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) de células solares com emissores homogêneos otimizados em função da resistividade de base (ρ_b). 65
- Fig. 3.19: Tensão de circuito aberto (V_{oc}) de células solares com emissores homogêneos otimizados em função da resistividade de base (ρ_b). 65
- Fig. 3.20: Eficiência de células solares com emissores homogêneos e (DD) otimizados versus a resistividade de base (ρ_b). 66
- Fig. 3.21: Eficiência das células solares com emissores homogêneos em função da espessura do emissor, considerando um fator de recobrimento (F_m) de 10% e diferentes concentrações de dopagem na superfície. 68
- Fig. 3.22: Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) de células solares versus resistividade de folha do emissor, para $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$, considerando um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ e $W_E=2 \text{ (}\mu\text{m)}$. 69
- Fig. 3.23: Tensão de Circuito Aberto (V_{oc}) em função da resistividade de folha do emissor, para $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$, considerando um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ e $W_E=2,0 \text{ (}\mu\text{m)}$. 69
- Fig. 3.24: Eficiência de células solares em função da resistividade de folha de um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ e $W_E=2,0 \text{ (}\mu\text{m)}$, considerando $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$. 70
- Fig. 4.1: Esquema qualitativo das células processadas neste trabalho, mostrando as três distintas regiões: emissor duplamente difundido (regiões n^+ e n^{++}), base de tipo p e emissor posterior p^+ . A fig. 4.1.a mostra emissor com superfície polida, enquanto que a fig. 4.1.b um emissor com superfície texturizada. 75
- Fig. 4.2: Caminho óptico de absorção-reflexão, percorrido pela luz incidente sobre uma estrutura piramidal. 79
- Fig. 4.3: Curva de eficiência quântica interna utilizada no estudo comparativo das estruturas anti-refletoras. 81

- Fig. 4.4: Curvas de refletividade em função do comprimento de onda para três diferentes tempos de ataque. 83
- Fig. 4.5: Micrografia com ampliação de 5000 (x) da superfície texturizada da amostra L-Na, com tempo de ataque otimizado, 1:52 h. 84
- Fig. 4.6: Corrente de curto-circuito integrada (J_{sc}) sob o espectro AM1,5G para diferentes espessuras de SiO_2 (nm). 88
- Fig. 4.7: Comparação teórico-experimental da refletividade de uma superfície polida, com uma camada de SiO_2 em função do comprimento de onda (medida experimental corresponde à refletância hemisférica). 89
- Fig. 4.8: Curvas de refletividade teórica e experimental de uma superfície polida com 104,0 nm e 97,6 nm de SiO_2 respectivamente (a medida experimental corresponde à refletância hemisférica). 90
- Fig. 4.9: Curvas experimentais de refletividade hemisférica de diferentes superfícies, polida, texturizada e texturizada com uma camada de SiO_2 91
- Fig. 4.10: Corrente de curto-circuito integrada para dois sistemas anti-refletores: Ta_2O_5 e $Ta_2O_5 + 5,0$ nm SiO_2 em função da espessura de Ta_2O_5 93
- Fig. 4.11: Curvas de refletividade teóricas, $R(\lambda)$, de dois sistemas anti-refletores otimizados: Ta_2O_5 e $Ta_2O_5 + 5,0$ (nm) SiO_2 em função do comprimento de onda, λ (nm). 94
- Fig. 4.12: Corrente de curto-circuito integrada como função da espessura de ZnS. São analisadas diferentes espessuras de MgF_2 . 95
- Fig. 4.13: Corrente de curto-circuito integrada em função da espessura de ZnS. São analisadas diferentes espessuras de MgF_2 contando com 5,0 (nm) de SiO_2 . 95
- Fig. 4.14: Curvas de refletividade de dois sistemas anti-refletores: 107,0 (nm) $MgF_2 + 60,5$ (nm) ZnS e 108,0 (nm) $MgF_2 + 54,0$ (nm) ZnS + 5,0 (nm) SiO_2 96
- Fig. 4.15: Micrografia com 3100 vezes de ampliação da região de contato entre o dedo metálico e a barra principal de contato de uma lâmina texturizada 103
- Fig. 4.16: Micrografia do perfil de uma lâmina texturizada com ampliação de 2720 vezes, destacando um dos dedos da grade metálica. 103

Fig. 5.1:	Concentração de dopantes de fósforo, $N_d(x)$, em função da profundidade (y), e da superfície do emissor (x), (célula N-7-2.	109
Fig. 5.2:	Eficiência quântica externa $Q_{ext}(\lambda)$ relativa em função do comprimento de onda λ , (medidas pelo NREL).	110
Fig. 5.3:	Comparação teórico-experimental da eficiência quântica internas, $Q_i(\lambda)$ em função de comprimento de onda. Na figura 5.3.a, são comparadas as eficiências teórica e experimental da célula FM5, no intervalo (400 - 600 nm). A figura 5.3.b, mostra o caso da célula N-7-2, no intervalo (400 - 1100 nm), destacando-se também a eficiência quântica interna para o intervalo de absorção no emissor.	113
Fig. 5.4:	Variação da corrente em função da tensão sob iluminação, espectro solar AM1,5G, temperatura de 25 °C.	115
Fig. 5.5:	Curvas $I \times V$ no escuro e $I_{sc} \times V_{oc}$, célula N-7-2.	117
Fig. 5.6:	Comparação entre eficiências quânticas internas e parâmetros elétricos de células de mesma tecnologia desenvolvidas na UPM e no LME.	121

Lista de Tabelas

Tabela 2.5.1: Conjuntos de expressões e parâmetros fundamentais antigos, referentes à região n^+ .	31
Tabela 2.5.2: Conjunto de expressões e parâmetros fundamentais atualizados, referentes à região n^+	31
Tabela 2.5.3: Resultados dos parâmetros (J_{oe} , V_{oc} e η). Comparação entre antigos e novos parâmetros internos da região (n^+).	34
Tabela 2.5.4: Expressões e parâmetros internos utilizados na descrição da região (p^+).	36
Tabela 2.5.5: Resistividade de base, concentração de dopagem e comprimento de difusão utilizados na otimização teórica.	37
Tabela 3.1: Comparação entre os parâmetros elétricos de células solares com emissores otimizados, homogêneos e duplamente difundidos, fator de sombreamento $F_m=3\%$.	61
Tabela 3.2: Parâmetros elétricos de saída de células solares com emissores otimizados, homogêneos e duplamente difundidos (DD), (fator de sombreamento metálico $F_m=10\%$).	71
Tabela 4.1: Condições utilizadas nas texturizações das superfícies	82
Tabela 5.1: Tipos de superfícies, processos de fabricação, N_s , W_E e R_{II} obtidos para emissores compostos por regiões passivadas e metalizadas (emissores com perfil gaussiano obtidos em duas células solares representativas).	108
Tabela 5.2: Comparação paramétrica entre células com processos de fabricação diferentes, (tubo aberto e implantação iônica), resistividade de base ρ_b , eficiência quântica interna $Q_i(\lambda)$, para $\lambda=400\text{nm}$, densidade de corrente de curto circuito integrada J_{scint} , e densidade de corrente medida J_{scmed} e os parâmetros elétricos de saída (J_{sc} , V_{oc} , FF e η)	116
Tabela 5.3: Resultados teóricos e experimentais das densidades de corrente de saturação do emissor frontal, total, base, zona de carga e tensões de circuito aberto da célula N-7-2	118

Lista de Símbolos

ΔE_g	estreitamento de banda
μ_p	mobilidade de portadores minoritários da região n^+
τ_p	tempo de vida de portadores minoritários da região n^+
D_p	coeficiente de difusão de portadores minoritários
p	concentração de portadores minoritários
p_0	concentração de portadores minoritários no equilíbrio
G	densidade de taxa de geração de luz
q	carga do elétron
k	constante de Boltzmann
T	temperatura
J	densidade de corrente de portadores minoritários
W_E	espessura do emissor
M_m	fator de normalização de concentração de portadores minoritários
S_p	velocidade de recombinação de portadores minoritários na superfície
n_{ie}	concentração de portadores intrínsecos da região altamente dopada
$F_{1/2}[x]$	integral de Fermi-Dirac
E_F	nível de energia de Fermi
E_c	nível de energia da banda de condução
$\Delta E_g^{*p}(x)$	estreitamento de banda aparente
N_{def}	densidade de dopantes efetiva do emissor
n_{i0}	concentração de portadores intrínseca
N_D	concentração de dopantes em função da posição (x)

$p'(x)$ concentração de portadores minoritários normalizada
 V tensão da junção base-emissor
 J'_{vol} densidade de corrente de recombinação no volume do emissor normalizada
 J'_{sp} densidade de corrente de recombinação na superfície do emissor normalizada
 $G'(x)$ taxa de geração de portadores minoritários normalizada
 J'_{oe} densidade de corrente de saturação do total no emissor normalizada
 J'_{il} densidade de corrente coletada no emissor normalizada
 J'_{ger} densidade de corrente gerada no emissor normalizada
 η_E eficiência de coleção interna do emissor
 N_A concentração de dopantes da região p^+ em função da posição (x)
 J_{op}^+ densidade de corrente de portadores minoritários na região p^+
 L comprimento de difusão de portadores minoritários da região p^+
 S_n velocidade de recombinação na superfície do emissor p^+
 W_p^+ espessura do emissor p^+
 J_{sc} densidade de corrente de curto-circuito da célula solar
 V_{oc} tensão de circuito aberto da célula solar
 η eficiência da célula solar
 ρ_b resistividade de base
 L_b comprimento de difusão de portadores minoritários da base
 τ_b tempo de vida de portadores minoritários da base
 kT/q potencial térmico
 n_i concentração de portadores intrínseca

$Q_{ext}(\lambda)$ eficiência quântica externa relativa

m fator de idealidade do diodo

J_{o1} densidade de recombinação nas zonas neutras

J_{o2} densidade de recombinação na zona de carga

J_{oemet} densidade de corrente de recombinação do emissor sob a região
metalizada

J_{oepass} densidade de corrente de recombinação do emissor na região
passivada

RESUMO

Com o objetivo de melhorar a eficiência das células solares de silício do tipo n^+pp^+ , foi desenvolvido um modelo de otimização teórica visando dar subsídios para otimizar convenientemente as diversas etapas envolvidas no processo de fabricação destes dispositivos.

Para levar a cabo o estudo teórico foi desenvolvido um programa considerando as características das três regiões que compõe a célula solar: emissor n^+ , base p e emissor posterior p^+ . O emissor frontal e a base foram analisados através de modelos teóricos com soluções analíticas, enquanto que a região do emissor posterior foi analisada através da teoria clássica.

Foram otimizados dois tipos de emissores; homogêneos e duplamente difundidos, utilizando parâmetros internos atualizados. Através dos resultados teóricos obtidos, verificou-se o excelente comportamento dos emissores homogêneos, pouco dopados, profundos e passivados. Melhores resultados teóricos, foram obtidos com emissores duplamente difundidos, ou seja, compostos por diferentes níveis de concentrações de dopantes nas regiões passivadas e metalizadas. Entretanto, através da comparação entre emissores homogêneos e os duplamente difundidos, verificou-se uma predominância dos homogêneos para aplicações industriais. Assim sendo, a comparação foi seguida de uma análise da dependência dos emissores homogêneos com o fator de sombreamento metálico (F_m).

Uma vez realizadas as otimizações teóricas, passou-se ao desenvolvimento tecnológico de células solares com emissores duplamente difundidos e passivados. Visando incrementar o rendimento das células solares, diversas etapas do processo de fabricação foram implementadas e ou melhoradas, tais como, o uso de aditivos clorados (Cl_{33}), na limpeza dos fornos e no crescimento da camada passivadora e anti-refletora do dióxido de silício, a texturização química e a pré-deposição de fósforo em tubo aberto.

O sistema anti-refletor (superfície texturizada com dióxido de silício), foi utilizado uma vez que produziu uma significativa redução da reflexão da superfície frontal da célula solar.

As células desenvolvidas neste trabalho foram caracterizadas utilizando diversas técnicas como: curvas $I \times V$ no escuro e sob iluminação, curvas $I_{sc} \times V_{oc}$, e respostas espectrais ou eficiências quânticas. Os resultados obtidos mostraram a excelente qualidade alcançado pelos emissores desenvolvidos, tanto com relação à eficiência de coleção para curtos

comprimentos de onda, como no referente à pouca contribuição à densidade de corrente de recombinação. Das análises teórico-experimentais realizadas concluiu-se as células desenvolvidas neste trabalho estão limitadas pela recombinação na região de base, devendo ser este um dos caminhos a ser seguido visando melhorar o rendimento destes dispositivos.

A célula mais representativa do processo utilizado alcançou uma eficiência de $(16,9 \pm 0,3) \%$, uma tensão de circuito aberto de $V_{oc}=639,6$ mV e uma densidade de corrente de curto-circuito de $J_{sc}=33,67$ mA/cm² (medidas realizadas no National Renewable Energy Laboratory (NREL)).

The technological development was fulfilled with some improvement in the fabrication process such as the use of Si_3N_4 on the silicon as a light transparent spacer layer as well as growing the Si_3N_4 layer on the silicon and phosphorus pre-deposit in open furnace. The antireflection system was chosen considering the lowest manufacturing operations developed for antireflection coatings.

The solar cells were analyzed by IV curve under 1-sun and standard illumination, J_{sc} , V_{oc} , open quantum efficiency and so on. The obtained results showed the excellent quality reached for the developed samples as for the internal quantum efficiency as for the low recombination dark current density. Analyzing the theoretical and experimental results, it was found that the base region is limiting the performance of the cells. Thus, this may be a way of improving the efficiency of these cells.

The best cell has a short-current density $J_{sc}=33,67$ mA/cm², open circuit voltage $V_{oc}=639,6$ (mV) and efficiency $\eta=(16,9 \pm 0,3) \%$ measured by National Renewable Energy Laboratory (NREL).

ABSTRACT

Searching for the improvement of n^+pp^+ solar cell efficiencies, a theoretical model was developed in order to optimize the emitter parameters and several technological processes were implemented in the fabrication of these devices.

Thus, a code considering the characteristics of the different regions n^+ emitter, base region and p^+ emitter were developed. The emitter n^+ and the base region were analysed by means of theoretical model with analytical solutions, while the p^+ emitter was analysed considering the classical theory. Using update parameters, a optimization was made for the the two kind of emitters. And by means of the theoretical results, the excellent behavior of homogeneous emitters when moderately doped, relatively thick and passivated. The best theoretical results were found with two-step diffusion emitters. However, comparing the two kinds of emitters a remarkable importance was found for practical applications of homogenous emitter. Thus, a comparison considering the dependence of homogenous emitters on the metal-grid shadowing factor (F_m) was fulfilled.

The technological development was fulfilled with some innovations in the fabrication process; such as the use of C_{33} (in the cleaning of high temperature open funaces, as well as for growing the SiO_2), chemical texturizations and phosphorus pre-deposition in open furnaces. The anti-reflection system was chosen, considering the theoretical-experimental optimizations developed for anti-reflection coatings.

The solar cells were characterized by $I \times V$ curve under darkness and illumination, $I_{sc} \times V_{oc}$ curve, quantum efficiency and so on. The obtained results showed the excellent quality reached for the developed emitters, as for the internal quantum efficiency as for the low recombination current density. Analysing the theoretical and experimental results, it was found that the base region is limiting the performance of the cells. Thus, this must be a way of improving the efficiency of these cells.

The best cell has a short-current density $J_{sc}=33,67 \text{ mA/cm}^2$, open circuit voltage $V_{oc}=639,6 \text{ (mV)}$ and efficiency $\eta=(16,9 \pm 0,3)$, measured by National Renewable Energy Laboratory (NREL).

1. INTRODUÇÃO

As células solares, dispositivos que se caracterizam por possuírem propriedades fotovoltaicas, têm um histórico de mais de 40 anos. As primeiras células solares de silício, com junção p-n formada por difusão, apresentavam eficiências de 6%^{1,2}. No final da década de 50, e assim que a tecnologia alcançou certa confiabilidade, as células solares foram utilizadas em aplicações espaciais com o objetivo de fornecer energia aos equipamentos de bordo dos satélites artificiais. Já na década de 70, com a crise energética mundial, a perspectiva do aproveitamento da energia solar como fonte alternativa de energia desencadeou uma maior atenção tanto no desenvolvimento de células com maiores eficiências como na tentativa da redução dos custos de produção, visando a geração de energia elétrica em larga escala. As atividades visando a redução dos custos de produção dividiram-se basicamente em dois caminhos: a obtenção de materiais de baixo custo para serem utilizados como substratos (materiais policristalinos e silício de grau solar) conjuntamente com técnicas simples de processamento de dispositivo, e a obtenção de células de alto rendimento, em princípio, utilizando a tecnologia típica da microeletrônica.

Durante muito tempo as células solares foram fabricadas com emissores estreitos (0,2-0,3 μm), já que, verificava-se que quanto mais estreita fosse o emissor, tanto maior seria a eficiência alcançada pela célula solar².

As células violeta, produzidas pela COMSAT em 1972 e assim chamadas por apresentarem melhores respostas na região ultravioleta, foram

o grande marco desta tendência. Estas células apresentavam emissores posteriores realizados com alumínio e uma camada anti-refletora de pentóxido de tântalo (Ta_2O_5)².

Posteriormente as células da COMSAT passaram a incorporar a técnica da texturização química produzindo a célula negra^{3,4}. Em meados da década de oitenta houve uma grande mudança na filosofia de processamento das células solares, uma vez que, os emissores que habitualmente construíam-se rasos e altamente dopados, passaram a ser moderadamente dopados, espessos e passivados proporcionando uma otimização da corrente coletada nesta região da célula⁵.

As eficiências das células fabricadas a partir de materiais de baixo custo, dependendo do tipo de processo utilizado no crescimento do cristal (diferentes graus de impureza e granulosidade do material) e das técnicas utilizadas na fabricação, variam entre: $\eta \approx 6,6\%$ (fabricada a partir de silício de grau metalúrgico, utilizando camada anti-refletora de TiO_2)⁶, e $\eta \approx 15\%$ (quando fabricadas a partir de silício obtido pelo método SILSO)⁷. Os materiais com graus de impurezas intermediários, entre o metalúrgico e o eletrônico (Si de grau solar), não têm apresentado eficiências superiores a $12,8\%$ ⁸. Utilizando a tecnologia de células solares de alta eficiência (dupla camada anti-refletora, células similares às do tipo PESC “Passivated Emitter Solar Cell” em materiais policristalinos, a Universidade de Nova Gales do Sul (UNSW) chegou à obtenção de eficiências no em torno de 17% ⁹.

As chamadas células de alta eficiência são fabricadas em substratos de silício monocristalinos de alta qualidade, obtidos por fusão zonal, sendo este um processo de custo elevado¹⁰. As células de alta eficiência desenvolvidas

pela UNSW, são do tipo PERL ("Passivated Emitters and Rear Locally-Diffused") e utilizam tecnologias como a texturização química para a realização de pirâmides invertidas, passivação de emissores com óxidos de alta qualidade através da utilização de aditivos clorados, fotolitografia de alta definição para a definição de contatos, dupla camada anti-refletora e emissor posterior realizado através de pontos^{4,9}. É importante ressaltar que estas células possuem emissores frontais com junções profundas ($\approx 1\mu\text{m}$) e moderadamente dopadas (concentração superficial: $N_s=5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$)¹¹.

As células solares do tipo PERL, desenvolvidas pela UNSW, são as que atualmente detém o recorde de rendimento chegando a $\eta=24\%$, sob o espectro AM1,5G, e a $\eta=28\%$ para uma concentração luminosa de 100 sóis³.

A máxima eficiência, utilizando um modelo teórico no qual a resposta espectral seja isotrópica (independente do ângulo de incidência da luz solar), é de $\eta=29,16\%$ (30,1%, segundo a referência 12) para uma célula de $100\mu\text{m}$ de espessura sob o espectro AM1,5G, onde a densidade de corrente máxima obtida é de, $J_{sc}=42,2\text{ mA/cm}^2$; a tensão de circuito aberto, $V_{oc}=772\text{ mV}$ e um fator de forma, $FF=0,895$ ¹².

Até meados da década de 80, foram realizados diversos trabalhos relacionados com modelamentos objetivando a compreensão dos processos envolvidos nos mecanismos de recombinação e transporte dos portadores nas regiões altamente dopadas dos emissores das células solares. Estes modelos apresentavam uma descrição insatisfatória dos fenômenos dependentes da concentração de dopantes (recombinação Auger, degeneração do nível de Fermi e estreitamento de banda)^{13,14,15,16,17}. Entretanto, desde meados de 1985, passou-se a ter uma maior clareza na

compreensão destes fenômenos, uma vez que os modelamentos teóricos passaram a oferecer uma melhor descrição do comportamento dos emissores moderadamente dopados. Os melhores trabalhos desenvolvidos neste campo, foram os realizados por, J. Park et. al.¹⁸ para a caracterização do emissor no escuro e por A. Cuevas e M. A. Balbuena¹⁹ e por F.J. Bisschop et. al.²⁰ para o caso do emissor sob iluminação.

Desde a realização dos trabalhos anteriormente citados, foram realizados diversos trabalhos envolvendo otimizações teóricas de emissores. Entretanto, devido às diversas modificações relacionadas com os parâmetros que regem o funcionamento das regiões altamente dopadas²¹, tornou-se indispensável uma nova otimização teórica. Assim sendo, este fato proporcionou a motivação primária para a realização do estudo teórico realizado neste trabalho. A grande mudança ocorrida durante os anos 80, e relacionada com a estrutura dos emissores, mostrou que células solares com emissores homogêneos moderadamente dopados e espessos poderiam atingir elevadas eficiências $\eta=19\%$ ²².

Baseados nos modelos desenvolvidos nestes trabalhos, A. Arbele et. al.²³ realizaram uma otimização de emissores Locally Deep Diffused (LDD); concluindo que as células solares com emissores rasos sob a região passivada e emissores profundos sob a região metalizada permitiriam atingir eficiências mais elevadas ($\eta=27\%$), se comparadas às células com emissores homogêneos e profundos ($\eta=25\%$). Contudo, a tecnologia envolvida traz consigo a inevitável pergunta: os emissores duplamente difundidos são significativamente melhores a ponto de que compense o correspondente aumento em sua complexidade de fabricação?

Células solares com emissores homogêneos, profundos, entre 1 e 2 μm , moderadamente dopados, $N_s \cong 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e com a superfície passivada alcançaram rendimentos de $\eta \approx 19\%$, quando fabricadas por difusão em tubo aberto em duas etapas e $\eta \cong 17\%$, quando fabricadas por implantação iônica no Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madrid (IES-UPM)^{24,25}. Neste caso, cabe ressaltar que a utilização da técnica de implantação iônica permite um ótimo controle sobre a quantidade de impurezas dopantes, assim como sobre a profundidade da junção, (técnica muito utilizada na obtenção de junções rasas); no entanto, se caracteriza por provocar um elevado nível de danos à rede cristalina. Assim sendo, visando minimizar os danos provocados pelo processo de implantação, esta técnica deve ser realizada utilizando um baixo nível de energia²⁴. Estudos realizados por A. Cuevas e M. A. Balbuena²⁶ mostram que perfis de tipo gaussiano descrevem perfeitamente, tanto emissores formados através da implantação iônica, quanto os realizados através de difusões não saturadas em tubo aberto, em duas etapas (caracterizados pela ausência da zona morta). O processo de difusão em tubo aberto tem como característica o difícil controle da quantidade de impurezas envolvidas na formação do emissor, fundamentalmente devido ao controle do fluxo dos gases. Não obstante, este processo possui uma maior potencialidade na obtenção de rendimentos elevados se comparado ao processo de implantação iônica, pois os riscos de danos à rede cristalina são menores.

No Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME-EPUSP), S. G. Gonçalves²⁷, baseando-se em trabalhos prévios de A. Cuevas e M. A. Balbuena²², desenvolveu células

solares com emissores profundos, ($\cong 2\mu\text{m}$), realizados através de implantação iônica, com duas concentrações de dopantes, sob a região metalizada e a região passivada. A célula mais representativa de sua Dissertação de Mestrado, (S-64), possui uma concentração superficial de dopantes, $N_s \cong 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, sob a região passivada e $N_s \cong 2,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sob a região metalizada. Esta célula atingiu eficiências de $\eta = 15,16\%$, quando medida pelo IES-UPM e $\eta = 14,39\%$, quando medida pelo Instituto Fraunhofer (FhG), medida esta realizada em (06/02/95), após a apresentação de sua Dissertação.

Desta forma, o trabalho desenvolvido na presente Dissertação de Mestrado visava melhorar o rendimento das células solares fabricadas no LME. Assim sendo, o trabalho iniciou-se com dois objetivos: a realização de uma nova otimização teórica para emissores homogêneos e não homogêneos, levando em consideração um conjunto de parâmetros internos atualizados, para regiões altamente dopadas, assim como o desenvolvimento e a implementação de etapas de processo.

O trabalho realizado apresenta-se na seguinte seqüência: **Introdução** (capítulo 1), **Modelamento Teórico** (capítulo 2), **Resultados das Otimizações Realizadas** (capítulo 3), **Desenvolvimento dos Processos Utilizados e Fabricação de Células Solares** (capítulo 4), **Caracterização das Células Solares** (capítulo 5) e **Conclusões** (capítulo 6).

A seguir, descreve-se brevemente o conteúdo dos distintos capítulos.

No capítulo 2 (**Modelamento Teórico**) realiza-se o desenvolvimento de um programa que permite o estudo e a otimização dos emissores envolvidos

na fabricação de células solares de alto rendimento (concentração superficial de dopantes, profundidade de junção, etc.) possibilitando a justificativa teórica para a utilização de junções profundas e moderadamente dopadas.

No capítulo 3, (**Resultados das Otimizações Realizadas**), são otimizados dois tipos de emissores: homogêneos e emissores duplamente difundidos (DD), utilizando o modelo teórico desenvolvido, com solução analítica, aproximação de quinta ordem (para assegurar precisão), parâmetros atualizados e um fator de sombreamento metálico $F_m=3\%$ (células de Laboratório). Utilizando uma estrutura completa n^+pp^+ , pôde-se realizar uma otimização teórica através dos parâmetros elétricos de saída (densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , tensão de circuito aberto, V_{oc} , e rendimento, η), em células solares com emissores com diferentes concentrações superficiais de dopantes, N_s , e espessuras, W_E . Também foi realizada uma comparação entre células com emissores homogêneos e duplamente difundidos: os homogêneos possuem uma fácil implementação, enquanto que os emissores (DD), apresentam uma questionável aplicação industrial, embora sejam utilizados em células que possuem os recordes de eficiência (células tipo PERL²⁸).

Uma vez verificado que o potencial de aplicação industrial de células com emissores homogêneos era superior, foi realizada uma comparação entre as duas tecnologias: células de laboratório (fotolitografia) e células industriais (serigrafia), comparação esta realizada mediante a variação do fator de recobrimento metálico, F_m .

Uma descrição detalhada dos processos envolvidos na fabricação das células realiza-se no capítulo 4 (**Desenvolvimento dos Processos**

Utilizados e Fabricação de Células Solares). Estas células, processadas para a verificação teórico-experimental do trabalho realizado, se caracterizam por apresentarem estrutura do tipo n^+pp^+ , com emissores frontais espessos e duplamente difundidos. Os emissores (DD) foram desenvolvidos utilizando duas tecnologias diferentes: em tubo aberto, formados através de uma pré-deposição-redistribuição na área total do dispositivo e uma implantação na região a ser metalizada, e, dupla implantação de fósforo, inicialmente na área total e posteriormente na região a ser metalizada.

Os emissores posteriores p^+ foram formados a partir da difusão de alumínio. Em relação aos trabalhos previamente realizados^{24,27}, planejava-se introduzir novas etapas de processamento visando melhorar o rendimento final das células solares. Para isto, foram desenvolvidas e ou melhoradas as seguintes etapas de processo: a texturização química acompanhada de uma camada anti-refletora de dióxido de silício, e a utilização de aditivos clorados na limpeza dos tubos e no processo de oxidação passivadora.

A texturização é um processo que permite a diminuição da refletividade da superfície frontal da célula e o confinamento óptico dos fótons que entram em seu volume, e quando acompanhada de uma camada anti-refletora, permite uma importante diminuição da refletividade, aumentando portanto, a densidade de corrente de curto-circuito da célula solar^{29,30,31,32,33}.

Neste contexto, inicialmente realizou-se uma otimização teórica das espessuras das camadas anti-refletoras: dióxido de silício (SiO_2), pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) e dupla camada anti-refletora composta por, sulfeto de zinco (ZnS) seguida de fluoreto de magnésio (MgF_2)^{32,33,34}. Entretanto, as

células desenvolvidas neste trabalho utilizaram dois tipos de sistemas anti-refletores: dióxido de silício (SiO_2) sobre superfície polida e SiO_2 sobre superfície texturizada. Também foi implantada a utilização de aditivos clorados em todas etapas de fabricação que envolvem altas temperaturas, inicialmente na limpeza dos tubos e posteriormente durante as etapas de oxidação, visando a manutenção dos parâmetros que controlam os mecanismos de recombinação das células solares³⁵.

No capítulo 5, (**Caracterização das células Solares**), foram caracterizadas as células representativas dos processos de fabricação utilizados; por meio de técnicas como, medidas de profundidade de emissor no “spreading resistance”, medidas $I \times V$ sob iluminação e no escuro, medida de $I_{sc} \times V_{oc}$ e medidas de resposta espectral em função do comprimento de onda. Dos resultados obtidos através de comparações teórico-experimentais, comprovou-se que as células solares desenvolvidas, estão limitadas pelo comportamento da região de base. Esta conclusão foi corroborada através da comparação com os resultados obtidos de uma célula solar com uma tecnologia de fabricação mais refinada (emissor posterior p^+ formado através de pontos, com a superfície posterior passivada).

No capítulo 6, (**Conclusões**), apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado. Neste capítulo destacam-se as vantagens e dificuldades encontradas nas implementações realizadas, assim como, as próximas etapas a serem seguidas visando a implementação do rendimento das células solares de silício.

2 MODELAMENTO TEÓRICO

2.1 Introdução

Este trabalho teve com finalidade primária otimizar os emissores de células solares de silício do tipo n^+pp^+ , visando um aumento da geração na região do emissor e uma diminuição da recombinação produzida pela mesma, obtendo-se conseqüentemente, um aumento na eficiência destes dispositivos.

Embora ao longo dos anos, diversas otimizações teóricas tenham sido realizadas, foi necessário realizar um novo modelamento teórico destas regiões, considerando as modificações ocorridas nos parâmetros e expressões que descrevem a região n^+ .

Inevitavelmente surgiram perguntas como: “As modificações alteram os resultados das otimizações teóricas realizadas anteriormente de maneira significativa?”; “As alterações produzidas, provocariam uma mudança nos parâmetros de desenho do emissor frontal?”.

Para que tais questões pudessem ser respondidas, tornou-se imprescindível um novo modelamento teórico destas regiões, através de um modelo teórico que descrevesse os mecanismos de transporte e recombinação no dispositivo.

Uma vez que os emissores frontais possuem concentrações de dopantes variáveis com a posição, as mobilidades e os tempos de vida de portadores minoritários, também devem ser dependentes da posição.

Devido à complexidade da simulação dos fenômenos que ocorrem nos emissores, foram realizadas aproximações para a obtenção da solução das equações de transporte, sob iluminação, como exemplo; a aproximação transparente desenvolvida por M. A. Green et. al.¹¹ e a aproximação quase-transparente desenvolvida por A. Cuevas et. al.¹⁹.

Estas aproximações descrevem corretamente o comportamento dos emissores, desde que, consideradas suas restrições e ou precisões em suas aplicações. De acordo com A. Cuevas et. al.¹⁹, a aproximação transparente

pode ser aplicada ao caso de emissores rasos com baixa velocidade de recombinação superficial (emissores passivados) e no caso de emissores com elevada velocidade superficial de recombinação, para quaisquer espessuras de emissores. Por outro lado, a aproximação quase-transparente, permite descrever os emissores com elevada ou reduzida velocidade de recombinação, considerando quaisquer valores de espessuras. Estas aproximações, por considerarem termos de primeira ou segunda ordem de séries infinitas, não permitem a obtenção de resultados tão precisos quanto os obtidos com o modelo de F. Bisschop et. al.²⁰, que se comenta a seguir.

Assim sendo, os modelos teóricos desenvolvidos por J. Park et. al.¹⁸, para o emissor no escuro, e por F. Bisschop et. al.²⁰, posteriormente corrigido por A. Cuevas et. al.³⁶, para o emissor sob iluminação ainda são os mais completos até hoje apresentados para condições de baixa injeção.

Considerando que a compreensão destes modelos é de suma importância para que seja possível a otimização dos parâmetros envolvidos na fabricação de emissores de células solares, estes serão descritos detalhadamente neste capítulo.

Utilizando o mesmo modelo teórico desenvolvido para o emissor frontal, também é possível simular o comportamento da base, desde que sejam considerados constantes, o perfil de dopantes, a mobilidade e o tempo de vida dos portadores minoritários.

O comportamento da região do emissor p^+ foi simulado admitindo um perfil uniforme e utilizando as expressões tradicionais para a obtenção da densidade de corrente de saturação.

Ainda neste capítulo, estão relacionados os parâmetros das regiões do emissor n^+ , base p e emissor posterior p^+ , bem como todas as expressões envolvidas nas otimizações teóricas realizadas. As expressões e parâmetros internos atuais para as regiões n^+ , são mostrados e comparados com os resultados obtidos através das expressões antigas, destacando a importância da utilização dos parâmetros atualizados.

2.2 Modelo teórico de emissores alta e moderadamente dopados

Um semiconductor com concentrações superiores a $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, pode ser considerado como moderadamente dopado. Assim sendo, a interação entre as impurezas (átomos dopantes) não pode ser desprezada, como no caso de regiões pouco dopadas, resultando assim, em fenômenos como, o estreitamento de bandas, ΔE_g , o aparecimento de caudas nas bandas de condução e valência, alterações nos valores da mobilidade, μ_p , e no tempo de vida, τ_p , ou ainda a degeneração do nível de Fermi³⁷.

O estreitamento de banda, o tempo de vida e o coeficiente de difusão de portadores minoritários, D_p , são parâmetros dependentes da posição. Historicamente, têm existido diversas discrepâncias entre os valores assumidos para estes parâmetros físicos^{14,38,39}. Entretanto, recentemente houve uma mudança nas expressões que descrevem estes parâmetros²¹, (com uma certa concordância enquanto aos valores obtidos).

As equações de continuidade e densidade de corrente, bem como as consequências imediatas dos fenômenos que ocorrem com o aumento da concentração de dopantes, são mostradas a seguir.

2.2.1 Equações básicas

As equações de continuidade e a da densidade de corrente de portadores minoritários para a região n^+ sob a condição de equilíbrio são:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \frac{p - p_o}{\tau_p} - \frac{1}{q} \frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.2.1)$$

$$J = q\mu_p pE - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.2.2)$$

onde, p é a concentração de portadores minoritários, G , a taxa de geração de portadores, p_o , a densidade de portadores minoritários no equilíbrio, τ_p , o tempo de vida dos portadores minoritários, J , a densidade de corrente de portadores minoritários, q , a carga do elétron, μ_p , a mobilidade de portadores minoritários, E , o campo elétrico produzido pelo gradiente de concentração de portadores, e D_p , o coeficiente de difusão de portadores minoritários.

A solução para as equações diferenciais (2.2.1) e (2.2.2) pode ser observada na expressão:

$$p(x) = p_o(x) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (2.2.3)$$

onde, $p(x)$ é a concentração de portadores minoritários em uma posição (x), $p_o(x)$, a concentração de portadores minoritários em equilíbrio, k , a constante de Boltzmann, T , a temperatura absoluta em Kelvin (K), e V , a tensão da junção base-emissor.

Em regime estacionário, a variação da concentração de portadores minoritários com o tempo é nula, $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, assim as equações de transporte podem ser reescritas como:

$$\frac{dJ}{dx} = qG - q \frac{(p(x) - p_o(x))}{\tau_p} \quad (2.2.4)$$

$$J = -qD_p p_o(x) \frac{d\left(\frac{p(x) - p_o(x)}{p_o(x)}\right)}{dx} \quad (2.2.5)$$

Definindo um fator de normalização para a concentração de portadores minoritários, M_m , visando a unificação com a notação utilizada nas aproximações transparentes e quase-transparentes, tem-se:

$$M_m = \frac{(p - p_o)}{p_o} \quad (2.2.6)$$

Foram consideradas duas condições de contorno. A primeira descreve o comportamento da concentração de portadores minoritários na interface base-emissor, ($x=0$):

$$x = 0 \longrightarrow M_m(0) = \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \quad (2.2.7)$$

Reescrevendo a equação (2.2.7) de acordo com a notação introduzida:

$$x = 0 \longrightarrow p(0) = p_o(0) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (2.2.8)$$

A segunda, define a densidade de corrente na superfície do emissor ($x=W_E$), como:

$$x = W_E \longrightarrow J(W_E) = qS_p \left(p(W_E) - p_o(W_E) \right) \quad (2.2.9)$$

sendo, W_E a largura do emissor e S_p a velocidade de recombinação de superfície.

Considerando os efeitos de estreitamento de banda e degeneração do nível de Fermi, obtém-se a concentração de portadores intrínsecos da região altamente dopada, n_{ie} :

$$n_{ie}^2(x) = n_{io}^2 \left(\frac{\Delta E_g(x)}{kT} \right) \frac{F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C(x)}{kT} \right)}{\exp \left(\frac{E_F - E_C(x)}{kT} \right)} \quad (2.2.10)$$

onde, ΔE_g é o estreitamento de banda, $F_{1/2}[x]$, a integral de Fermi-Dirac, E_F , o nível de Fermi, e E_C , o nível inferior da banda de condução.

Historicamente vários modelos foram desenvolvidos na tentativa de simular os fenômenos que causam o estreitamento de banda^{14,15,16,17}. Em um semiconductor altamente dopado os átomos estão distribuídos de forma aleatória na rede cristalina. Dada a existência de uma maior proximidade destes átomos, as funções de onda dos elétrons que circundam os centros de impurezas acabam sobrepondo-se; gerando níveis de energia permitidos na zona proibida do semiconductor, e por decorrência produzem o efeito de estreitamento de bandas³⁷.

Por comodidade na notação, alguns autores incluem a degenerescência do nível de Fermi na definição de um estreitamento de banda aparente, $\Delta E_g^{ap}(x)$, enquanto que outros o fazem através da definição de uma densidade de dopantes efetiva, $N_{def}(x)$ ³⁹.

Assim, a densidade de dopantes efetiva é definida como:

$$N_{def}(x) = \frac{n_{io}^2}{n_{ie}^2} N_d(x) \quad (2.2.11)$$

onde, n_{io} é a concentração de portadores intrínseca, n_{ie} , a concentração de portadores intrínseca, referente à região com dopagem elevada, e N_d , a concentração de dopantes.

As expressões utilizadas para o estreitamento de banda aparente, $\Delta E_g^{ap}(x)$, podem ser encontradas nos conjuntos de expressões e parâmetros fundamentais, antigos e atualizados nas tabelas 2.5.1 e 2.5.2, respectivamente.

Vale a pena ressaltar, que a condição de validade para a expressão atualizada ocorre quando a densidade de dopantes efetiva, N_{def} é maior que $1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Quando esta densidade for inferior a este valor, o efeito de estreitamento de banda pode ser desconsiderado ($\Delta E_g^{\text{ap}} \cong 0$).

No caso de elevada concentração de dopantes, a concentração de portadores minoritários se altera para:

$$p_o(x) = \frac{n_{\text{io}}^2}{N_{\text{def}}} \quad (2.2.12)$$

onde, N_{def} vem definido pela expressão (2.2.11).

A concentração de portadores minoritários no equilíbrio, segundo a notação de estreitamento de banda aparente pode ser escrita como:

$$p_o(x) = \frac{n_{\text{io}}^2}{N_d(x)} \exp\left(\frac{\Delta E_g^{\text{ap}}(x)}{kT}\right) \quad (2.2.13)$$

Igualando (2.2.12) a (2.2.13), obtém-se uma relação entre $N_{\text{def}}(x)$ e $\Delta E_g^{\text{ap}}(x)$. Esta relação facilita a obtenção da concentração de dopagem efetiva $N_{\text{def}}(x)$, através de uma expressão empírica que determina a variação do estreitamento de banda aparente com a profundidade do emissor (vide item 2.5).

$$N_{\text{def}}(x) = N_d(x) \exp\left(-\frac{\Delta E_g^{\text{ap}}(x)}{kT}\right) \quad (2.2.14)$$

Com o objetivo de analisar o efeito do estreitamento de banda sobre o comportamento do perfil de dopagem, foi escolhido um caso com uma concentração superficial de dopantes de $N_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e espessura de 1,2

μm . A figura 2.1 mostra uma comparação entre o comportamento do perfil de dopagem $N_d(x)$ e o perfil de dopagem efetivo $N_{\text{def}}(x)$.

Pode-se observar que, nas condições do caso analisado, para concentrações inferiores a $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (neste caso, para profundidades maiores que $\approx 0,84 \mu\text{m}$), estes perfis passam a ser coincidentes, indicando uma atenuação dos efeitos causados pela dopagem elevada.

Fig. 2.1: Comparação entre o perfil de dopagem, $N_d(x)$ e o perfil de dopagem efetivo, $N_{\text{def}}(x)$, em função da profundidade do emissor, utilizando as expressões antigas e as atualizadas para o estreitamento de banda.

A existência de um gradiente de concentração de dopagem, como o observado na figura 2.1, resulta em um campo elétrico, que pode ser descrito utilizando o conceito de dopagem efetivo, através da seguinte expressão:

$$E = - \frac{kT}{q} \frac{d(\ln(N_{\text{def}}(x)))}{dx} \quad (2.2.15)$$

2.2.2 Modelamento de emissor no escuro - Modelo de J. Park et. al.

A fim de simplificar a notação, define-se a concentração de portadores minoritários normalizada, e a densidade de corrente normalizada como sendo:

$$p'(x) = \frac{p(x) - p_o(x)}{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1} = \frac{p(x) - p_o(x)}{Mm(0)} \quad (2.2.16)$$

$$J'(x) = \frac{J(x)}{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1} = \frac{J(x)}{Mm(0)} \quad (2.2.17)$$

onde, Mm é dado pela equação (2.2.6) e V , a tensão da junção base-emissor.

Um emissor está no escuro quando a geração de portadores, $G(x)$ for nula. Utilizando a notação introduzida em (2.2.16) e (2.2.17), e integrando a equação (2.2.4) pode-se obter a densidade de corrente normalizada ($J'(x)$).

$$J'(x) = J'(0) - q \int_0^x \frac{p'(x')}{\tau_p(x')} dx' \quad (2.2.18)$$

onde, $p'(x')$ é a concentração de portadores minoritários normalizada e $\tau_p(x')$, o tempo de vida de portadores minoritários.

Integrando a equação (2.2.5) obtém-se a concentração de portadores minoritários normalizada ($p'(x)$):

$$p'(x) = p_o(x) \left(1 - \frac{1}{q} \int_0^x \frac{J'(x_1)}{D_p(x_1)p_o(x_1)} dx_1 \right) \quad (2.2.19)$$

onde, $J'(x)$ é definida pela equação (2.2.18).

Substituindo (2.2.19) em (2.2.18), sucessivamente, obtém-se uma solução analítica para a concentração de portadores minoritários normalizada em função de coeficientes resultantes de integrais múltiplas ($A(x)$ e $B(x)$):

$$p'(x) = p_o(x) \left(1 - \frac{J'(0)}{q} \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(x) + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i}(x) \right) \quad (2.2.20)$$

onde, estes coeficientes são séries infinitas descritas por:

$$A_{2i-1}(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{D_p(x_1)p_o(x_1)} \int_0^{x_1} dx_2 \frac{p_o(x_2)}{\tau_p(x_2)} \dots \int_0^{x_{2i-3}} dx_{2i-2} \frac{p_o(x_{2i-2})}{\tau_p(x_{2i-2})} \int_0^{x_{2i-2}} \frac{dx_{2i-1}}{D_p(x_{2i-1})p_o(x_{2i-1})} \quad (2.2.21)$$

$$B_{2i}(x) = \int_0^x dx_1 \frac{1}{D_p(x_1)p_o(x_1)} \int_0^{x_1} dx_2 \frac{p_o(x_2)}{\tau_p(x_2)} \dots \int_0^{x_{2i-2}} \frac{dx_{2i-1}}{D_p(x_{2i-1})p_o(x_{2i-1})} \int_0^{x_{2i-1}} dx_{2i} \frac{p_o(x_{2i})}{\tau_p(x_{2i})} \quad (2.2.22)$$

A densidade de corrente resultante no emissor, $J'(0)$ obtém-se calculando a equação (2.2.18) no ponto ($x=W_E$), (sendo W_E a largura do emissor). Neste caso, $J'(0)$ é igual à densidade de corrente de saturação normalizada do emissor, J'_{oe} , uma vez que foi considerado um emissor no escuro.

$$J'(0) = J'(W_E) + q \int_0^{W_E} \frac{p'(x)}{\tau_p(x)} dx \quad (2.2.23)$$

Esta densidade de corrente, $J'(0)$, pode ser dividida em dois termos: a densidade de corrente de recombinação na superfície do emissor, J_{sp} , e a densidade de recombinação no volume do emissor, J_{vol} .

A solução analítica da densidade de corrente de recombinação de superfície normalizada pode ser facilmente obtida, mediante a substituição da equação (2.2.20) na equação (2.2.9).

$$J_{sp} = J'(W_E) = qS_p p_o(W_E) \left(1 - \frac{J'(0)}{q} \sum_{i=0}^{\infty} A_{2i-1}(W_E) + \sum_{i=0}^{\infty} B_{2i}(W_E) \right) \quad (2.2.24)$$

A densidade de corrente de recombinação normalizada no volume do emissor, J_{vol} pode ser definida como:

$$J_{vol}(x) = q \int_0^{W_E} \frac{p'(x)}{\tau_p(x)} dx \quad (2.2.25)$$

onde, $p'(x)$ é a concentração de portadores minoritários normalizada e $\tau_p(x)$, o tempo de vida dos portadores minoritários da região n^+ .

Substituindo (2.2.20) em (2.2.25) obtém-se a solução analítica para J'_{vol} :

$$J_{vol}(x) = q \int_0^{W_E} \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \left(1 - \frac{J'(0)}{q} \sum_{i=0}^{\infty} A_{2i-1}(W_E) + \sum_{i=0}^{\infty} B_{2i}(W_E) \right) dx \quad (2.2.26)$$

onde, W_E é a espessura do emissor e $J'(0)$, a densidade de corrente de saturação do emissor.

Substituindo (2.2.24) e (2.2.26) em (2.2.23) obtém-se a descrição da densidade de corrente de recombinação normalizada do emissor (J'_{oe} ou $J'(0)$) em função dos coeficientes analíticos:

$$J'(0) = q \frac{\int_0^{W_E} \frac{p_0(x)}{\tau_p(x)} \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i} \right) dx + S_p p_0(W_E) \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i}(W_E) \right)}{1 + \int_0^{W_E} \frac{p_0(x)}{\tau_p(x)} \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(x) \right) dx + S_p p_0(W_E) \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(W_E)} \quad (2.2.27)$$

onde, q é a carga do elétron, p_0 , a concentração de portadores minoritários no equilíbrio, τ_p , o tempo de vida dos portadores minoritários e S_p , a velocidade de recombinação superficial dos portadores minoritários.

2.2.3 Modelamento de emissores sob iluminação

Com o objetivo de simular o comportamento de emissores, elevada ou moderadamente dopados, vários modelos foram desenvolvidos^{15,16,17,19,20}. Bisschop et. al.²⁰ desenvolveram uma expressão geral para o emissor iluminado. O modelo é análogo ao desenvolvido por J. Park et al.¹⁸, considerando um termo adicional, devido à geração de portadores, $G(x)$.

Deste modo, a concentração de portadores minoritários normalizada, expressa pela equação (2.2.19), ou pela (2.2.28), considerando como variável de integração x' :

$$p'(x) = p_0(x) \left(1 - \frac{1}{q} \int_0^x \frac{J'(x')}{D_p(x') p_0(x')} dx' \right) \quad (2.2.28)$$

A densidade de corrente dos portadores minoritários normalizada possui um termo adicional devido à densidade de corrente gerada normalizada:

$$J'(x) = J'(0) - q \int_0^x \frac{p'(x')}{\tau_p(x')} dx' + q \int_0^x G'(x') dx' \quad (2.2.29)$$

onde, $G'(x)$ é a taxa de geração dos portadores normalizada definida por:

$$G'(x) = \frac{G(x)}{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1} \quad (2.2.30)$$

sendo, $G(x)$ a taxa de geração de portadores, V , a tensão na junção, k , a constante de Boltzmann e T , a temperatura absoluta em Kelvin.

Após várias iterações a equação (2.2.28) pode ser reescrita em função de coeficientes com solução analítica:

$$p'(x) = p_o(x) \left(1 - \frac{J'(0)}{q} \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(x) + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i}(x) - \sum_{i=1}^{\infty} C_{2i}(x) \right) \quad (2.2.31)$$

onde, os coeficientes $A(x)$ e $B(x)$ estão definidos nas expressões (2.2.21) e (2.2.22) respectivamente, e o coeficiente $C(x)$ vem definido por:

$$C'_{2i}(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{D_p(x_1)p_o(x_1)} \int_0^{x_1} dx_2 \frac{p_o(x_2)}{\tau_p(x_2)} \dots \int_0^{x_{2i-2}} \frac{dx_{2i-1}}{D_p(x_{2i-1})p_o(x_{2i-1})} \int_0^{x_{2i-1}} dx_{2i} G'(x_{2i}) \quad (2.2.32)$$

Substituindo $p'(x)$ na equação (2.2.29) obtém-se a densidade de corrente normalizada total no emissor, $J'(0)$, que está composta pela soma da densidade de corrente de saturação normalizada, J'_{oe} e da densidade de corrente normalizada do emissor sob iluminação, J'_{il} .

$$J'(0) = J'_{oe}(0) + J'_{il}(0) \quad (2.2.33)$$

Cada componente da expressão (2.2.33) pode ser escrita em função dos coeficientes $A(x)$, $B(x)$ e $C(x)$, como pode ser observado a seguir:

$$\begin{aligned}
J'(0) = & \frac{q \int_0^{W_E} \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i} \right) dx + S_p p_o(W_E) \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} B_{2i}(W_E) \right)}{1 + \int_0^{W_E} \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_{2i}(x) \right) dx + S_p p_o(W_E) \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(W_E)} \\
& - \frac{q \int_0^{W_E} G'(x) dx + S_p p_o(W_E) \sum_{i=1}^{\infty} C'_{2i}(W_E) + \int_0^{W_E} \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \sum_{i=1}^{\infty} C'_{2i}(x) dx}{1 + \int_0^{W_E} \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \left(\sum_{i=1}^{\infty} A_{2i}(x) \right) dx + S_p p_o(W_E) \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i-1}(W_E)}
\end{aligned} \tag{2.2.34}$$

Sendo, a densidade de corrente gerada normalizada, no emissor, dada pela expressão:

$$J'_{ger} = q \int_0^{W_E} G'(x) dx \tag{2.2.35}$$

Uma vez que a densidade de corrente coletada, J'_{il} é muito maior que a densidade de corrente de recombinação, J'_{oe} , este último termo pode ser desprezado no cálculo da eficiência de coleção do emissor, η_E .

Assim, a eficiência de coleção interna do emissor na condição de curto-circuito pode ser definida como sendo:

$$\begin{aligned}
\eta_E = & \frac{J'_{il}(0)}{J'_{ger}} = \\
= & \frac{1 + \frac{1}{\int_0^{W_E} dx G(x)} \left(S_p p_o(W_E) \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i}(W_E) + \int_0^{W_E} dx \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i}(x) \right)}{1 + \int_0^{W_E} dx \frac{p_o(x)}{\tau_p(x)} \sum_{i=0}^{\infty} A_{(2i-1)}(x) + S_p p_o(x) \sum_{i=0}^{\infty} A_{(2i-1)}(W_E)}
\end{aligned} \tag{2.2.36}$$

Valores superestimados de $J'(0)$ são obtidos quando se trunca a série em $J'(x)=J'(0)$ (número de par de iterações), pois estará sendo desprezada a recombinação que ocorre entre $x=0$ e a posição em que $J'(x)$ está sendo avaliado. Por outro lado, quando o número de iterações for ímpar e a série for truncada em $p'(x)=p_o(0)$, o valor de $J'(0)$ estará sendo subestimado, pois a concentração de lacuna na posição avaliada, estará sendo considerada igual à concentração no equilíbrio.

Utilizando o método Simpson de integração, foi desenvolvido um programa para calcular as integrais múltiplas presentes nas soluções das equações de transporte. Embora neste trabalho não tenham sido consideradas as recentes correções realizadas ao modelo de F. Bisschop et. al.²⁰, por A. Cuevas^{36,40}, a precisão dos cálculos foi assegurada considerando uma aproximação de 5ª ordem. Supondo um caso de emissor duplamente difundido, com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, sob a região passivada e $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, sob a região metalizada, com espessuras similares, $W_E=2 \mu\text{m}$, foi assegurada uma precisão de 0,03% nos resultados assim obtidos.

2.3 Modelamento da região de base

A generalidade do modelo descrito anteriormente é ampla, podendo ser também utilizado na simulação de regiões moderada ou altamente dopadas (emissores n^+ e p^+) e regiões de base (normalmente pouco ou moderadamente dopadas). O modelo permite simular inclusive regiões de base trabalhando em alta injeção (base pouco dopadas, ou quando estão sob concentração luminosa elevada), conforme recentemente estudado por A. Cuevas et. al.⁴¹.

Considerando os parâmetros internos da região p (mobilidade, tempo de vida de portadores minoritários e concentração de dopantes) como independentes da posição; a base p será bem simulada utilizando as mesmas expressões analíticas desenvolvidas para o emissor, desde que a ordem e o número de iterações utilizados no método de integração numérica sejam maiores.

Verificou-se que 15ª ordem e um número de iterações igual a 15 seriam suficientes para garantir boa precisão, uma vez que neste caso, o intervalo de integração é consideravelmente maior (espessuras de base da ordem de 250 μm), que o utilizado no caso dos emissores frontais (onde as espessuras dos não ultrapassavam 5 μm). As expressões e os parâmetros utilizados para analisar a região de base são mostrados no item 2.5.

No caso de que seja utilizada uma junção homopolar (como no caso em estudo neste trabalho), a velocidade de recombinação na superfície posterior da região de base vê-se reduzida e pode ser estimada, utilizando o conceito de velocidade de recombinação efetiva, S_{ef} , através da expressão:

$$S_{\text{ef}} = \frac{n_{p^+}}{n_p} \frac{D_n}{L} \left(\frac{\frac{S_n L}{D_n} + \tanh\left(\frac{W_{p^+}}{L}\right)}{1 + \frac{S_n L}{D_n} \tanh\left(\frac{W_{p^+}}{L}\right)} \right) \quad (2.3.1)$$

onde, n_{p^+} é a concentração de portadores minoritários da região p^+ , L , o comprimento de difusão da região p^+ , D_n , o coeficiente de difusão da região p^+ , W_{p^+} , a espessura da região p^+ , S_n , a velocidade de recombinação da superfície posterior e n_p , a concentração de portadores minoritários na região da base.

2.4 Modelo do emissor posterior p^+

Considerando um perfil abrupto, ou seja, N_A constante com a variação da posição, e admitindo que a densidade de corrente coletada na região p^+ é praticamente nula (podendo ser desprezada), a densidade de corrente de recombinação do emissor posterior (p^+)⁴², pode ser calculada utilizando expressão:

$$J_{op^+} = \frac{qD_n n_i^2}{N_{Aef} L} \left(\frac{\frac{S_n L}{D_n} \tanh\left(\frac{W_{p^+}}{L}\right)}{1 + \left(\frac{S_n L}{D_n}\right) \tanh\left(\frac{W_{p^+}}{L}\right)} \right) \quad (2.4.1)$$

onde, q é a carga do elétron, D_n , o coeficiente de difusão de portadores minoritários da região p^+ , n_i a concentração intrínseca de portadores minoritários, N_{Aef} , o nível de dopagem efetivo (expressão análoga a 2.2.14), L , o comprimento de difusão de portadores minoritários, S_n , a velocidade de recombinação da superfície posterior e W_{p^+} , a largura do emissor posterior p^+ .

2.5 Parâmetros e expressões utilizados no modelamento teórico

Os parâmetros e as expressões utilizados nas otimizações serão mostrados na seguinte ordem: emissores (n^+ e p^+) e base. Também serão discutidas, as considerações realizadas para os cálculos das densidades de corrente de curto-circuito, J_{sc} , das tensões de circuito aberto, V_{oc} , e eficiências das células solares, η , utilizando o modelamento teórico.

2.5.1 A função geração

A função geração para cada comprimento de onda, definida pela lei de Lambert-Beer⁴³, é dada por:

$$G(x, \lambda) = \alpha(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \frac{dE}{d\lambda} \Delta\lambda \exp(-\alpha(\lambda)W)(1-R(\lambda)) \quad (2.5.1)$$

onde, λ é o comprimento de onda, $\alpha(\lambda)^{44}$, o coeficiente de absorção relativo a cada comprimento de onda do espectro de luz incidente, $\frac{dE}{d\lambda}\Delta\lambda$, a irradiância espectral (ver no apêndice I), h , a constante de Planck; c , a velocidade da luz, W , a espessura; igual a $(W_E - x)$, quando estiver sendo descrita uma posição (x) na região do emissor, e igual a $(W_E + x)$ quando a posição (x) descrever a região da base.

Para a realização da otimização teórica, não foi considerada a refletividade na superfície do emissor, e, portanto, os coeficientes de refletividade $R(\lambda)$ são nulos. Contudo, o programa desenvolvido neste trabalho, permite simulações teóricas com qualquer tipo de superfície.

2.5.2 Regiões com perfis variáveis e moderadamente dopados (emissores n^+ e p^+)

Como comentado anteriormente, as regiões dos emissores apresentam a mobilidade, o tempo de vida dos portadores minoritários e o estreitamento de banda aparente, variáveis com a posição.

Devido às modificações nos parâmetros físicos internos, mostra-se uma comparação entre os parâmetros anteriores e os atualizados, para o caso do emissor n^+ . A necessidade de comparação entre os resultados obtidos por ambos conjuntos de expressões é evidente, uma vez que as otimizações teóricas realizadas anteriormente não consideravam o novo conjunto de parâmetros. Assim sendo, uma avaliação da relevância das alterações das expressões nestas otimizações tornou-se inevitável.

Também são apresentadas as expressões atualizadas para a região p^+ , considerando as modificações para o estreitamento de banda e o tempo de vida dos portadores minoritários. Dada a pouca importância desta região no estudo de células solares com emissores frontais otimizados, no caso de iluminação frontal, objetivo primário deste trabalho, não foram realizadas as comparações entre as anteriores e as recentes expressões e parâmetros internos da região posterior.

2.5.2.1 Emissor frontal (n^+)

Foram considerados emissores com perfil gaussiano, com parâmetros internos (mobilidade de portadores, tempo de vida de portadores minoritários e estreitamento de banda aparente), como comentado anteriormente, dependentes da profundidade. As anteriores e as atuais expressões, utilizadas nos cálculos teóricos, são apresentadas neste item. Realiza-se também uma comparação entre os parâmetros elétricos de saída (J_{oe} , V_{oc} e η), obtidos utilizando ambos os conjuntos de expressões.

As tabelas 2.5.1 e 2.5.2 mostram as expressões antigas, assim como as expressões atualizadas, utilizadas na simulação da região n^+ , obtidas para uma temperatura de 300 K.

Tabela 2.5.1: Conjuntos de expressões e parâmetros fundamentais antigos, referentes à região (n^+)¹¹.

$$\begin{aligned}
 n_i^2(300K) &= 2,12 \times 10^{20} \quad (\text{cm}^{-6}) \\
 \tau_p^{-1}(x) &= 7,8 \times 10^{-13} N_d(x) + 1,8 \times 10^{-31} N_d^2(x) \quad (\text{s}^{-1}) \\
 \mu_p(x) &= \frac{370}{1 + \left(\frac{N_d(x)}{8 \times 10^{17}} \right)^{1,25}} + 130 \quad (\text{cm}^2 / \text{V.s}) \\
 \Delta E_g^{ap} &= 0 \quad (\text{eV}) \quad \text{quando } N_d < 7 \times 10^{17} \quad (\text{cm}^{-3}) \\
 \Delta E_g^{ap} &= 18,7 \times 10^{-3} \ln \left(\frac{N_d(x)}{7 \times 10^{17}} \right) \quad \text{quando } N_d > 7 \times 10^{17} \quad (\text{cm}^{-3}) \\
 S_p &= 5 \times 10^6 \quad (\text{cm} / \text{s}) \quad \text{superfície metalizada} \\
 S_p &= 1 \times 10^3 \quad (\text{cm} / \text{s}) \quad \text{superfície passivada}
 \end{aligned}$$

Tabela 2.5.2: Conjunto de expressões e parâmetros fundamentais atualizados, referentes à região (n^+)²¹.

$$\begin{aligned}
 n_i^2(300K) &= 1 \times 10^{20} \quad (\text{cm}^{-6}) \\
 \tau_p^{-1}(x) &= 50 + 2 \times 10^{-13} N_d(x) + 2,2 \times 10^{-31} N_d^2(x) \quad (\text{s}^{-1}) \\
 \mu_p(x) &= \frac{315}{1 + \left(\frac{N_d(x)}{1 \times 10^{17}} \right)^{0,9}} + 155 \quad (\text{cm}^2 / \text{V.s}) \\
 \Delta E_g^{\text{ap}} &= 0 \quad (\text{eV}) \quad \text{quando } N_d < 1,4 \times 10^{17} \quad (\text{cm}^{-3}) \\
 \Delta E_g^{\text{ap}} &= 14 \times 10^{-3} \ln \left(\frac{N_d(x)}{1,4 \times 10^{17}} \right) \quad \text{quando } N_d > 1,4 \times 10^{17} \quad (\text{cm}^{-3}) \\
 S_p &= 3 \times 10^6 \quad (\text{cm} / \text{s}) \quad \text{superfície metalizada} \\
 S_p &= 10^{-16} \times N_s \quad (\text{cm} / \text{s}), \quad (p / N_d > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}), \quad \text{superfície passivada}
 \end{aligned}$$

Utilizando as expressões e parâmetros apresentados nas tabelas 2.5.1 e 2.5.2, foram realizadas comparações teóricas entre os comportamentos dos parâmetros internos obtidos por ambos conjuntos de expressões em função da profundidade do emissor.

A figura 2.5.1 mostra uma comparação entre os máximos valores de estreitamento de banda aparente, $\Delta E_g^{\text{ap}}(x)$ obtidos, em emissores com diferentes concentrações de dopantes superficiais, N_s , através das expressões e parâmetros mostrados.

Pode-se observar nesta figura que os valores obtidos com as expressões antigas, estavam subestimados para concentrações de impurezas no emissor menores que $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (região de interesse no estudo dos emissores), e superestimados para concentrações maiores.

Fig. 2.5.1: Comparação entre os estreitamentos de banda aparentes, $\Delta E_g^{ap}(x)$ obtidos através dos parâmetros antigos e atualizados^{11,21}, respectivamente, em função da concentração superficial de dopantes N_s .

As figuras 2.5.2 e 2.5.3 apresentam as mobilidades e os tempos de vida respectivamente. Estas figuras comparam os resultados obtidos utilizando as expressões antigas a as atuais^{11,21}, respectivamente.

A figura 2.5.2 mostra que os valores de mobilidade, μ_p estavam sendo superestimados (com as expressões antigas), na medida em que o perfil de dopagem diminui seu valor. Entretanto, na zona próxima à superfície, μ_p estava sendo subestimado (zona em que o perfil de dopagem é elevado).

Na figura 2.5.3 pode ser observado que o tempo de vida de portadores minoritários com as expressões antigas estava sendo subestimado¹¹. Com as observações realizadas surge a pergunta: é realmente importante a utilização de novos parâmetros e expressões na otimização dos emissores?

Fig. 2.5.2: Comparação entre as mobilidades de portadores minoritários, μ_p , obtidas através das expressões antigas e atualizadas^{11,21}, em função da espessura do emissor, W_E .

Fig. 2.5.3: Comparação entre os tempos de vida de portadores minoritários, τ_p , em função da espessura do emissor, W_E , obtidos através das expressões antigas e atualizadas^{11,21}.

Considerando um emissor com concentração superficial de dopantes $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e espessura $W_E=1,2 \text{ }\mu\text{m}$, foram calculadas teoricamente a densidade de corrente de saturação do emissor, J'_{oe} , a tensão de circuito aberto, V_{oc} , e a eficiência de uma célula solar, η , utilizando para isso os conjuntos de parâmetros e expressões antigos e atuais, com uma base de resistividade $1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ e comprimento de difusão $L_b=1350 \text{ }\mu\text{m}$, mantendo os parâmetros do emissor posterior como os apresentados na tabela 2.5.4.

O resultado desta comparação pode ser observado na tabela 2.5.3, que mostra que o conjunto de novos parâmetros proporcionou uma diminuição na densidade de corrente de recombinação total do emissor, e produziu um significativo aumento da tensão de circuito aberto ($\approx 15\text{mV}$), assim como sobre a eficiência da célula solar ($\approx 0,6\%$), evidenciando a necessidade do trabalho de otimização realizado nesta Dissertação.

Tabela 2.5.3: Resultados dos parâmetros (J'_{oe} , V_{oc} e η). Comparação entre parâmetros internos, antigos e atualizados da região (n^+), mantendo fixas as características da base, $\rho_b=1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ e $L_b=1350 \text{ }\mu\text{m}$. Para o emissor p^+ , foram utilizados os parâmetros da tabela 2.5.4.

Conjunto de parâmetros	N_s (cm^{-3})	W_E (μm)	J'_{oe} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	η (%)
Atualiz. ²¹	1×10^{19}	1,2	$6,21 \times 10^{-11}$	686,05	21,60
Antigos ¹³	1×10^{19}	1,2	$9,04 \times 10^{-11}$	671,08	21,05

Para a realização da comparação teórico-experimental das células processadas, foi implementado o cálculo da resistência de folha do emissor, $R_{\square}$, utilizando o modelo teórico, com o intuito de comparar os resultados com as simulações do programa T-SUPREM4, e com os resultados experimentais.

$$R_{\square} = \frac{1}{\int_0^{W_E} q\mu_{maj} N_d(x) dx} \quad (2.5.2)$$

onde, q é a carga do elétron, μ_{maj} , a mobilidade de portadores majoritários no emissor e $N_d(x)$, o perfil de dopantes utilizado, no caso, perfil gaussiano.

Para o caso dos emissores de tipo n, foram utilizadas as seguintes relações entre as mobilidades: quando a concentração de dopantes é maior que $1 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, foi assumido que a mobilidade dos portadores minoritários (μ_{min}) é cerca de 2,2 vezes a mobilidade dos portadores majoritários (μ_{maj}), de acordo com Swirhun et. al.⁴⁵. Para concentrações inferiores, foi assumido que $\mu_{min} = \mu_{maj}^{11}$.

2.5.2.2 Emissor p^+

No trabalho de simulação teórica realizado escolheu-se um emissor p^+ , dopado com boro e com cerca de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura⁴⁶. Um emissor com estas características pode contribuir com uma reduzida velocidade de recombinação superficial. Nas otimizações teóricas foi utilizada uma velocidade de recombinação na superfície posterior de $S_n = 200 \text{ cm/s}$, superior à obtida através da tecnologia tipo PERL, ($S_n = 100 \text{ cm/s}$)⁴⁷, células estas que possuem um emissor posterior realizado na forma de pontos, com a superfície passivada.

Tabela 2.5.4: Expressões e parâmetros internos utilizados na simulação da região (p^+).

$(T = 295 \text{ K})$ $\tau_n^{-1} = 0,95 \times 10^{-31} N_A^2(x) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $\mu_n = \frac{1180}{\left(1 + \frac{N_A(x)}{8 \times 10^{16}}\right)^{0,9}} + 232 \text{ (cm}^2 / \text{V.s)}$ $\Delta E_g^{ap} = 17,8 \times 10^{-3} \ln\left(\frac{N_A(x)}{2,3 \times 10^{17}}\right) \text{ (eV)}$ $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ $S_n = 200 \text{ (cm / s)}$ $W_{p^+} = 0,3 \text{ (}\mu\text{m)}$

2.5.3 Parâmetros envolvidos na otimização teórica da região de base.

Neste item são apresentados os parâmetros e expressões utilizadas no modelo teórico da região de base, (comprimento de difusão, mobilidade e tempo de vida de portadores minoritários).

Na otimização dos emissores (realizada no capítulo 3), foi considerada uma base de resistividade, $\rho_b=1 \Omega.cm$, com uma espessura de célula de $290 \mu m$ e um comprimento de difusão ótimo, $L_b=1350 \mu m$ ⁴⁸.

Entretanto, na comparação entre células com emissores otimizados e bases com diferentes resistividades, foram utilizados os comprimentos de difusão de base correspondentes aos obtidos por J. Knoblock et. al.⁴⁹.

Na tabela 2.5.5 estão relacionadas as resistividades de base com as correspondentes concentrações de dopantes, e os respectivos comprimentos de difusão.

Tabela 2.5.5: Resistividades, concentração de dopantes e comprimento de difusão utilizados na otimização teórica da região de base.

Resistividade ($\Omega.cm$)	Nível de Dopagem N_b (cm^{-3})	L_b (μm)
0,15	$1,30 \times 10^{17}$	175
0,2	$8,84 \times 10^{16}$	225
0,5	$2,96 \times 10^{16}$	400
1	$1,39 \times 10^{16}$	560
2	$6,74 \times 10^{15}$	725
5	$2,64 \times 10^{15}$	890
10	$1,31 \times 10^{15}$	970
20	$6,52 \times 10^{14}$	990

As mobilidades de portadores minoritários na base, μ_b foram calculadas a partir das expressões obtidas por W. R. Thurber et. al.⁵⁰, que vem sendo amplamente utilizadas em trabalhos posteriores^{51,52}.

O tempo de vida dos portadores minoritários depende basicamente da concentração de dopantes e do nível de impurezas⁵³.

Com os comprimentos de difusão dos portadores minoritários, obtém-se os tempos de vida dos portadores através da expressão:

$$\tau_b = \frac{L_b^2}{\mu_b \frac{kT}{q}} \quad (2.5.3)$$

onde, L_b é o comprimento de difusão da base, μ_b , a mobilidade de portadores minoritários da base e kT/q , o potencial térmico.

2.5.4 Cálculo dos parâmetros elétricos de saída das células solares: densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência (η)

Considerando uma estrutura completa n^+pp^+ foram calculados os parâmetros elétricos (densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , tensão de circuito aberto, V_{oc} e rendimento, η), de células solares com emissores de diferentes concentrações superficiais de dopantes e espessuras de emissor.

A densidade de corrente de recombinação total na base, J_{ob} , é formada pelas densidades de correntes de recombinação normalizadas, na base e no emissor p^+ (J_{op}^+).

A densidade de corrente de recombinação total da célula está composta pela densidade de corrente de recombinação no emissor, J'_{oe} , e pela densidade de corrente de recombinação total na base, J_{ob} :

$$J_{o1} = J'_{oe} + J_{ob} = F_m J'_{oe} \Big|_{S=3 \times 10^6} + (1 - F_m) (J'_{oe}) \Big|_{surp. pass.} + J_{ob} \quad (2.5.4)$$

onde, F_m é o fator de sombreamento metálico.

A somatória da densidade de corrente coletada normalizada no emissor, J'_{il} e da densidade de corrente coletada normalizada na base, J_b , determina a densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , de acordo com:

$$J_{sc} = (J'_{il}|_{sup. pass.} + J_b) \times (1 - F_m) \quad (2.5.5)$$

A tensão de circuito aberto obtém-se através da relação entre a densidade de corrente de curto-circuito e a densidade de corrente de recombinação da célula:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{J_{sc}}{J_{o1}} \quad (2.5.6)$$

Para simplificar os cálculos para a obtenção do fator de forma, a resistência série total, r_s , foi considerada constante, sendo o seu valor calculado para o caso de uma célula solar composta por um emissor com: concentração superficial de dopagem, $N_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espessura (resistência de folha de ordem de $100 \Omega/\square$), uma base de $\rho_b = 1 \Omega.\text{cm}$, com uma espessura de célula de $290 \mu\text{m}$. Contudo, este procedimento pode produzir alguma imprecisão do fator de forma, FF, em regiões fora do intervalo entre $90\text{-}100 \Omega/\square$.

Assim, admitiu-se que a resistência paralelo é infinita e as resistências séries são, $r_s = 0,31 \Omega.\text{cm}^2$, para um fator de recobrimento metálico, $F_m = 3\%$ (fator resultante de uma tecnologia fotolitográfica), e $r_s = 0,47 \Omega.\text{cm}^2$, quando o fator de sombreamento é $F_m = 10\%$ (resultante de uma tecnologia serigráfica).

Baseados nas considerações anteriores o fator de forma, FF, foi calculado utilizando a expressão desenvolvida por M. Green⁵⁴.

Considerando os parâmetros elétricos de saída, J_{sc} , V_{oc} e FF obtidos, a eficiência da célula solar pode ser facilmente determinada pela expressão:

$$\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in} \quad (2.5.7)$$

onde, P_{in} , é a irradiância incidente ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

2.6 Implementações realizadas ao modelamento teórico de emissores n^+

Após uma avaliação da relevância dos parâmetros atualizados que simulam o comportamento das regiões dos emissores n^+ , todas as otimizações foram realizadas considerando os parâmetros atuais. O programa desenvolvido permite a realização de otimizações para os dois tipos de emissores: homogêneos e duplamente difundidos. Desta forma, o modelamento de células solares com emissores duplamente difundidos, utilizando parâmetros atualizados, pode ser considerada como uma contribuição teórica importante.

O programa desenvolvido permite a realização das otimizações através do comportamento das densidades de corrente de curto-circuito, J_{sc} , das tensões de circuito aberto, V_{oc} , e das eficiências, η , em função da espessura W_E , e da concentração superficial de dopante N_s , para cada tipo de emissor analisado.

No modelamento realizado neste trabalho, a corrente de curto-circuito total é a resultante da soma das correntes no emissor e na base. De modo análogo, a densidade de corrente de recombinação dos emissores e da base, também calculam-se para cada caso analisado. Cabe ressaltar que neste trabalho foi utilizado o espectro AM1,5G, uma vez que é o mais utilizado pela comunidade fotovoltaica.

Para calcular a eficiência teórica da célula solar, η , optou-se pela introdução da influência da resistência série total, r_s , no fator de forma. Como exemplo, realiza-se a seguir uma análise do fator de forma e da eficiência, com e sem a influência da resistência série, para o caso típico de um emissor homogêneo, $W_E=1,2 \mu m$ e $N_s=1 \times 10^{19} cm^{-3}$. Verifica-se que, quando r_s é desprezada, são obtidos, um fator de forma e uma eficiência de 0,844 e 22,24%, respectivamente. Entretanto, considerando o efeito de resistência série, e admitindo $r_s=0,31 \Omega.cm^2$, (caso de células com um fator de sombreamento metálico $F_m=3\%$), o fator de forma passa a ser de 0,820 e a eficiência diminui para 21,60%.

Torna-se necessário ressaltar que o programa teórico permite considerar a influência do efeito da luz refletida na superfície frontal, inclusive quando a esta for constituída por uma superfície texturizada com uma camada anti-refletores, uma vez que as perdas por reflexão são introduzidas através de um arquivo que contenha a reflexão em função do comprimento de onda. Esta possibilidade torna-se especialmente importante quando são realizados ajustes teórico-experimentais, como os realizados no capítulo 5.

3 RESULTADOS DAS OTIMIZAÇÕES REALIZADAS

3.1 Introdução

Uma vez desenvolvido um modelo teórico, e visando analisar os emissores, deu-se início às otimizações propriamente ditas.

Para isso, foi realizado um estudo sobre os mecanismos de transporte e recombinação dos emissores no escuro e sob iluminação em função da variação de suas características, (concentração de dopantes e espessura). A partir desses resultados, foram otimizados, dois tipos de emissores homogêneos e duplamente difundidos.

Mas, seriam os emissores duplamente difundidos significativamente melhores que os homogêneos a ponto de justificarem a complexidade de sua tecnologia? Assim sendo, uma completa comparação entre estes emissores tornou-se inevitável.

Visando uma possível aplicação em escala industrial, as células solares com emissores otimizados foram comparadas também quanto à tecnologia de obtenção da grade metálica, por meio de uma variação do seu fator de sombreamento metálico, F_m .

3.2 Emissores

Baseando-se no programa desenvolvido para a obtenção da solução das equações de transporte descritas no capítulo 2, os emissores das células solares foram caracterizados teoricamente quanto, à densidade de corrente de recombinação, J'_{oe} , à densidade de corrente coletada do emissor sob iluminação, J'_{il} , e à eficiência de coleção, η_E , em função da variação da concentração superficial de dopantes e de suas espessuras. Para isso, foram analisados emissores com diferentes tipos de superfícies, região metalizada, superfície não passivada, e passivada, com velocidades de recombinação de, 3×10^6 cm/s, 2×10^5 cm/s, $10^{-16} \times N_s$ cm/s, respectivamente. Maiores detalhes sobre os parâmetros e expressões utilizados no modelamento teórico podem ser encontrados no item 2.5 do capítulo 2.

3.2.1 Emissor no Escuro

Utilizando a equação (2.2.27), foi calculada a densidade de corrente de recombinação do emissor, J'_{oe} , em função da variação da espessura do emissor, como mostra a figura 3.1, para dois tipos de superfícies: uma com elevada velocidade de recombinação ($S_p=3 \times 10^6$ cm/s, característica de uma região metalizada), e a outra com baixa velocidade de recombinação (em regiões passivadas, S_p , variável com N_s^{21}).

Fig. 3.1: Densidade de corrente de saturação no emissor, J'_{oe} , em função da espessura do emissor, W_E , considerando diferentes concentrações de superfície de dopantes, N_s , duas velocidades diferentes de recombinação de superfície, para o caso de uma resistividade de base, $\rho_b=1$ Ω.cm.

Analisando esta figura pode-se notar que, quando a velocidade de recombinação é elevada, a densidade de corrente de saturação diminui com o aumento da concentração de dopantes e da espessura do emissor.

Contudo, quando a velocidade de recombinação é baixa (superfícies

passivadas), a densidade de corrente de recombinação é suavemente crescente com a espessura e , mais importante, com o aumento da concentração de dopantes. Pode ser notado, que mesmo em emissores passivados com elevada concentração de dopantes, a densidade de recombinação ainda continua sendo menor do que a proporcionada por emissores com alta velocidade de recombinação, pelo menos até espessuras $W_E \leq 2,0 \mu\text{m}$, demonstrando as vantagens deste tipo de emissores.

Como mostrado no capítulo 2, a densidade de corrente de recombinação, J'_{oe} , pode ser dividida em duas componentes normalizadas: a densidade de recombinação superficial, J_{sp} , e a densidade de recombinação no volume, J_{vol} .

A figura 3.1 mostra o comportamento da J'_{oe} , com a variação da espessura para cada concentração de dopantes. Entretanto, torna-se importante verificar como se comportam as duas componentes com o aumento da espessura em um emissor passivado ou em um emissor com uma elevada velocidade de recombinação. A seguir realiza-se uma análise mais detalhada de seus comportamentos.

3.2.2 Contribuições das densidades de corrente de recombinação da superfície (J_{sp}) e do volume (J_{vol}) do emissor.

Antes de iniciar a análise das distintas componentes da densidade de recombinação, é conveniente definir os conceitos de emissores transparente, quase-transparente e opaco.

Entende-se por emissor transparente, um emissor em que toda a recombinação ocorre em sua superfície. Contudo, quando a densidade de corrente no volume, J_{vol} , passa a ser da mesma ordem de grandeza que a densidade de corrente de recombinação de superfície, o emissor é considerado quase-transparente. Quando a recombinação na superfície pode ser desprezada frente à componente do volume, os emissores podem ser considerados como opacos.

Realizou-se então, uma análise da influência das densidades de corrente de recombinação na superfície, J_{sp} , e no volume, J_{vol} , sobre a densidade de corrente de recombinação do emissor, J'_{oe} , em função da espessura, considerando emissores moderada e altamente dopados com concentrações superficiais de dopantes, $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

A figura 3.2 mostra a densidade de corrente de recombinação de um emissor com elevada concentração de dopantes, $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e uma elevada velocidade de recombinação em função da variação da espessura do emissor, W_E .

Fig. 3.2 Densidade de corrente de recombinação na superfície, J_{sp} , densidade de corrente de recombinação no volume, J_{vol} , e densidade de corrente de recombinação do emissor, J'_{oe} , em função da espessura do emissor, W_E , considerando uma concentração superficial de dopante $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, velocidade de recombinação de superfície, $S_p=3 \times 10^6 \text{ cm/s}$, e perfil gaussiano.

Pode-se observar na figura 3.2, que a densidade de corrente de recombinação no volume do emissor, é a principal contribuinte para a densidade de recombinação do emissor, exceto em emissores muito rasos. Estes últimos, são os mais sensíveis à recombinação de superfície, onde as

contribuições das densidades de corrente na superfície e no volume são equivalentes, obedecendo à condição de quase-transparência.

Por outro lado, emissores profundos e altamente dopados se comportam como opacos, onde a densidade de recombinação de superfície pode ser desprezada quando comparada à componente de volume.

Em ambos os casos, as densidades de corrente, J_{sp} e J_{vol} , resultam em uma elevada densidade de corrente de recombinação, J'_{oe} , sendo menor contudo, para emissores rasos. Este fato comprova a razão pela qual, em células convencionais⁴², os emissores altamente dopados se caracterizam por possuírem espessuras em torno de 0,2-0,3 μm , fato que pode ser observado na figura 3.1, onde foram somente considerados perfis gaussianos. Entretanto, é necessário ressaltar que, células com tecnologia convencional se caracterizam por possuírem emissores com perfis do tipo função erro complementar, o que elevaria ainda mais a densidade de recombinação prevista pelo modelo teórico.

Na figura 3.1, observa-se que, em um emissor com $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e 0,2 μm , a densidade de recombinação total do emissor, J'_{oe} , é de $1,13 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$, em uma região passivada, e $2,28 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ em uma região metalizada, aproximadamente uma década menor.

A figura 3.3 mostra o comportamento das densidades de recombinação na superfície, J_{sp} , no volume, J_{vol} , e a total, J'_{oe} , de um emissor com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, para duas velocidades diferentes: fig. 3.3.a, com baixa velocidade de recombinação $S_p=N_s \times 10^{-16} \text{ cm/s}$, e fig. 3.3.b, com elevada velocidade de recombinação $S_p=3 \times 10^6 \text{ cm/s}$.

Quando considera-se o caso de superfícies passivadas (fig. 3.3.a), observa-se que em emissores rasos a densidade de corrente do emissor, J'_{oe} está praticamente dominada pela recombinação na superfície; comportando-se como emissores transparentes. Contudo, quando a espessura do emissor aumenta, a densidade de recombinação no volume passa a ser mais significativa, e o emissor passa a ser considerado quase-transparente. Pode-se notar que, J_{sp} , é praticamente constante com o aumento da espessura do

emissor, indicando uma menor sensibilidade à recombinação de superfície quando os emissores são profundos.

De acordo com figura 3.3.b, onde a velocidade de recombinação considerada é elevada, a densidade de corrente de recombinação do emissor é dominada pela contribuição da recombinação na superfície, inclusive com a variação da espessura do emissor, garantindo a condição de transparência.

Fig.3.3:Densidade de corrente de recombinação: no volume, J_{vol} , na superfície, J_{sp} e total J'_{oe} , em função da espessura do emissor, W_E , considerando uma resistividade de base, $\rho_b = 1 \Omega.cm$. As figuras 3.3.a e 3.3.b consideram velocidades de recombinação de superfície de, $S_p=500 cm/s$, e, $S_p=3 \times 10^6 cm/s$, respectivamente.

Baseando-se nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3 pode-se concluir que emissores com superfícies passivadas requerem reduzidas concentrações de dopagem na superfície, $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ou $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, podendo ser profundos. No caso de emissores com elevadas concentrações de dopantes na superfície, $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, estes devem ser rasos. No entanto, para o caso de regiões metalizadas, ou seja, com altas velocidades de recombinação na superfície, estes emissores requerem uma elevada concentração de dopantes, sendo que a J'_{oe} , diminui ainda mais, caso esta região seja relativamente profunda (fig. 3.1).

3.2.3 Emissor Iluminado

Neste item se estuda o comportamento dos emissores sob iluminação, a corrente gerada, e a eficiência de coleção, para diversas concentrações de dopantes superficiais em função da variação do emissor W_E .

3.2.3.1 Densidade de corrente coletada do emissor

A figura 3.4 mostra a variação da densidade de corrente fotogerada, J_{ger} , e das densidades de corrente coletadas, J'_{il} , de emissores com diferentes concentrações de dopagem na superfície em função da variação da espessura.

Observa-se que as densidades de corrente coletadas para qualquer que seja a concentração de dopantes na superfície e espessura, são maiores em uma região passivada do que em uma região não passivada, exceto para o caso da superfície passivada com $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E > 3,0 \text{ } \mu\text{m}$.

Outro fator importante, a ser destacado, é que em superfícies passivadas a densidade de corrente coletada, J'_{il} , para o caso de uma concentração superficial de dopante de $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, é praticamente igual à densidade de corrente fotogerada, J_{ger} . As maiores J'_{il} , são as resultantes das concentrações de dopagem na superfície, $N_s=1 \times 10^{19}$ e $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Em superfícies com elevada velocidade de recombinação, não há grande

variação da densidade de corrente coletada, sendo as maiores, J'_{il} , obtidas para os N_s mais reduzidos.

Fig. 3.4: Densidade de corrente fotogerada, J_{ger} , e coletada, J'_{il} , pelos emissores versus espessura do emissor, W_E , considerando o espectro padrão AM1,5 Global; utilizando diferentes concentrações de dopantes na superfície e duas diferentes velocidades de recombinação superficiais, S_p : $10^{-16} \times N_s$ (região passivada) e 2×10^5 cm/s, (região não passivada), considerando um perfil gaussiano para todos os casos.

A figura 3.5 mostra uma comparação entre a concentração de portadores minoritários normalizada resultante da diferença entre a corrente gerada e a recombinação no emissor em função da profundidade, considerando $N_s = 5 \times 10^{18}$ cm⁻³ e $W_E = 2$ μm. Nesta figura são analisadas superfícies com elevada velocidade de recombinação, $S_p = 3 \times 10^6$ cm/s, e com baixa velocidade de recombinação, $S_p = 10^{-16} \times N_s$ cm/s, para emissores sob iluminação com perfil gaussiano.

Fig. 3.5: Concentração resultante de portadores minoritários normalizada no emissor versus profundidade, com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e espessura de $2,0 \mu\text{m}$, considerando dois tipos de superfícies, passivada e metalizada, (espectro solar AM1,5G).

A partir da figura 3.5, pode ser comprovado que em regiões passivadas há um maior número de portadores minoritários resultantes, em toda a região do emissor, e portanto, há uma maior corrente coletada nesta região, o que está de acordo com a figura 3.4. Já em superfícies com alta velocidade de recombinação (neste caso superfícies metalizadas, $S_p = 3 \times 10^6 \text{ cm/s}$), observa-se a clara diminuição do número de portadores resultantes, comprovando a menor densidade de corrente coletada nesta região. Esta diminuição é mais significativa quando consideradas regiões próximas à superfície, devido à maior influência da densidade de recombinação de superfície, J_{sp} , conforme observado anteriormente; figura 3.3.b.

Este efeito também é claramente observado na figura da eficiência de coleção em função da espessura do emissor a ser analisada no próximo item.

3.2.3.2 Eficiência de coleção

A figura 3.6 mostra as eficiências de coleção de emissores, η_E com distintas concentrações superficiais de dopantes nas superfícies em função da variação de suas espessuras, considerando o comprimento de onda $\lambda=400$ nm e obtidas a partir da equação (2.2.36). Foram consideradas duas velocidades de recombinação diferentes: $S_p=2 \times 10^5$ cm/s, e $S_p=10^{-16} \times N_s$ cm/s, para superfícies sem e com passivação, respectivamente.

Fig. 3.6: Eficiência de Coleção de emissores com distintas concentrações de dopantes na superfície, em função da espessura do emissor, W_E , para $\lambda=400$ nm.

A partir desta figura, podemos concluir que os melhores resultados são alcançados para emissores moderadamente dopados e passivados, com concentrações superficiais de dopantes pertencentes ao intervalo $N_s=5 \times 10^{18} - 1 \times 10^{19}$ cm⁻³, permitindo a utilização de um amplo intervalo de espessuras de emissores com elevadas eficiências de coleção.

No entanto, os emissores com alta velocidade de recombinação superficial (superfícies não passivadas) e estreitos apresentam razoáveis

eficiências de coleção; contudo muito menores que as eficiências dos emissores passivados.

As eficiências de coleção, neste caso, são decrescentes com o aumento da espessura do emissor e da concentração de superfície, contudo não apresentam grandes variações quando consideradas diferentes concentrações de superfície; tendo, portanto, comportamento análogo ao da densidade de corrente coletada, vide figura 3.4. Este fato já era esperado, uma vez que, η_E , é diretamente proporcional à densidade de corrente coletada, J'_{il} , conforme pode ser visto na equação (2.2.36), onde o termo dependente da recombinação foi desprezado.

3.3 Otimização de células solares

3.3.1 Otimização de células solares com emissores homogêneos e passivados.

O trabalho de otimização de células solares iniciou-se com estruturas n^+pp^+ com emissores homogêneos e passivados. Estas células podem ser divididas em três regiões: emissor n^+ , onde a concentração superficial de dopantes é única em toda área ativa, base p e emissor p^+ .

A figura 3.7 mostra um esquema qualitativo das distintas regiões da célula solar, com um emissor de tipo homogêneo.

Fig. 3.7: Esquema qualitativo de uma célula solar com emissor homogêneo.

Os parâmetros elétricos de saída da estrutura completa n^+pp^+ (densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , tensão de circuito aberto, V_{oc} , e eficiências, η), foram calculados em função da espessura do emissor, W_E , passivado e das diferentes concentrações superficiais, N_s . Para levar a cabo o estudo do emissor frontal foram considerados constantes os parâmetros da base e do emissor posterior p^+ . A resistividade de base utilizada foi de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, com um comprimento de difusão $1350 \mu\text{m}$ ⁴⁸. O emissor posterior p^+ foi caracterizado por possuir um perfil uniforme, uma concentração superficial de dopante de $N_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, espessura de $0,3 \mu\text{m}$, e uma velocidade de recombinação superficial posterior, $S_n = 200 \text{ cm/s}$ ^{46,47}. Maiores detalhes a respeito dos parâmetros utilizados podem ser obtidos no capítulo 2, item 2.5.

A figura 3.8 mostra a variação da densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , em função da espessura do emissor, W_E , e da concentração superficial, N_s , considerando espectro AM1,5 Global.

Fig. 3.8: Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , em função da espessura do emissor, W_E , considerando diferentes concentrações de dopantes na superfície, N_s . Emissores homogêneos sob o espectro solar padrão, AM1,5G e com um fator de sombreamento metálico, $F_m = 3\%$.

A figura 3.8 mostra que os valores máximos de densidade de corrente de curto-circuito encontram-se para os diferentes perfis, no entorno de 38,6 mA/cm², contudo estas correntes diminuem mais rapidamente com o aumento da espessura e quanto maiores forem as concentrações de dopantes superficiais. Ao contrário, para menores concentrações de dopantes observa-se um maior intervalo de espessuras ótimas.

Destes resultados pode-se concluir que emissores com, $N_s=5 \times 10^{18} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, podem ser construídos com espessuras entre 0,2 ~ 2,0 μm .

Na figura 3.9 estão representadas as eficiências quânticas internas, $Q_i(\lambda)$, calculadas considerando células solares com emissores homogêneos, passivados e com perfil gaussiano; e a eficiência quântica interna experimental de uma célula solar com emissor passivado e perfil função erro complementar. A citada figura compara as eficiências quânticas internas obtidas através do modelo teórico, (perfil gaussiano), considerando três diferentes concentrações de dopantes superficiais $N_s=5 \times 10^{18}$, $N_s=1 \times 10^{19}$ e $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Inclui-se também a eficiência quântica interna obtida experimentalmente de um emissor passivado com $N_s=3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e espessura $\cong 0,3 \mu\text{m}$, M. Cid⁴².

Pode-se observar que emissores com moderada ou elevada dopagem, podem apresentar elevadas eficiências quânticas desde que possuam perfis gaussianos e as espessuras sejam otimizadas.

Se forem comparados estes resultados com a eficiência quântica interna experimental obtida considerando um perfil erfc, (tecnologia convencional), pode-se observar que esta última apresenta eficiências significativamente menores para curtos comprimentos de onda (região de interesse do emissor). A pior qualidade dos emissores com perfil erfc se deve basicamente à baixa mobilidade de portadores majoritários e ao baixo tempo de vida de portadores minoritários na região próxima à superfície da célula, na chamada “camada morta”.

Fig. 3.9: Comparação entre eficiências quânticas internas obtidas teoricamente para células com emissores com perfis gaussianos, três diferentes concentrações superficiais de dopantes e espessuras otimizadas, e a eficiência quântica obtida experimentalmente de uma célula com perfil erfc.

As figuras 3.10 e 3.11 apresentam a variação da tensão de circuito aberto, V_{oc} , e da eficiência, η , de células solares com emissores homogêneos passivados em função da espessura, W_E , e da concentração superficial de dopantes do emissor, N_s . Foram considerados espectro solar AM1,5G e um fator de sombreamento metálico $F_m=3\%$.

De acordo com a figura 3.10, a tensão de circuito aberto, V_{oc} , é um fator muito mais limitante para a obtenção de altas eficiências que a densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} . Nesta figura observa-se que os emissores com elevada concentração de dopantes na superfície possuem menores tensões de circuito aberto, $V_{oc}=668,0 \text{ mV}$, para $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, enquanto que, emissores moderadamente dopados possuem as melhores tensões de circuito aberto, $V_{oc} \cong 690,0 \text{ mV}$ com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

No entanto, estas elevadas tensões somente ocorrem para emissores relativamente profundos, no caso de emissores moderadamente dopados. Embora os emissores homogêneos com baixas concentrações de dopantes, na região metalizada, possuam maiores densidades de corrente de recombinação do emissor, conforme observado na figura 3.1, esta densidade de corrente contribui com apenas 3% à densidade de corrente de recombinação total, (fator de sombreamento).

Deste modo, os emissores rasos com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, possuem menores tensões de circuito aberto do que os emissores com $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, dada a menor contribuição de recombinação do emissor na região metalizada. Este fato restringe aquela ampla margem de espessuras possíveis para a construção de emissores, 0,2-2,0 μm , observadas na análise da figura 3.8 (densidade de corrente de curto-circuito) e na análise das eficiências de coleção do emissor, realizada no item 3.2.3.2.

Fig. 3.10: Tensão de circuito aberto, V_{oc} , em células solares com emissores homogêneos e passivados, em função da espessura do emissor, W_E , e da concentração superficial de dopantes do emissor, N_s . Espectro solar AM1,5G com um fator de sombreamento $F_m=3\%$.

Na figura 3.11 observa-se que as células solares com emissores homogêneos apresentam suas melhores eficiências, $\eta=21,60\%$, quando $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com um emissor de $1,2 \mu\text{m}$ e $\eta=21,74 \%$, com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e um emissor de $2,0 \mu\text{m}$.

Fig. 3.11: Eficiência de células solares em função de W_E (condições análogas às da figura 3.10).

Com o objetivo de simplificar os cálculos de eficiência das células solares, a resistência série, r_s , foi considerada constante, calculada para o caso: $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E \approx 1,0 \mu\text{m}$ (resistência de folha $90\text{-}100 \Omega/\square$), como já mencionado anteriormente. Entretanto, a fim de alcançar uma melhor precisão nas regiões fora do intervalo $90\text{-}100 \Omega/\square$, seria necessário otimizar as grades coletoras para cada diferente resistência de folha do emissor, trabalho este não contemplado nesta dissertação.

3.3.2 Otimização de células solares com emissores duplamente difundidos (DD)

Os emissores duplamente difundidos são caracterizados por serem moderadamente dopados (n^+) em toda a área ativa e altamente dopados na região a ser metalizada (n^{++}). A figura 3.12 mostra um esquema qualitativo da estrutura das células solares com emissores duplamente difundidos (DD).

Fig. 3.12: Esquema qualitativo de uma célula solar com emissor duplamente difundido.

Dada a complexidade da estrutura dos emissores duplamente difundidos (DD), as características deste emissor sob a região metalizada serão mantidas fixas, e os parâmetros elétricos de saída (J_{sc} , V_{oc} e η) serão analisados em função da espessura do emissor passivado.

Baseados nos resultados observados na figura 3.1, pode-se determinar as concentrações de dopantes nas superfícies, assim como as espessuras mais indicadas para ambos tipos de regiões estudadas: metalizada e passivada. De acordo estes resultados, a concentração de dopantes na superfície visando uma diminuição da recombinação em uma região metalizada (caracterizada por uma elevada velocidade de recombinação) deve ser $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, limitando sua espessura à $2,0 \text{ } \mu\text{m}$, uma vez que espessuras maiores acarretariam dificuldades de ordem tecnológica.

Analogamente ao caso das células com emissores homogêneos, a otimização dos emissores (DD) realizada está baseada na maximização dos parâmetros elétricos de uma estrutura n^+pp^+ . Para isso, foram considerados constantes os parâmetros relativos à base p e ao emissor p^+ . A resistência série r_s , como comentado anteriormente, foi escolhida para o caso ótimo $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e $W_E \cong 1,0 \text{ } \mu\text{m}$, e mantida fixa com a variação da concentração de dopantes superficiais, N_s .

As figuras 3.13, 3.14 e 3.15 mostram as densidades de corrente de curto-circuito, J_{sc} , as tensões de circuito aberto, V_{oc} , e as eficiências, η , em função da espessura do emissor, para o caso de uma região passivada, supondo um fator de recobrimento metálico, $F_m=3\%$.

A figura 3.13 mostra que as densidades de corrente de curto-circuito para os emissores (DD), são aproximadamente iguais às obtidas para o caso de emissores homogêneos, uma vez que a superfície coletora de luz é a mesma em ambos os casos.

Na figura 3.14 pode ser observada a evolução das tensões de circuito aberto, verificando-se uma tendência decrescente com o aumento da espessura da região passivada e com o incremento das concentrações de dopagem superficiais.

Fig. 3.13: Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , de células solares com emissores (DD), em função da espessura do emissor passivado, considerando diferentes concentrações de dopagem na superfície. Espectro solar AM1,5G e um fator de sombreamento metálico $F_m=3\%$.

Fig. 3.14: Tensão de circuito-aberto, V_{oc} , de células solares com emissores (DD), versus a espessura do emissor passivado, W_E , (em condições análogas à anterior).

Observando a figura 3.15, pode-se concluir que as células solares com emissores (DD) compostas por, $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $2,0 \mu\text{m}$ de espessura sob a região passivada apresentam a maior eficiência, $\eta=21,92 \%$, enquanto que eficiências de $\eta=21,82 \%$, podem ser atingidas com $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e $1,2 \mu\text{m}$. Embora com a restrição de, r_s , no intervalo $90\text{-}100 \Omega/\square$, os valores finais esperados, fora do intervalo considerado, não devem ser muito diferentes dos observados na figura, uma vez que sempre serão utilizados valores otimizados para o conjunto grade-emissor.

Fig. 3.15: Eficiência de células solares com emissores (DD) em função da espessura do emissor, W_E , considerando diferentes concentrações de dopagem na superfície.

3.3.3 Comparação entre células solares com dois tipos de emissores: homogêneos e duplamente difundidos (DD).

Uma vez otimizadas as células solares com emissores homogêneos e duplamente difundidos (DD), uma comparação entre os dois tipos de emissores tornou-se indispensável.

A tabela 3.1 compara os resultados das otimizações das células solares com os dois tipos de emissores para as duas melhores concentrações de dopagem superficial obtidas.

Tabela 3.1: Comparação entre os parâmetros elétricos de células solares com emissores otimizados, homogêneos e duplamente difundidos, considerando um fator de sombreamento, $F_m=3\%$.

Tipo	N_s (cm^{-3})	W_E (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	η (%)
Emissores	1×10^{19}	1,2	38,42	686,05	21,60
Homogêneos	5×10^{18}	2,0	38,41	689,74	21,74
Emiss. (DD), região metaliz.	1×10^{20}	2,0	----	----	----
Emiss. (DD), região passiv.	1×10^{19}	1,2	38,42	691,99	21,82
	5×10^{18}	2,0	38,41	694,69	21,92

De acordo com a tabela 3.1, observa-se que as densidades de corrente de curto-circuito são equivalentes para ambos os casos e as tensões de

circuito aberto dos emissores homogêneos são de 5-6 mV, menores; resultando em eficiências ligeiramente inferiores, apenas 0,2% (em valores absolutos), às obtidas por células com emissores duplamente difundidos.

As figuras 3.16 e 3.17 mostram a comparação entre os comportamentos das tensões de circuito aberto e das eficiências de células solares em função da variação da espessura do emissor passivado para os casos de emissores homogêneos e duplamente difundidos. Nestas figuras estão representados os casos: emissor homogêneo passivado com $N_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e emissor duplamente difundido: região metalizada do emissor, mantida fixa em $N_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e espessura $W_E = 2,0 \text{ } \mu\text{m}$, e região passivada com $N_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

A figura 3.16 permite observar a importante diferença que pode existir entre estes dois tipos de emissores para espessuras $W_E < 2,0 \text{ } \mu\text{m}$. Pode-se comprovar que o emissor (DD) apresenta maiores tensões que o homogêneo, e que se comporta quase que linearmente decrescente com o aumento da espessura do emissor. Entretanto, o emissor homogêneo apresenta máximos nas espessuras ótimas correspondentes a cada concentração de dopagem.

De acordo com a figura 3.17, a eficiência alcançada por uma célula solar composta por um emissor (DD) otimizado, pode chegar a ser de $\eta = 21,82\%$, que é ligeiramente superior que a alcançada por um emissor homogêneo, $\eta = 21,60\%$, o que está em concordância com o previsto por Arbele et. al.²³.

Fig. 3.16: Comparação entre as tensões de circuito aberto, V_{oc} , de células solares com emissores homogêneos e (DD), em função da espessura do emissor, W_E , espectro solar AM1,5G e $F_m=3\%$.

Fig. 3.17: Comparação entre as eficiências de células solares com emissores homogêneos e (DD), versus W_E , (em condições análogas às da fig. 3.16), a flecha indica a espessura do emissor equivalente a $100\Omega/\square$.

Assim, considerando o insignificante aumento de eficiência obtido ($\cong 0,2\%$) e a complexidade envolvida na fabricação de emissores (DD), conclui-se que os emissores homogêneos são os mais favoráveis para a obtenção de altas eficiências em aplicações industriais.

3.4 Otimização da base

Uma vez finalizado o trabalho de otimização da região do emissor da célula solar, foi realizada uma otimização da dopagem da região de base. O estudo foi realizado utilizando o intervalo de dopagens ($2,96 \times 10^{16}$ - $6,52 \times 10^{14}$ cm^{-3}), que correspondem às resistividades compreendidas entre 0,5 e 20 $\Omega \cdot \text{cm}$.

De acordo com M. Cid⁴², o fator de forma no intervalo de resistividades de bases considerados, varia em torno de 0,80 a 0,83. Como aproximação inicial, o fator de forma foi mantido fixo, $FF=0,82$, valor este obtido para o caso ótimo de um emissor homogêneo com $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E \cong 1,2 \text{ } \mu\text{m}$.

As figuras 3.18, 3.19 e 3.20 mostram a variação de J_{sc} , V_{oc} e η respectivamente em função das diferentes resistividades de base, considerando emissores homogêneos otimizados. Observando as figuras 3.18 e 3.19 pode-se concluir que, embora as densidades de correntes coletadas aumentem com as resistividades de base, as tensões de circuito aberto decrescem consideravelmente com o aumento da mesma.

Fig. 3.18: Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} de células solares com emissores homogêneos otimizados em função da resistividade de base, ρ_b .

Fig. 3.19: Tensão de circuito aberto, V_{oc} de células solares com emissores homogêneos otimizados em função da resistividade de base, ρ_b .

Fig. 3.20: Eficiência de células solares com emissores homogêneos otimizados versus a resistividade de base, ρ_b .

A figura 3.20 denota claramente que as bases com resistividades no intervalo entre 0,5 a 1,0 $\Omega \cdot \text{cm}$ permitem atingir maiores eficiências.

3.5 Células de laboratório versus células industriais

A utilização da energia solar, por meio de células fotovoltaicas como fonte alternativa de energia, está limitada devido aos elevados custos de fabricação destes dispositivos. Portanto, elevar o rendimento das células e diminuir os custos de seu processamento, são as únicas formas de que esta tecnologia possa competir com as demais alternativas de geração energética, pelo menos em termos de utilização terrestre, uma vez que para

uso espacial esta tecnologia está plenamente estabelecida. Desta forma, qualquer desenvolvimento de células em laboratório, deve permitir uma fácil implementação do processo em escala industrial.

Baseados nestas considerações, este item pretende realizar uma comparação entre duas tecnologias de fabricação (de laboratório e industrial), caracterizadas por suas técnicas de metalização, (fotogravação-evaporação de metais e serigrafia). Esta comparação visa a obtenção de uma estimativa do comportamento das células solares com a mudança de tecnologia, assim como uma verificação das perdas de rendimento relacionadas.

Neste estudo comparativo inicialmente serão utilizadas células solares com emissores homogêneos uma vez que estes possuem uma maior aplicabilidade industrial se comparados aos emissores duplamente difundidos (DD). Cabe aqui, ressaltar as conclusões obtidas no item 3.3.3, onde se observou que os emissores (DD) não proporcionam uma melhoria significativa na eficiência da célula solar, (cerca de 0,2%, quando o fator de sombreamento metálico é $F_m=3\%$). Entretanto, mais adiante são comparados os valores otimizados obtidos com ambos tipos de emissores, utilizando um fator de sombreamento de 10%.

Nesta comparação será utilizado o fator de sombreamento metálico, F_m , como o parâmetro diferenciador entre as duas tecnologias; onde, as células de laboratório serão caracterizadas por possuírem um $F_m=3\%$ (fotolitografia), enquanto que as células industrializáveis serão caracterizadas por um $F_m=10\%$ (serigrafia).

A figura 3.21 mostra o comportamento das eficiências das células solares com emissores homogêneos com um $F_m=10\%$ em função da variação da espessura do emissor para as diferentes concentrações de dopagem, N_s , na superfície. Pode-se notar que, independentemente do fator de recobrimento metálico as concentrações de dopagem ótimas continuam sendo $N_s=5 \times 10^{18}$ e $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Contudo, as espessuras referentes às concentrações de dopagem ótimas são $W_E=1,2-2,0 \text{ }\mu\text{m}$, para $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com $\eta_{\text{max}}=19,36 \%$, e $W_E=2,0-4,4 \text{ }\mu\text{m}$, para $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com $\eta_{\text{max}}=19,51\%$.

Fig. 3.21: Eficiência das células solares com emissores homogêneos em função da espessura do emissor, considerando um fator de recobrimento, F_m , de 10% e diferentes concentrações de dopagem na superfície.

As figuras 3.22, 3.23 e 3.24 mostram os resultados de uma comparação entre células solares com diferentes tecnologias, fotolitografia ($F_m=3\%$) e a serigrafia ($F_m=10\%$), através do comportamento das variáveis (J_{sc} , V_{oc} e η)

em função da resistência de folha de uma célula solar com emissores homogêneos com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.22: Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , de células solares versus resistência de folha do emissor, para $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$, considerando um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.23: Tensão de circuito aberto, V_{oc} , em função da resistência de folha do emissor, para $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$, considerando um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3.24: Eficiência de células solares, η , em função da resistência de folha de um emissor homogêneo com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, considerando $F_m=3\%$ e $F_m=10\%$.

Nestas figuras pode ser observado que a diferença entre as densidades de corrente de curto-circuito, tensões de circuito aberto e eficiências é praticamente constante com a variação da resistência de folha do emissor.

A conclusão mais importante desta otimização radica no fato de que a utilização da tecnologia de fabricação de células solares com emissores profundos, permite que a técnica serigráfica seja utilizada com um elevado nível de confiabilidade, uma vez que, em ambos casos otimizados, as junções são muito profundas $W_E=1,2-4,4 \mu\text{m}$, fato que impossibilita a ocorrência de curto-circuitos na etapa de formação dos contatos metálicos, utilizando a técnica serigráfica.

Ainda com o objetivo de ilustrar o comportamento de emissores não homogêneos realiza-se a seguir uma comparação entre células compostas

por estes emissores e por emissores homogêneos, uma vez que, a análise dos emissores (DD), permite a comprovação do efeito da redução da recombinação e o estudo de sua dependência com o fator de sombreamento metálico, como previsto anteriormente através do modelo teórico.

A tabela 3.2 mostra uma comparação entre os parâmetros elétricos obtidos em células solares com emissores homogêneos e duplamente difundidos (DD), considerando um fator de sombreamento metálico $F_m=10\%$.

Tabela 3.2: Parâmetros elétricos de saída de células solares com emissores otimizados, homogêneos e duplamente difundidos (DD), considerando um fator de sombreamento metálico, $F_m=10\%$.

Tipo	N_s (cm^{-3})	ρ_b ($\Omega.\text{cm}$)	W_E (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	η (%)
Emissores Homogêneos	1×10^{19}	91,5- 54,9	1,2-2,0	35,64- 35,41	670,88- 676,23	19,29- 19,35
	5×10^{18}	99,7- 45,16	2,0-4,4	35,64- 35,24	657,17- 682,33	19,44- 19,47
Emiss. (DD) região metaliz.	1×10^{20}	----	2,0	----	----	----
Emiss. (DD) região passiv.	1×10^{19}	91,5	1,2	35,64	684,55	19,76
	5×10^{18}	99,7	2,0	35,64	686,55	19,82

Pode ser observado que os valores de eficiência alcançados por células com emissores (DD), não são significativamente mais elevados que os obtidos com células com emissores homogêneos, como esperado e comentado anteriormente, sendo o aumento de $\eta=0,4\%$, em valor absoluto.

Entretanto, pode ser observado que quando comparados os resultados obtidos com $F_m=10\%$, com caso de $F_m=3\%$, ocorre um decréscimo na densidade de corrente de curto-circuito de 3 mA/cm^2 , e de aproximadamente 8 mV , na tensão de circuito aberto, (vide tabelas 3.1 e 3.2). Este fato demonstra que o fator de recobrimento metálico, em emissores homogêneos, não exerce uma influência significativa sobre a densidade de corrente de recombinação, desde que a espessura do emissor seja incrementada.

Por outro lado, quando comparados os emissores duplamente difundidos, obtidos com $F_m=3\%$ e 10% , observa-se que a diferença entre as tensões de circuito aberto são similares $\approx 8 \text{ mV}$. Contudo, estes resultados encontram-se para menores espessuras de emissores, corroborando a menor influência das regiões metalizadas (altamente dopadas), como pode ser comprovado na figura 3.1.

3.6 Conclusões

Neste capítulo, foram otimizados, os emissores homogêneos e duplamente difundidos, (DD) de células solares tipo n^+pp^+ . O trabalho foi realizado, considerando os modelos teóricos com solução analítica previamente descritos utilizando parâmetros internos atualizados.

De acordo com os resultados teóricos, os emissores homogêneos atingem eficiências máximas de $\eta=21,60 - 21,74\%$ para $N_s=1 \times 10^{19} - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ com $1,2-2,0 \text{ }\mu\text{m}$. As máximas eficiências para o caso dos emissores (DD) são $\eta=21,82 - 21,92\%$ quando $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E=2,0 \text{ }\mu\text{m}$, sob a região a ser metalizada, e $N_s=1 \times 10^{19} - 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com $1,2-2,0 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura respectivamente, sob a região passivada.

De uma otimização realizada na região de base, comprovou-se que resistividades entre $0,5$ e $1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, são as mais adequadas para a realização de células solares de alto rendimento.

Células solares com emissores homogêneos e com fator de sombreamento metálico de $F_m=10\%$, têm suas eficiências máximas otimizadas $\eta_{\text{max}}=19,51-19,36\%$, quando $N_s=5 \times 10^{18}-1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E=3,0-1,8 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

Do trabalho realizado, observou-se que a melhoria sobre o rendimento quando são considerados emissores (DD), foi de $0,2\%$, com $F_m=3\%$, e $0,4\%$, com $F_m=10\%$. Entretanto, a elevada complexidade da tecnologia (DD), e a pouca sensibilidade à variação do recobrimento metálico na superfície dos emissores homogêneos e espessos, faz com que, os emissores homogêneos devam continuar sendo considerados como de grande potencial para aplicações industriais, em detrimento dos emissores duplamente difundidos.

4. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS UTILIZADOS E FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

4.1 Introdução

A elevação das eficiências em células solares de silício foi objetivo tecnológico primário para a realização deste trabalho. Assim sendo, foram realizadas várias implementações ao processo de fabricação desenvolvido anteriormente neste laboratório²⁷. Dentre as quais, as mais importantes foram: a otimização de sistemas anti-refletores, o crescimento do dióxido de silício passivador com C_{33} , e a formação do emissor frontal através de pré-deposição-redistribuição em tubo aberto.

A limpeza dos fornos periódica, com C_{33} , foi outra prática importante introduzida, na expectativa de diminuir a contaminação nos processos, bem como, manter o tempo de vida na base.

Neste capítulo são discutidas as principais etapas envolvidas nos processos de fabricação, bem como o desenvolvimento prévio da tecnologia necessária para a implementação de algumas delas.

4.2 Estruturas abordadas neste trabalho

A figura 4.1 mostra os esquemas qualitativos das células n^+pp^+ processadas neste trabalho, com dois tipos de superfícies: na figura 4.1.a o emissor frontal possui superfície polida, enquanto que, na figura 4.1.b o emissor possui a superfície texturizada. Como uma forma de simplificação, as distintas regiões não estão desenhadas em escala, da mesma forma que na fig. 4.1.b, os contatos metálicos não acompanham as estruturas piramidais existentes.

Fig. 4.1: Esquemas qualitativos das células processadas neste trabalho, mostrando as três regiões principais: emissor duplamente difundido (regiões n^+ e n^{++}), base de tipo p e emissor posterior p^+ . A fig. 4.1.a mostra emissor com superfície polida, enquanto que a fig. 4.1.b representa o caso de um emissor com superfície texturizada.

4.3 Processos de Fabricação

As células solares com estrutura n^+pp^+ foram fabricadas a partir de substratos com uma superfície polida, crescidos por fusão zonal com resistividades de 0,5 e 20 $\Omega \cdot \text{cm}$, e espessuras em torno de 250 μm . Foram utilizados dois processos de fabricação diferentes, relacionados a seguir.

PROCESSO 1: Emissor frontal obtido através de dupla implantação iônica.

1. Limpeza inicial
2. Mascaramento
 - a- Mascaramento por oxidação térmica com C_{33}
 - b- Mascaramento por deposição química a vapor (CVD)
3. Fotogração e abertura de janela (1ª fotomáscara)
4. Texturização química (região limitada 2x2 cm²)
5. Limpeza
6. Implantação iônica de fósforo (lado frontal)
7. Limpeza
8. Camada anti-refletora e passivadora de SiO_2
 - a-CAR crescida termicamente sem C_{33} (T=1000 °C, 170 min)
 - b-CAR crescida termicamente com C_{33} (T=1050 °C, 90 min)
- 9- Remoção do dióxido posterior
- 10- Deposição de 1 µm de Al na região posterior
- 11- Redistribuição dos átomos de P/Al (T=1100°C, t=150 min)
- 12- Fotogração prévia à reimplantação de fósforo (2ª fotomáscara)
- 13- Remoção do SiO_2 na região a ser implantada
- 14- Remoção do fotoresiste
- 15- Reimplantação de fósforo na região a ser metalizada (grade coletora)
- 16- Redistribuição dos átomos de fósforo (T=1100 °C, t=30 min)
- 17- Deposição de Al (evaporadora), d ≈ 1,0 µm na região posterior.
- 18- Proteção frontal com Apiezon
- 19- Remoção do excesso de Al
- 20- Aleação do alumínio (T=700 °C, t=5 min)
- 21- Fotogração da grade coletora (3ª fotomáscara)
- 22- Metalização do Ti/Pd/Ag (lado frontal)
- 23- Lift-off
- 24- Metalização do Ti/Pd/Ag (lado posterior)
- 25- Fotogração para espessamento, lado frontal (4ª fotomáscara) e

proteção da região posterior.

26- Espessamento da prata

27- Proteção do lado frontal e espessamento da Ag na região posterior

28- Sinterização dos contatos ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min)

PROCESSO 2: Emissor frontal obtido através de difusão em tubo aberto e implantação iônica.

1- Limpeza inicial

2- Mascaramento por oxidação térmica com C_{33}

3- Fotogração e abertura de janela (1ª fotomáscara)

4- Texturização química (região limitada $2 \times 2\text{ cm}^2$)

5- Limpeza prévia à difusão

9- Pré-deposição de fósforo (Tubo aberto - $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{ min}$)

10- Camada anti-refletora (CAR) e passivadora de SiO_2 com C_{33}
($T=1000^{\circ}\text{C}$, $t=26\text{ min}$)

11- Remoção do dióxido do lado posterior

12- Deposição de Al (evaporadora, $d \approx 1,8\text{ }\mu\text{m}$), lado posterior

13- Redistribuição dos átomos de P/Al ($T=1100^{\circ}\text{C}$, $t=180\text{ min}$)

14- Fotogração prévia à reimplantação de fósforo (2ª fotomáscara)

15- Remoção do SiO_2 na região a ser implantada

16- Implantação iônica de fósforo na região a ser metalizada (grade coletora)

17- Redistribuição dos átomos de fósforo ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$)

18- Deposição de Al (evaporadora), $d \approx 1,0\text{ }\mu\text{m}$ na região posterior.

19- Proteção frontal com Apiezon

20- Remoção do excesso de Al

21- Aleação do alumínio ($T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ min}$)

22- Fotogração da grade coletora (3ª fotomáscara)

23- Metalização do Ti/Pd/Ag (lado frontal)

24- Lift-off

- 25- Metalização do Ti/Pd/Ag (lado posterior)
- 26- Fotogração para espessamento, lado frontal (4ª fotomáscara) e proteção da região posterior.
- 27- Espessamento da prata
- 28- Proteção do lado frontal e espessamento da Ag na região posterior
- 29- Sinterização dos contatos ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min)

Inicialmente as células foram fabricadas sem a texturização química (etapa 4), entretanto, tão logo quanto esta técnica foi disponibilizada, incorporou-se aos processos, como descrito anteriormente.

4.4 Texturização

Entre as diversas perdas existentes nas células solares podemos citar as perdas por reflexão na superfície da célula como sendo uma das mais importantes. Basicamente existem três fatores que contribuem para uma elevada refletividade da superfície frontal da célula solar, e por conseguinte produzem uma diminuição em sua corrente de curto-circuito, são eles: os índices de refração envolvidos (a abrupta mudança entre meios tão diferentes como o ar e o silício); o acabamento da superfície (superfícies polidas apresentam maior refletividade) e o ângulo de incidência da luz.

A texturização química consiste na formação de estruturas piramidais tetraédricas na superfície das células através da utilização de um ataque químico (KOH ou NaOH). Este processo permite, além da diminuição da refletividade, o confinamento óptico dos fótons que penetram no volume da célula.

A diminuição da reflexão da luz, através da texturização, está relacionada com os dois últimos fatores, comentados anteriormente e, se obtém, através do aumento da probabilidade de absorção da parte refletida na primeira face, que reincide na parede adjacente da pirâmide³⁴.

A figura 4.2 mostra um esquema do caminho óptico da luz percorrido após sua incidência em uma estrutura piramidal.

O ataque realizado na superfície do silício é anisotrópico devido às diferentes velocidades de desgaste nos planos da rede cristalográfica - a taxa de corrosão na direção (100), é muito maior que na direção (111), cerca de 35 vezes, em condições ótimas de processamento.

Fig. 4.2: Caminho óptico de absorção-reflexão percorrido pela luz incidente sobre uma estrutura piramidal.

O processo de texturização começa por uma nucleação, que consiste na formação de regiões preferenciais de ataque, onde posteriormente serão formados os ápices das estruturas tetraédricas.

Miller et. al.⁵⁵ observaram o aparecimento de falhas como o crescimento de estruturas tetraédricas durante o crescimento epitaxial de Si. Estas estruturas tetraédricas estavam presentes nas regiões onde ocorria a formação de placas do composto, carbeto de silício (SiC). No citado trabalho concluiu-se então que o processo de nucleação vê-se favorecido pela presença de compostos orgânicos em geral, como, metano, carbeto de silício, etc.

Baseados neste trabalho, Restrepo et. al.³⁰ desenvolveram texturizações químicas em células solares utilizando o carbeto de silício para o favorecimento da nucleação; obtendo uniformidade na formação de estruturas tetraédricas não importando o tamanho da área a ser atacada.

Assim sendo, as variáveis a serem consideradas para a realização de texturizações efetivas são: a concentração de NaOH ou KOH, a quantidade

de isopropanol utilizada na solução, o tempo de ataque e a temperatura que, em geral, mantém-se entre 70 °C e 90 °C.

Considerando estes fatores, realizou-se um trabalho de otimização da texturização química primeiramente em lâminas testes com superfícies polidas, e posteriormente em lâminas com tecnologia planar.

As texturizações foram realizadas com diferentes tempos de ataque e com a solução à temperatura de 80(± 1) °C, mantida constante através de um sistema de banho Maria.

Após alguns ajustes, utilizou-se uma solução com 5 g de KOH, 37,5 ml de isopropanol e 500 ml de água D.I., tendo-se chegado aos melhores resultados com um tempo de ataque de 1:52 horas.

A otimização de sistemas anti-refletores é uma tarefa que deve ser realizada visando a obtenção do mínimo de reflexão no comprimento de onda em que ocorre o máximo do fluxo de fótons do espectro de iluminação utilizado, que não é coincidente com o máximo de irradiância espectral.

Assim, com o objetivo de compararmos entre si distintas estruturas anti-refletores, implantadas ou melhoradas neste trabalho, optou-se por calcular a densidade de corrente de curto-circuito integrada, parâmetro este que permite uma visualização direta do efeito produzido pelo sistema anti-refletor estudado (nesta comparação não foi considerado nenhum recobrimento metálico).

Neste trabalho foram utilizados, o espectro solar AM1,5G (vide apêndice I) e a eficiência quântica interna de uma célula padrão.

A eficiência quântica interna, $Q_i(\lambda)$, da célula padrão, (medida no laboratório Sandia), corresponde à de uma célula solar de silício com emissor otimizado, resistividade de base, $\rho_b=21 \text{ } \Omega.\text{cm}$, emissor posterior de Al e sem armadilhamento de luz⁵⁶.

A densidade de corrente de curto-circuito integrada se define como:

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)(1 - R(\lambda))Q_i(\lambda)d\lambda \quad (4.1)$$

onde, q é a carga do elétron, λ_1 e λ_2 são os limites inferior e superior dos comprimentos de onda (no caso, $\lambda_1=350$ nm e $\lambda_2=1100$ nm), $R(\lambda)$, a refletividade espectral da superfície, $Q_i(\lambda)$, a eficiência quântica interna da célula e $F(\lambda)$, o fluxo de fótons normalizado para 100 mW/cm^2 .

A figura 4.3 mostra a curva de eficiência quântica interna utilizada, onde pode ser observado o excelente comportamento para comprimentos de onda curtos, devido à otimização do emissor.

Fig. 4.3: Curva de eficiência quântica interna, $Q_i(\lambda)$ utilizada no estudo comparativo das estruturas anti-refletores, de acordo com a referência⁵⁶.

A tabela 4.1 apresenta os resultados de algumas amostras texturizadas, com os tempos de ataque e suas respectivas densidades de correntes de curto-circuito integradas. Nesta tabela, estão representadas as perdas em porcentagem, relacionadas com o caso de uma superfície com reflexão nula, com a qual se obteria um máximo de densidade de corrente de curto-circuito de $38,70 \text{ mA/cm}^2$.

Tabela 4.1: Tempo de ataque, corrente de curto-circuito e perdas, relacionadas com as texturizações realizadas.

Amostras	Tempo de ataque (h)	J_{sc} (mA/cm ²)	Δ (%)
L-Na	1:52	34,47	10,9
L-45b	2:00	34,12	11,8
L-51b	1:45	33,74	12,8

Foram utilizadas duas técnicas para a caracterização das superfícies texturizadas: a espectrofotometria e a microscopia eletrônica.

Utilizando um espectrofotômetro marca Varian, Cary 2315, foram realizadas as medidas de refletividade hemisférica em função do comprimento de onda da luz incidente.

Devido à descontinuidade existente, para o comprimento de onda de 800 nm (onde o equipamento realiza uma troca de detetores), foi necessário realizar ajustes, nas curvas de refletividade experimentais.

O critério de ajuste seguido foi o resultante do ajuste teórico de uma curva de refletividade experimental de dióxido de silício, com 110 nm de espessura, de forma que, nas regiões próximas à descontinuidade, a curva de refletividade experimental, utilizada na integral de corrente, apresentasse uma forma contínua e coincidente com os valores de refletividade teórica, obtidos para o SiO₂ (fig. 4.7). Uma análise semelhante foi realizada utilizando o silício polido, comparado-o com os valores encontrados na literatura⁵⁷.

A figura 4.4 mostra diversas curvas de refletividade hemisférica em função do comprimento de onda para as amostras relacionadas na tabela 4.1.

A temperatura e a solução utilizadas foram descritas anteriormente, sendo que, nesta figura, são apresentados os resultados de três amostras com tempos de ataque diferentes. Unicamente, com o objetivo de facilitar a compreensão da importância do processo de texturização, pode ser observada a curva de refletividade do silício com a superfície polida.

Fig. 4.4: Curvas de refletividade hemisférica em função do comprimento de onda para três diferentes tempos de ataque.

Verifica-se, a partir das curvas de refletividade obtidas, que podem ser consideradas superfícies bem texturizadas, amostras cujas curvas de reflexão apresentem mínimos entre 8% e 10%.

No caso da figura 4.4, o tempo ótimo de ataque (amostra L-Na) é de 1:52 h, proporcionando uma curva de refletividade com um mínimo de 8% e, no pior caso (amostra L-51b), com 1:45 h, e um mínimo de 10%. Em uma comparação entre ambos casos, a perda de corrente suporia $0,73 \text{ mA/cm}^2$, ou 2,1%, em termos relativos.

A caracterização das superfícies através da microscopia eletrônica permite uma avaliação qualitativa da superfície, obtendo assim a altura e largura médias das pirâmides formadas sob determinadas condições de ataque.

Foi realizada ainda uma avaliação da uniformidade da texturização obtida através de uma varredura sobre a superfície da lâmina, observando-se que as alturas das pirâmides variavam, entre 2 e 5 μm .

Bons resultados de uniformidade foram obtidos com texturizações realizadas em uma única lâmina por vez e tempo de 1:52 h (lâmina teste L-Na), vide figura 4.5.

Fig. 4.5: Micrografia com ampliação de 5000 (x) da superfície texturizada da amostra L-Na, com tempo de ataque otimizado, 1:52 h.

Uma vez otimizadas as condições de ataque e assegurada a repetibilidade do processo, esta técnica foi incorporada ao processo de fabricação. Verificou-se então, que as lâminas que haviam sido submetidas à oxidação prévia (necessária para abertura da área ativa, quando utilizada tecnologia planar) apresentavam superfícies com texturizações irregulares.

Uma das teorias levantadas era que, a superfície demarcada pela área ativa, devido à necessidade de um óxido espesso, fosse atacada pelo ácido fluorídrico, deixando-a permeável ao efeito da nucleação. A outra teoria seria devido à introdução de impurezas durante o processo de mascaramento, principalmente quando realizado através de CVD, onde ocorreria a formação de defeitos na rede dificultando o processo nucleação.

Partiu-se então para a utilização de trióxido de cromo (Cr_2O_3), como forma de realizar uma oxidação suave da superfície delimitada pela área ativa e posterior remoção, objetivando melhorias no processo de nucleação nas regiões danificadas da rede.

A obtenção de superfícies texturizadas de boa qualidade após a inclusão da oxidação com Cr_2O_3 , fez com que esse procedimento fosse incorporado ao processo de fabricação.

4.5 Camadas Anti-Refletores

A utilização de camadas anti-refletores sobre superfícies texturizadas permitem uma redução ainda maior da refletividade da superfície.

As camadas anti-refletores são dielétricos que possuem índice de refração intermediário entre o ar ($n_{\text{ar}}=1$) e o silício (n_{s} - veja apêndice I), e têm por finalidade fazer com que a mudança de meio realizada pela luz incidente não seja abrupta, (a utilização desta técnica conclui a série dos três fatores que produzem uma elevada refletividade na superfície das células solares e discutidas no início do item 4.4).

O trabalho com as camadas anti-refletores foi iniciado com um estudo sobre superfícies polidas, já que estas, permitiam uma comparação direta entre as curvas de refletividade obtidas e as medidas de suas respectivas espessuras, possibilitando ainda que os resultados pudessem facilmente ser implementados sobre superfícies texturizadas.

Assim sendo, nesta parte do trabalho, tratou-se de otimizar diversas estruturas anti-refletores, como, camadas simples de SiO_2 crescidas em tubo aberto, ou depositadas em equipamentos à vácuo, como o Ta_2O_5 . Também foi realizado um primeiro esforço, visando a obtenção de camadas duplas de MgF_2 - ZnS .

Em todos os casos, iniciou-se com uma otimização teórica das camadas sobre superfície polida com e sem SiO_2 passivador, passando posteriormente ao seu desenvolvimento experimental. Para a realização do estudo teórico, utilizou-se a teoria da óptica clássica⁵⁸. O modelamento teórico depende basicamente das espessuras das camadas e de seus respectivos índices.

Os índices de refração das camadas anti-refletores utilizados no modelamento foram determinados experimentalmente - SiO_2 , $n=1,48$; Ta_2O_5 ,

$n=2,1$; MgF_2 , $n=1,38$; e ZnS , $n=2,33$.- valores que encontram-se dentro dos intervalos previstos por outros autores⁴⁴.

Como já comentado anteriormente, a otimização de emissores, de fósforo, leva implícita a utilização de uma camada passivadora de SiO_2 , sendo uma etapa fundamental para a obtenção de células com elevada resposta ao ultra-violeta e baixa densidade de corrente de saturação. Assim sendo, qualquer estrutura anti-refletora, que venha a ser utilizada, deve contar com uma fina camada de SiO_2 , colocada entre a superfície do silício e a própria camada anti-refletora.

Neste ponto do trabalho, optou-se por realizar um estudo teórico prévio sobre a influência que esta camada de óxido passivador, com uma espessura de 5 nm, teria desde o ponto de vista óptico, uma vez que o SiO_2 , com um menor índice de refração que os materiais adjacentes (Si - camadas anti-refletoras), produziria um efeito nocivo sobre a otimização da refletividade.

Mais adiante serão relatadas as otimizações teóricas realizadas, assim como as razões que nos levaram a realizar as otimizações experimentais, de Ta_2O_5 e MgF_2 - ZnS , sem a deposição prévia da camada passivadora de SiO_2 .

4.5.1 Camadas anti-refletoras simples

Embora a utilização de uma única camada anti-refletora não seja suficiente para a obtenção de células de alto rendimento, caso esta seja depositada sobre uma superfície polida, quando combinada à texturização, a sua utilização permite a obtenção de resultados tão bons quanto os obtidos pela utilização de uma dupla camada anti-refletora sobre superfície polida.

Deste modo, o trabalho de otimização teórico-experimental, foi iniciado com camadas anti-refletoras simples de: dióxido de silício (SiO_2) e pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), sobre superfícies polidas, passando posteriormente à otimização experimental de SiO_2 sobre superfície texturizada.

4.5.1.1 Dióxido de Silício (SiO_2), Sobre Superfície Polida

A utilização de uma camada anti-refletora de SiO_2 , é extremamente vantajosa, uma vez que pode ser obtida como uma extensão do processo de fabricação das células solares.

As camadas de dióxido de silício foram crescidas em fornos de tubo aberto a temperaturas de 1000 °C e 1050 °C (oxidação seca) e a 1050 °C (oxidação com C_{33}); seguidas de um recozimento de 10 e 20 minutos, respectivamente, em ambiente de N_2 visando a regularização das ligações de interface SiO_2 -Si.

A importância do uso de C_{33} no crescimento de SiO_2 é bem conhecida, uma vez que as células que possuem o recorde mundial de rendimento, do tipo PERL, utilizam tal procedimento⁵⁹. Dentre as vantagens obtidas pode-se citar a neutralização das cargas (interface, móveis, fixas), pelos átomos de cloro, melhorando as propriedades passivadoras do dióxido. Esta utilização produz ainda um aumento na taxa de crescimento de SiO_2 , diminuindo por decorrência o tempo da presença das lâminas sob altas temperaturas.

De acordo com Janssens et. al.⁶⁰ temperaturas superiores a 1050 °C e concentrações em torno de 1,25% são recomendadas. Embora os fluxos do oxigênio principal e do oxigênio portador tivessem sido cautelosamente calculados para a obtenção de uma concentração molar de 1,25%, acredita-se na utilização de concentrações molares superiores à procurada devido à precariedade dos fornos utilizados. Problemas como, indefinição de um patamar de temperatura estável, assim como, instabilidades no escoamento do fluxo de gases, foram as principais responsáveis por uma maior retenção dos átomos de cloro no tubo, alterando a concentração desejada.

A figura 4.6 mostra valores teóricos de densidade de corrente curto-circuito integradas com o espectro de irradiação AM1,5G em células com superfícies polidas e diferentes espessuras de dióxido de silício.

Fig. 4.6: Corrente de curto-circuito integrada, J_{sc} , sob o espectro AM1,5G para diferentes espessuras de SiO_2 .

Observando os resultados obtidos, conclui-se que são alcançados bons resultados, para espessuras de SiO_2 no intervalo de 100-110 nm, sendo que, o máximo de densidade de corrente de curto-circuito, $J_{sc} = 33,22 \text{ mA/cm}^2$, é alcançado para 104,0 nm, com uma intensidade de corrente de curto-circuito integrada, para o caso de uma superfície ideal com reflexão nula, de $J_{sc} = 38,70 \text{ mA/cm}^2$.

Observando-se as perdas, derivadas da utilização de uma camada anti-refletores de SiO_2 com 104,0 nm de espessura sobre superfície polida, em relação ao caso de uma superfície com reflexão nula, obtém-se uma perda ou uma diminuição de corrente de 14,2%.

A figura 4.7 mostra a comparação teórico-experimental entre as curvas de refletividades de 110,0 nm de SiO_2 .

Pode-se notar que as curvas são praticamente coincidentes, exceto em comprimentos de ondas muito longos e para $\lambda = 350 \text{ nm}$.

A discrepância observada para $\lambda < 400 \text{ nm}$, se deve à simplificação teórica realizada, onde as camadas de materiais dielétricos e o silício, foram considerados como materiais debilmente absorventes; permitindo, assim,

desprezar a parte imaginária correspondente aos índices de refração. Contudo, verifica-se que esta aproximação não produz erros significativos, uma vez que as curvas teórica e experimental são coincidentes para $400 \leq \lambda \leq 1000$ nm.

As discrepâncias observadas para $\lambda \geq 1000$ nm, devem-se às reflexões produzidas pela superfície posterior da lâmina, efeito este, não considerado no modelo teórico utilizado. Para o caso de $\lambda \leq 400$ nm, a simplificação assumida no modelo teórico, que considera os materiais das camadas anti-refletores, e do silício como materiais pouco absorventes, não é verdadeira.

Entretanto, as dificuldades envolvidas em medidas como, eficiência quântica por exemplo, permitem que, em pró da simplicidade, a parte imaginária dos índices de refração seja desprezada.

Uma vez otimizada teoricamente a espessura do SiO_2 , vide figura 4.6, passou-se à sua obtenção experimental.

A figura 4.8 mostra curvas de refletividade, obtidas teórica e experimentalmente, com 104,0 nm e 97,6 nm de SiO_2 , respectivamente, para o caso de uma superfície polida. A espessura experimental representada corresponde à mais próxima da teórica.

Fig. 4.7: Comparação teórico-experimental da refletividade de uma superfície polida, com uma camada de SiO_2 em função do comprimento de onda - medida experimental corresponde à refletividade hemisférica.

Fig. 4.8: Curvas de refletividade teórica e experimental de uma superfície polida com 104,0 nm e 97,6 nm de SiO_2 respectivamente (a medida experimental corresponde à refletância hemisférica).

Como comentado anteriormente, as discrepâncias, para longos comprimentos de onda, devem-se às reflexões produzidas pela superfície posterior, e para curtos comprimentos de onda, à hipótese assumida, que considera os materiais utilizados nas camadas anti-refletores, assim como o silício, como materiais pouco absorventes.

Verifica-se que a densidade de corrente integrada obtida com a curva de refletividade teórica, $J_{sc}=33,22 \text{ mA/cm}^2$, é ligeiramente superior, à obtida com a curva de refletividade experimental, $J_{sc}=33,00 \text{ mA/cm}^2$. As perdas associadas a cada caso quando comparadas à densidade de corrente de curto-circuito integrada sem perdas por reflexão são, 14,2 e 14,7%, para as curvas teórica e experimental respectivamente.

Objetivando reduzir ainda mais as perdas por reflexão na superfície frontal das células solares, foi otimizado experimentalmente um sistema anti-refletor composto por uma superfície texturizada com uma camada de SiO_2 .

A figura 4.9 mostra a comparação entre as curvas experimentais de refletividades hemisféricas de uma superfície polida, uma superfície texturizada e uma superfície texturizada com 100,0 nm de SiO_2 .

Neste caso, cabe destacar a considerável redução na refletividade da superfície, mostrando o excelente resultado da estrutura, texturização+SiO₂.

Calculadas as densidades de corrente de curto-circuito, como comentado no item 4.4, obteve-se, $J_{sc}=37,57 \text{ mA/cm}^2$, para o caso de superfície texturizada com 100,0 nm de SiO₂, que produz apenas 2,9% de perda de corrente de curto-circuito, quando comparada com a corrente máxima J_{sc} . No caso da superfície texturizada obteve-se, $J_{sc}=34,47 \text{ mA/cm}^2$, e uma perda na corrente de curto-circuito de 10,9%.

Fig. 4.9: Curvas experimentais de refletividade hemisférica de diferentes superfícies, polida, texturizada e texturizada com uma camada de SiO₂.

4.5.1.2 Pentóxido de Tântalo (Ta₂O₅)

Com o objetivo de analisar camadas anti-refletoras simples de melhor qualidade foi escolhido o pentóxido de tântalo (Ta₂O₅), já que a técnica utilizada para a sua deposição era plenamente dominada no LME: através da utilização do "sputtering".

Como anteriormente comentado, as células solares de alto rendimento

requerem a utilização de um óxido passivador sobre a superfície do emissor. Esta etapa é fundamental para elevar a resposta da célula solar à luz ultra-violeta e ao mesmo tempo reduzir a densidade de recombinação superficial.

Assim sendo, foi realizado um trabalho de otimização teórica do Ta_2O_5 , com e sem camada passivadora de SiO_2 , visando dar subsídios para concluir se as otimizações experimentais das camadas de Ta_2O_5 poderiam ser realizadas sem a implementação experimental da fina camada de SiO_2 .

A figura 4.10 mostra valores de densidades correntes de curto-circuito integradas, com o espectro AM1,5G em células com superfícies polidas com dois diferentes sistemas anti-refletores: Ta_2O_5 e Ta_2O_5 com 5,0 nm de SiO_2 .

Na otimização da camada anti-refletores de Ta_2O_5 , sobre superfícies polidas, observa-se que a corrente de curto-circuito integrada é igual a 35,36 mA/cm^2 , para uma espessura de 71,0 nm, enquanto que, a corrente de curto-circuito integrada é de 35,40 mA/cm^2 e ocorre para 65,0 nm de Ta_2O_5 + 5,0 nm de SiO_2 .

Fig. 4.10: Corrente de curto-circuito integrada para dois sistemas anti-refletores: Ta_2O_5 e Ta_2O_5 + 5,0 nm SiO_2 , em função da espessura de Ta_2O_5 .

As perdas de corrente de curto-circuito, relacionadas com as curvas de

refletividades observadas nesta figura são, 8,6% ($J_{sc} = 35,36 \text{ mA/cm}^2$, com 71,0 nm de espessura de Ta_2O_5) e 8,5% ($J_{sc} = 35,40 \text{ mA/cm}^2$, com espessura de 65,0 nm de Ta_2O_5 e 5nm de SiO_2).

A figura 4.11 mostra as curvas de refletividades para estes dois sistemas otimizados onde se observa que são praticamente coincidentes.

O fato de que as espessuras ótimas, para cada caso, estivessem muito próximas entre si permitiu a realização do estudo sem a utilização da camada passivadora de SiO_2 , o que facilitou enormemente toda a otimização experimental.

Assim sendo, a não utilização da camada de dióxido de silício não invalida as conclusões experimentais obtidas, ficando a deposição das estruturas, $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$, para quando forem realizadas células solares completas.

Fig. 4.11: Curvas de refletividades teóricas, $R(\lambda)$, de dois sistemas anti-refletores otimizados: Ta_2O_5 e $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5,0 \text{ (nm) SiO}_2$, em função do comprimento de onda.

A análise e otimização experimental de Ta_2O_5 sobre superfícies polidas e texturizadas serão incluídas em trabalhos futuros.

4.5.2 Camadas anti-refletoras duplas

As camadas anti-refletoras duplas de sulfeto de zinco (ZnS) e fluoreto de magnésio (MgF_2) são amplamente utilizadas em células de alto-rendimento^{32,33}.

Neste trabalho realiza-se a otimização teórica destas camadas duplas, assim como, a influência da fina camada de SiO_2 sobre a curva de refletividade, ficando o seu desenvolvimento experimental sobre superfícies polida e texturizada para trabalhos futuros.

As figuras 4.12 e 4.13 mostram os valores teóricos das correntes de curto-circuito integradas, com o espectro AM1,5G, para os sistemas anti-refletores: $\text{MgF}_2 + \text{ZnS}$ e $\text{MgF}_2 + \text{ZnS} + 5,0 \text{ nm de SiO}_2$, considerando diferentes espessuras de MgF_2 e ZnS.

Fig. 4.12: Correntes de curto-circuito integradas como função das espessuras de ZnS e MgF_2 .

A partir da figura 4.12, verifica-se que o máximo de corrente de curto-circuito integrada é de 37,642 mA/cm^2 para 107,0 nm de MgF_2 e 60,6 nm de ZnS.

Fig. 4.13: Correntes de curto-circuito integradas em função das espessuras de ZnS e MgF₂ contando com 5,0 nm de SiO₂.

Na figura 4.13, que representa a estrutura anterior com a influência do SiO₂ passivador, o máximo de corrente é de 37,635 mA/cm² (108,0 nm de MgF₂+54,4 nm de ZnS+5,0 nm de SiO₂).

Na figura 4.14, que mostra as curvas de refletividade dos dois sistemas otimizados em função do comprimento de onda, pode-se notar que são praticamente coincidentes, indicando que não há grandes diferenças quando passamos do sistema anti-refletor sem passivação para o sistema com passivação, sendo, portanto de fácil implementação nas otimizações experimentais de células completas. Nesta figura, por simplificação, utilizou-se 60,5 nm e 54,0 nm de ZnS, para os casos em estudo, com e sem dióxido passivador, respectivamente.

As perdas de corrente de curto-circuito associadas à ambos os sistemas, com e sem camada de SiO₂, e relacionadas com a corrente máxima, supondo reflexão nula, são: 2,73% ($J_{sc} = 37,642 \text{ mA/cm}^2$, para MgF₂-ZnS) e 2,75% ($J_{sc} = 37,635 \text{ mA/cm}^2$, para MgF₂-ZnS-SiO₂).

Fig. 4.14: Curvas de refletividade de dois sistemas anti-refletores: 107,0 nm, MgF₂+60,5 nm, ZnS e 108,0 nm, MgF₂+54,0 nm, ZnS+5,0 nm SiO₂.

Estas camadas quando associadas com superfícies texturizadas permitem uma sensível redução da refletividade da superfície a valores próximos de zero, em quase todos os comprimentos de onda. As células tipo PESC ("passivated emitter solar cell"), por exemplo, possuem superfície "grooved" e dupla camada anti-refletores chegando a valores de eficiência de $\eta=22,3\%$ ³².

4.6 Quadro resumo entre as densidades de corrente de curto-circuito integradas a partir de diferentes sistemas anti-refletores

Tipo de camada	(J_{sc}) (0 % perdas) (mA/cm ²)	Otimização Teórica W (nm)- J_{sc} (mA/cm ²)	(Δ) Teórico (%) (perdas com camadas)	Resultados Experim. W(nm)- J_{sc} (mA/cm ²)	(Δ) Experim. (%) (perdas com camadas)
SiO ₂	38,70	(104,0)- 33,22	14,2	(97,6) - 33,00	14,7
Text.	38,70	_____	_____	34,47	10,9
Ta ₂ O ₅	38,70	(71,0) - 35,36	8,6	_____	_____
Text. +SiO ₂	38,70	_____	_____	(100,0) - 37,57	2,9
MgF ₂ +ZnS	38,70	(107,0-60,6) 37,642	2,7	_____	_____

4.7 Condicionamento dos fornos

A importância da realização de limpezas regulares dos fornos, visando uma redução na quantidade de impurezas, vem sendo publicada insistentemente^{12,35}. Pois, mediante a limpeza dos fornos com o uso de aditivos clorados, as impurezas são levadas para fora da zona de oxidação, ou seja, para as regiões mais frias do tubo.

Estas impurezas podem ser introduzidas no tubo através dos diferentes processos realizados, pelo ambiente após o seu resfriamento, ou mesmo segregadas a partir das paredes do próprio tubo. De acordo com Green¹², durante uma oxidação convencional de uma hora de duração, a 1000 °C, são introduzidas diversas impurezas como Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Ta, Zn e Zr, em concentrações médias da ordem de 2×10^{13} a 3×10^{14} cm⁻³. O

mesmo autor cita como exemplo que, 48 horas após a realização de uma limpeza, a contaminação de Cu pode chegar a ser dez vezes maior.

Baseados neste fato, foram introduzidas limpezas nos fornos, utilizando tricloroetano 1,1,1 (C_{33}) a uma temperatura de 1200 °C e com uma concentração molar superior a 1,25%, como comentado anteriormente.

Apesar das incertezas relacionadas com as exatas condições desta etapa, devido à precariedade dos fornos, este procedimento foi implementado ao processo de fabricação, tendo sido utilizado antes das etapas de oxidação térmica seca, para a definição da área ativa, e previamente à redistribuição dos dopantes. Esta limpeza realizava-se sempre que um processo fosse iniciado com mais de uma semana após a finalização do anterior. As limpezas foram realizadas durante 240 minutos em todos os casos.

4.8 Formação do emissor frontal n^+

Objetivando desenvolver emissores com concentrações de dopantes e espessuras otimizadas, obtidas pelo estudo teórico desenvolvido no capítulo 3, foram processados emissores frontais com perfis gaussianos através de duas tecnologias: implantação iônica e pré-deposição-redistribuição.

O processo de implantação iônica permite um excelente controle sobre a quantidade de dopantes implantados, contudo provoca danos à rede cristalina. Assim sendo, foram utilizadas baixas energias de implantação ($\approx 7,5$ KeV).

Buscando as doses necessárias para a obtenção das concentrações de dopantes otimizadas foram realizadas simulações teóricas utilizando o programa T-SUPREM4.

As doses utilizadas foram: $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, para superfícies polidas, e $8,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, para superfícies texturizadas, uma vez que neste caso, a razão existente entre as faces laterais e a base da pirâmide é de $\sqrt{3}$.

O processo de pré-deposição em tubo aberto tem como característica básica o difícil controle sobre a quantidade de impurezas dopantes,

fundamentalmente devido às dificuldades envolvidas no controle dos fluxos dos gases.

Não obstante, este processo pode proporcionar a obtenção de maiores eficiências. De acordo com A. Cuevas et. al.²⁴, células fabricadas com resistividades de base de, $\rho_b=0,3 \Omega \cdot \text{cm}$ com emissores frontais realizados com difusão em duas etapas com, $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e $W_E=1,2 \mu\text{m}$, permitiram a obtenção dos seguintes parâmetros elétricos, $J_{sc}=33,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=646 \text{ mV}$, $FF=0,804$ e $\eta=17,2\%$. Contudo, quando as células foram realizadas através da implantação iônica com concentrações superficiais de dopantes de $N_s=6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E=1,88 \mu\text{m}$, os resultados foram, $J_{sc}=30,9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=623 \text{ mV}$, $FF=0,79$ e $\eta=15,1\%$.

O processo de pré-deposição de dopantes em tubo aberto foi realizado utilizando uma concentração de 0,05% de POCl_3 , tendo como objetivo alcançar uma concentração superficial de dopante de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

A etapa de redistribuição em ambos tipos de emissores foi realizada em tubo aberto, sendo que a determinação da profundidade da junção foi ajustada em função da temperatura e do tempo de permanência. Parte desta redistribuição era realizada conjuntamente com o crescimento do dióxido de silício espesso; que além de atuar como passivador, era a melhor estrutura anti-refletora disponível, quando utilizado conjuntamente com a texturização.

Posteriormente, ao crescimento da camada anti-refletora depositava-se o alumínio e a redistribuição dos átomos de fósforo na região frontal tinha a sua continuidade conjuntamente com a etapa de redistribuição dos átomos de alumínio para a formação do emissor p^+ .

4.9 Formação do emissor p^+ e armadilhamento de impurezas

Os benefícios da formação da junção homopolar são conhecidos desde 1970, quando foram desenvolvidas células com base de tipo p, com resistividades de $10 \Omega \cdot \text{cm}$, com a introdução de uma região altamente dopada no lado posterior (emissor p^+), passando seu rendimento de 5 para 10% ⁶¹.

Com a utilização de um emissor posterior p^+ , a recombinação na superfície posterior da célula solar pode ser reduzida em até três ordens de grandeza, através do efeito refletor de portadores minoritários. Desta forma, o efeito deste tipo de emissor, produz um aumento na tensão de circuito aberto, na densidade de corrente de curto-circuito e por conseguinte uma melhoria da eficiência da célula solar.

Por outro lado, a utilização do alumínio como estrutura (Back Surface Field), através de uma deposição e posterior redistribuição a uma temperatura de 1100 °C, além dos efeitos benéficos citados anteriormente, possui a característica de realizar um armadilhamento de impurezas. Trabalhos publicados na literatura citam que, com a utilização do alumínio, a concentração de impurezas como, Co, Ti, Cu, Fe e Ni podem chegar a ser reduzidas em duas ordens de grandeza, diminuindo gradualmente seu efeito ao adentrar-se na região da base⁶².

Recentemente Amick et. al.⁶³ mostraram que a melhoria da tensão de circuito aberto é crescente com a espessura do Al depositado para a formação do BSF. Este trabalho, contraditoriamente ao citado anteriormente, mostra que a melhoria da V_{oc} se deve basicamente à formação do BSF e não ao armadilhamento de impurezas. Entretanto, é de consenso geral que a utilização de um emissor posterior eficaz, é de suma importância para a redução da velocidade de recombinação imposta pela superfície posterior⁶⁴.

Quando foi iniciado o desenvolvimento realizado nesta Dissertação, trabalhava-se com uma especificação de 2 μm de espessura de alumínio, com o objetivo de que o emissor posterior fosse eficaz. Desta forma, as deposições de alumínio foram programadas para serem realizadas em um canhão de elétrons que encontrava-se nas salas limpas, em um ambiente muito mais limpo que o das evaporadoras, por sua vez, instaladas em um ambiente altamente contaminado.

Assim, as primeiras células realizadas tiveram seus emissores posteriores p^+ , formados mediante a deposição de 0,5-0,6 μm de Al, com a subsequente redistribuição a 1100 °C durante 150 min, etapa realizada conjuntamente com a finalização da redistribuição dos átomos de fósforo do

emissor n^+ . Nestas células comprovaram-se problemas como, uma resistência série elevada (com o conseqüente baixo fator de forma), e um tempo de vida de portadores minoritários em base muito baixo.

A dificuldade encontrada para a obtenção da espessura de alumínio requerida, radicava na impossibilidade de depositar espessuras elevadas deste tipo de material através do canhão de elétrons. A partir desta comprovação tentou-se realizar a deposição em diversas etapas, tendo-se chegado a espessuras de $1,0 \mu\text{m}$ de Al, que também resultou insuficiente para a obtenção de bons resultados.

Como último recurso, a deposição de alumínio foi realizada utilizando uma evaporadora de efeito Joule, solução extrema, que estava sendo evitada devido aos problemas de contaminação, uma vez que após a deposição do Al, situa-se a etapa mais delicada do processo, a redistribuição dos dopantes e a formação dos emissores frontal e posterior. Assim sendo, qualquer contaminação ocorrida durante a etapa prévia, certamente contribuirá limitando o potencial rendimento da célula solar.

4.10 Formação dos emissores duplamente difundidos (DD)

Como comentado anteriormente, o estudo de emissores homogêneos envolve emissores com a mesma concentração de dopantes em toda a área da célula.

Conforme observado na figura 3.3.b, emissores moderadamente dopados e profundos sob as regiões metalizadas se comportam como emissores transparentes, onde a alta densidade de recombinação, J'_{oe} produzida por estes emissores é dominada pela recombinação na superfície.

A comparação da densidade de corrente de recombinação, J'_{oe} destes emissores mostra que, quanto maior a concentração superficial de dopantes tanto menor será a J'_{oe} , quando considerada uma superfície metalizada ($S_p=3 \times 10^6 \text{ cm/s}$), ver figura 3.1. Logo, emissores com concentrações da ordem de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e relativamente espessos são requisitados para estas regiões.

A diminuição da densidade de corrente de recombinação resulta na obtenção de maiores tensões de circuito aberto, como pode ser observado na figura 3.16, onde são comparadas as tensões de circuito aberto obtidas por células solares com emissores homogêneos e duplamente difundidos em função da espessura dos emissores passivados.

Como o principal objetivo deste trabalho era melhorar a eficiência das células processadas neste laboratório, optou-se por fabricar emissores duplamente difundidos, maximizando, assim, as tensões de circuito aberto das células solares.

A fim de aumentar a concentração de dopantes sob a região a ser metalizada, uma segunda dopagem foi realizada sob a região dos contatos por implantação iônica, com uma energia de 7,5 keV, e doses de 5×10^{14} e $8,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ para superfícies polidas e texturizadas respectivamente. Esta implantação foi seguida por uma redistribuição a 1000 °C durante 30 min.

4.11 Grades de metalização e espessamento metálico

O nosso objetivo inicial previa a utilização de um conjunto de fotomáscaras específico (já adequadamente dimensionado) para o desenvolvimento das células realizadas neste trabalho.

No entanto, não foi possível a utilização do gerador de padrões para a sua obtenção devido a sua inoperabilidade durante todo o tempo em que durou o desenvolvimento do trabalho experimental.

Assim sendo, foram utilizados os grupos de fotomáscaras já existentes, embora estas não estivessem especificamente desenvolvidas para as particularidades das células aqui processadas, com a incorporação da texturização anisotrópica.

Os dois conjuntos utilizados possuem as seguintes características:

1. fotomáscaras com 19 dedos de 30 μm de largura, desenvolvidas para a utilização em células espaciais por A.F. Beloto⁶⁵;
2. fotomáscaras com 69 dedos de 5 μm , desenvolvidas para uso em células de alto rendimento com superfícies não texturizadas.

As figuras 4.15 e 4.16 são micrografias obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com ampliações de 3100 e 2720 vezes respectivamente, e têm por objetivo ilustrar a superfície frontal das células.

A figura 4.15 mostra uma ampliação da região de contato entre um dedo metálico e a barra principal (“busbar”), e a figura 4.16 mostra o perfil de um dedo metálico, depositado sobre uma lâmina texturizada.

Fig. 4.15: Micrografia com ampliação de 3100 vezes, destacando a região de contato entre o dedo metálico e a barra principal de uma lâmina texturizada.

Fig. 4.16: Micrografia do perfil de uma lâmina texturizada com uma ampliação de 2720 vezes, destacando um dos dedos da grade metálica.

4.12 Conclusões

No item 4.6 mostra-se uma comparação entre as densidades de corrente de curto-circuito integradas a partir de diferentes sistemas anti-refletores.

Pode-se observar que os sistemas anti-refletores mais eficientes, se colocados em ordem crescente, estão compostos por: 104,0 nm e 97,6 nm de SiO_2 sobre superfície polida, (resultados teórico-experimentais); superfície texturizada, (experimental); 71,0 nm de Ta_2O_5 sobre superfície polida, (teórico); 100,0 nm de SiO_2 sobre superfície texturizada, (experimental) e 107,0 nm de MgF_2 + 60,6 nm de ZnS sobre superfície polida, (teórico).

Entretanto, observa-se um acréscimo de apenas 0,19% na densidade de corrente de curto-circuito integrada da superfície texturizada com uma camada de SiO_2 em relação ao sistema MgF_2 + ZnS sobre superfície polida.

Assim, pode-se concluir que a utilização de um sistema anti-refletor composto por, uma camada de SiO_2 sobre uma superfície texturizada produz um excelente resultado, além de permitir a sua implementação com menor custo, por não envolver deposições à vácuo.

As células solares foram fabricadas com emissores duplamente difundidos (DD). Inicialmente sob a área ativa dos emissores foram utilizadas duas diferentes tecnologias: implantação iônica, e posteriormente, na expectativa de melhorar a eficiência do dispositivo, implementou-se a pré-deposição-redistribuição em tubo aberto. Em ambos os casos, a região mais dopada, sob a região a ser metalizada, foi obtida através da implantação iônica.

Os emissores posteriores foram formados pela deposição de alumínio e sua posterior redistribuição. Embora as espessuras necessárias fossem da ordem de 2 μm , as deposições de alumínio realizadas no canhão de elétrons não ultrapassaram 1 μm , fato este que produziu baixos resultados nos valores elétricos de saída do dispositivo. Como solução, a deposição foi realizada em uma evaporadora por efeito Joule, apesar da contaminação introduzida.

Embora, com a contaminação introduzida, as limpezas periódicas realizadas nos tubos com compostos clorados, C_{33} , permitiram a manutenção do tempo de vida de portadores minoritários na região de base.

5. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

5.1 Introdução

Neste trabalho foram desenvolvidas células solares de tipo n^+pp^+ , que se caracterizam por possuírem emissores frontais realizados através de dupla difusão (DD), espessos e moderadamente dopados, fabricados através da implantação iônica e da pré-deposição-redistribuição em tubo aberto. Os emissores posteriores foram construídos a partir de alumínio, visando aproveitar o efeito do armadilhamento de impurezas.

Neste capítulo, são analisadas as células solares mais representativas dos processos utilizados, dando especial ênfase ao comportamento dos emissores frontais. Na caracterização foram utilizadas as medidas habituais I_xV , no escuro e sob iluminação, resposta espectral ou eficiência quântica, assim como o “spreading resistance” e ainda a técnica do decaimento fotocondutivo para avaliar o tempo de vida de portadores minoritários na base das células solares.

Nas situações nas quais não foi possível a realização de uma medida direta, como no caso dos perfis de dopantes dos emissores, foi utilizado o programa de simulação de processos, T-SUPREM4. As comparações teórico-experimentais foram realizadas utilizando o programa descrito no capítulo 2.

As células obtidas também foram comparadas com células de mesma tecnologia^{22,56} e com uma célula desenvolvida pelo Professor Andrés Cuevas, na Australian National University (ANU), célula esta que possui uma tecnologia mais refinada que a utilizada neste trabalho.

5.2 Caracterização do emissor frontal, n^+ , das melhores células processadas

De acordo com as otimizações teóricas realizadas no capítulo 3, os melhores emissores duplamente difundidos (DD), estariam caracterizados

por possuírem concentrações de dopantes superficiais, $N_s=1 \times 10^{19}$ - $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e espessuras $W_E=1,2$ - $2,0 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, considerando o caso de uma superfície passivada. Na superfície metalizada estes valores correspondem a uma concentração superficial de $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, com uma espessura $W_E=2,0 \text{ }\mu\text{m}$.

Com o objetivo de caracterizar experimentalmente os emissores desenvolvidos, estes, foram medidos através de um equipamento de “spreading resistance”. Este equipamento caracteriza-se por medir a resistência do material através de um sistema de quatro pontas realizando uma varredura em um intervalo previamente determinado (neste caso, a amostra é previamente desbastada com um ângulo necessário, permitindo que as pontas de prova do sistema percorram toda a região do emissor no sentido de sua profundidade). Com o auxílio de uma curva que relaciona as resistências medidas em vários substratos, (utilizados como padrão), com as resistividades medidas, obtém-se a concentração de dopantes da amostra a ser caracterizada.

Entretanto, quando há um gradiente de concentração de dopantes ao longo da profundidade, como no caso do emissor, a citada curva padrão, não pode ser utilizada para a obtenção das correções necessárias. Neste caso, torna-se necessária de uma análise mais completa baseada na teoria de semicondutores, visando a obtenção do perfil de dopagem do emissor em função da resistência medida. Infelizmente, os programas utilizados para as correções e obtenção do perfil de dopagem não foram fornecidas pelo fabricante, tornando não confiáveis os valores obtidos para as concentrações de dopantes. Assim sendo, foram consideradas como corretas apenas as medidas das profundidades de junção.

Uma vez que não havia alternativa para a caracterização direta do perfil de dopante, foi utilizada a opção de simular os perfis dos emissores através do programa de simulação de processos, T-SUPREM4. Assim, utilizando os passos dos processos de fabricação, com suas temperaturas, tempos e fluxos de gases, foi possível a obtenção de uma utilíssima simulação do perfil de dopante do emissor. Esta simulação tem um elevado

grau de confiabilidade uma vez que se possuía a resistência de folha dos emissores fabricados.

A tabela 5.1 mostra uma comparação entre os tipos de superfície, os processos de fabricação utilizados, as concentrações de dopagem superficiais, N_s , as espessuras dos emissores, W_E , e as resistências de folha teóricas e experimentais, $R_{\square}$. Os resultados observados no caso da célula texturizada N-7-2, foram obtidos através de uma lâmina teste polida denominada T-9-2, que acompanhou todo o processo seguido pela célula texturizada.

Tabela 5.1: Tipos de superfícies, processos de fabricação, N_s , W_E e $R_{\square}$, obtidos para emissores compostos por regiões passivadas e metalizadas (emissores com perfis gaussianos obtidos em duas células solares representativas).

			Simulação teórica através do T-SUPREM4						Result.
			(cm ⁻³)		(μm)		(Ω/□)		exp.
Nome	Sup.	Proc.	N _s região pass. (teórica)	N _s região metal. (teórica)	W _E teo.	W _E exp.	R _□ região metal. (teó.)	R _□ região pass. teó.	R _□ região pass. exp.
T-9-2	Poli. +SiO ₂	Dif+ Impl.	1,1x10 ¹⁹	5,9x10 ¹⁹	0,79	0,80	60,2	127,0	128,0
N-7-2	Text. +SiO ₂	Dif+ Impl.	1,1x10 ¹⁹	5,9x10 ¹⁹	0,79	0,80	60,2	127,0	128,0
FM5	Poli. +SiO ₂	Impl.+ Impl.	6,0x10 ¹⁸	2,0x10 ¹⁹	2,72	2,54	60,6	77,4	_____

De acordo com a tabela 5.1, os valores experimentais W_E , medidos utilizando o “spreading resistance” mostram uma excelente concordância com os obtidos através das simulações teóricas realizadas com o

T-SUPREM4. Também pode-se observar que as resistências de folha dos emissores, $R_{\square}$, para ambos casos sobre as regiões metalizadas estão muito próximas.

No caso da região passivada, para a célula N-7-2, observa-se um excelente ajuste entre o resultado teórico obtido através do T-SUPREM4, $R_{\square}=127,0 \text{ } \Omega/\square$, e o resultado experimental, $R_{\square}=128,0 \text{ } \Omega/\square$, na região passivada. No caso da célula FM5, não foi possível a obtenção do resultado de resistência de folha experimental, uma vez que, a célula teste que a acompanhava, rompeu-se antes da finalização do processo, impedindo a finalização de sua fabricação sob as mesmas condições.

Outro fato importante é que as espessuras e as concentrações superficiais de dopantes atingidas experimentalmente estão próximas aos valores resultantes das otimizações teóricas realizadas.

Na figura 5.1 pode ser observado o perfil de dopantes da célula N-7-2 em função da profundidade (y) e da superfície do emissor (x), obtido a partir das simulações realizadas com o programa T-SUPREM4.

Fig. 5.1: Concentração de dopantes de fósforo, $N_d(x)$, em função da profundidade (y), e da superfície do emissor (x), (célula N-7-2).

Nesta figura pode-se observar as distintas concentrações de dopantes existentes; sob a região metalizada, $N_s=5,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, assim como, na região passivada, $N_s=1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. No caso mostrado na figura, os perfis estão referidos à dopagem da base, $N_b=3,82 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_b=0,4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, valor atingido no caso desta célula para uma profundidade $W_E \cong 0,80 \text{ } \mu\text{m}$, (espessura do emissor).

As análises teóricas realizadas no capítulo 3 mostram que emissores espessos podem ser responsáveis por uma parte muito importante da corrente total gerada em uma célula solar. De acordo com as figuras 3.4 e 3.9, do citado capítulo, observa-se que emissores passivados com $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e com $2,0 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura, geram cerca de $16,8 \text{ mA/cm}^2$, ou seja, 43,7% da densidade de corrente de curto-circuito da célula, $J_{sc}=38,41 \text{ mA/cm}^2$, considerando um caso com $F_m=3\%$. Devido a este fato, é de fundamental importância que este tipo de emissor experimental apresente uma elevada eficiência quântica, visando a extração de todas as suas potencialidades.

A fim de caracterizar as células solares desenvolvidas neste trabalho, foram realizadas no LME, medidas de, curvas $I \times V$ no escuro e sob iluminação (100 mW/cm^2), $I_{sc} \times V_{oc}$, e eficiência quântica interna $Q_i(\lambda)$. Estas células também foram medidas no (LAS-INPE), pelo Dr. Antonio Fernando Beloto, tendo sido obtidas suas características $I \times V$ com iluminação (AM1,5G).

As melhores células foram enviadas ao National Renewable Energy Laboratory (NREL), tendo sido obtidas suas características $I \times V$ sob iluminação (AM1,5G-espectro ASTM E 892-87), assim como as eficiências quânticas externas $Q_{ext}(\lambda)$.

Na figura 5.2 podem ser observadas as eficiências quânticas externas, $Q_{ext}(\lambda)$, (fornecidas pelo NREL), em função do comprimento de onda, λ , de células com dois tipos diferentes de superfície: texturizada e polida, N-7-2 e FM5, respectivamente.

Fig. 5.2: Eficiência quântica externa relativa, $Q_{\text{ext}}(\lambda)$, em função do comprimento de onda λ , (medidas pelo NREL).

Nesta figura pode-se notar a diferença existente entre os valores de eficiência quântica para $\lambda=400$ (nm), sendo $Q_{\text{ext}}(\lambda)=0,90$ para a célula N-7-2 (texturizada com SiO_2), enquanto que para a célula FM5, $Q_{\text{ext}}(\lambda)=0,54$ (superfície polida com SiO_2), mostrando claramente a redução de perdas por reflexão com a introdução da texturização química.

Outro fato a ser destacado, é diferença entre os valores das eficiências quânticas para comprimentos de onda, $\lambda > 750$ nm. Esta diferença deve-se às distintas resistividades de base utilizadas; célula FM5, $\rho_b=20 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, e célula N-7-2, $\rho_b=0,4 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$.

Utilizando as curvas de refletividade em função do comprimento de onda e as áreas intrínsecas relativas a cada célula, foram calculadas as eficiências quânticas internas experimentais, $Q_i(\lambda)$.

Na figura 5.3 pode ser observada uma comparação teórico-experimental das eficiências quânticas internas, $Q_i(\lambda)$, em função do comprimento de onda, λ , no intervalo, $\lambda=400\text{-}600$ nm, para as células, N-7-2

(figura 5.3.a) e FM5, (figura 5.3.b), respectivamente. As eficiências quânticas internas teóricas foram obtidas através do programa baseado no desenvolvido teórico descrito no capítulo 2.

Fig. 5.3: Comparação teórico-experimental entre as eficiências quânticas internas, $Q_i(\lambda)$ em função do comprimento de onda, λ , no intervalo, $\lambda=400-600$ nm. A fig. 5.3.a apresenta os dados relativos à célula N-7-2, enquanto que a fig. 5.3.b apresenta os referentes à célula FM5.

Ajustando os parâmetros internos teóricos de modo a simular as curvas experimentais, verificou-se que as velocidades de recombinação da superfície frontal (ajustadas teoricamente através dos resultados de $Q_i(\lambda)$ experimentais, podem ser estimadas em $S_p=2 \times 10^6$ cm/s sob as regiões metalizadas, e $S_p=9,0 \times 10^3$ cm/s, e $S_p=2,5 \times 10^3$ cm/s, sob as regiões passivadas para as células N-7-2 e FM5, respectivamente.

O aumento da velocidade de recombinação superficial observado para o caso da célula com superfície texturizada (N-7-2), deve-se, a um aumento da área de superfície neste tipo de estrutura, e devido a uma maior recombinação nos planos (111)⁶⁶, expostos pelo ataque químico preferencial.

A partir da citada figura, pode-se concluir que os emissores duplamente difundidos (DD), apresentam elevadas eficiências quânticas internas garantindo um bom desempenho; sendo os valores experimentais, para $\lambda=400$ nm, $Q_i(\lambda)=0,923$ e $Q_i(\lambda)=0,938$; para as células N-7-2 e FM5 respectivamente, enquanto que, os valores teóricos obtidos, para $\lambda=400$ nm, foram similares.

5.3 Comparação entre células com emissores de mesma tecnologia (implantação iônica)

Anteriormente à realização deste trabalho, já havia sido realizado um esforço no sentido de melhorar o rendimento das células solares fabricadas no LME. Trata-se de uma Dissertação de Mestrado²⁷, onde chegou-se ao desenvolvimento de células solares com emissores frontais profundos, duplamente dopados, e realizados através da implantação iônica. Estas células possuíam superfície polida com uma camada anti-refletora de SiO_2 .

Dada a similaridade entre esta tecnologia com a utilizada em algumas das células desenvolvidas neste trabalho, realiza-se a seguir, uma avaliação do desempenho das células mediante uma comparação entre as mais representativas de ambos os trabalhos.

A tabela 5.2 mostra uma comparação entre as características dos emissores frontais da célula FM5 e da célula S-64, desenvolvidas, neste e no

trabalho anterior²⁷, respectivamente. Nesta tabela estão relacionados os valores teóricos de concentração superficial de dopante, N_s , e espessura, W_E , obtidos através de simulações teóricas com o programa T-SUPREM, no caso da célula S-64 e T-SUPREM4, para a célula FM-5.

Tabela 5.2: Comparação teórica entre emissores duplamente difundidos de duas células com mesma tecnologia (implantação iônica).

Nome	ρ_b ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Sup.	Proc.	N_s região pass. (teórica)	N_s região metal. (teórica)	W_E (teórica)
FM5	20	Poli. +SiO ₂	Impl.+ Impl.	$6,0 \times 10^{18}$	$2,0 \times 10^{19}$	2,72
S-64	1	Poli. +SiO ₂	Impl.+ Impl.	$7,5 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{19}$	2,0

A melhor célula, desenvolvida no citado trabalho, denominada S-64 foi medida posteriormente à apresentação da Dissertação de Mestrado (2/1995) pelo Fraunhofer Institute für Solare Energiesysteme, (Instituto Fraunhofer), obtendo-se os seguintes resultados; $J_{sc}=30,09 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=621,62 \text{ mV}$, $FF=0,769$ e $\eta=14,4 \pm 0,3\%$.

Com o objetivo de confirmar os valores medidos pelo citado instituto, uma vez que a célula havia sido previamente caracterizada na Universidade Politécnica de Madrid (tendo sido fornecidos melhores resultados), foi realizado o cálculo da corrente de curto-circuito integrada a partir da eficiência quântica fornecida pelo Instituto Fraunhofer, utilizando o mesmo espectro solar (AM1,5G), usado pelo citado centro. O resultado da corrente integrada foi de, $J_{sc}=32,23 \text{ mA/cm}^2$, que deve ser comparado com $J_{sc}=32,49 \text{ mA/cm}^2$, que representa a densidade corrente de curto-circuito da célula solar descontando-se a área recoberta pela grade de metalização. Da comparação entre estas correntes observa-se um excelente ajuste, fato que

transmite uma elevada confiabilidade nas medidas realizadas no citado instituto.

Comparando-se as células de mesma tecnologia entre ambos trabalhos tem-se: $J_{sc}=30,09 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=621,62 \text{ mV}$, $FF=0,769$ e $\eta=14,4 \pm 0,3\%$, (medidas no Instituto Fraunhofer), para a célula S-64, e, $J_{sc}=32,07 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=580,4 \text{ mV}$, $FF=0,73$ e $\eta=13,5 \pm 0,3\%$, no caso da célula FM5, (medidas do NREL).

Verifica-se que no caso da célula FM5, houve uma pequena melhora, apenas no caso da corrente de curto-circuito, observando-se uma extremamente baixa tensão de circuito aberto e fator de forma.

No caso da célula solar FM5, considerando um fator de idealidade, $m=1$, e a tensão de circuito aberto de $V_{oc}=580,4 \text{ mV}$, obtém-se uma densidade de corrente de recombinação total, $J_{o1}=5,01 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$.

Utilizando os parâmetros internos obtidos através do ajuste teórico realizado na curva de eficiência quântica interna, (figura 5.3.b), a densidade de corrente de recombinação para este tipo de emissor pode ser estimada em $J'_{oe} \approx 5,5 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$, considerando-se a correção para 25°C . Destes resultados, pode-se observar que, a baixa qualidade desta célula deve-se à região da base, que contribui com uma elevadíssima densidade de corrente de recombinação $J_{ob} \approx 4,96 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$, (onde $J_{ob}=J_{o1}-J'_{oe}$).

Algumas células do mesmo lote de fabricação foram enviadas ao Professor Andrés Cuevas da Australian National University, para uma avaliação do comportamento das correspondentes regiões de base. As medidas foram realizadas em um sistema baseado no decaimento fotocondutivo (PCD), tendo sido obtidos tempos de vida de portadores minoritários na região de base de $\tau_b \approx 1 \text{ }\mu\text{s}$, em células com resistividades de base de $\rho_b=20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Este resultado é extremamente reduzido, uma vez que, para esta resistividade, o tempo de vida de portadores minoritários deveria ser da ordem de $\tau_b \approx 362 \text{ }\mu\text{s}$, considerando as expressões de tempo de vida de Kendall, publicado em⁶⁷, valor que corresponde a um comprimento de difusão de $L_b=990 \text{ }\mu\text{m}$ ⁴⁹.

Baseando-se nos resultados anteriormente comentados e na figura 5.3.b, conclui-se que a célula FM5, está limitada pela recombinação na região de base, sendo o emissor de ótima qualidade. A razão mais plausível para este comportamento pode estar relacionada com uma elevada contaminação por impurezas, durante os processos de limpeza e ou oxidação-difusão nos tubos.

Além deste fato, acredita-se que o emissor p^+ não tenha contribuído adequadamente ao efeito BSF, e que ao mesmo tempo não tenha produzido o esperado armadilhamento de impurezas na região de base. Este fato está associado à dificuldade encontrada nas deposições de alumínio realizadas com o canhão de elétrons do LME, equipamento este, não adaptado para a deposição de elevadas espessuras de alumínio. Esta ocorrência já foi comentada no capítulo 4, e está sendo considerada como a principal responsável pelas baixas prestações das células em que foi utilizado o citado equipamento.

5.4 Análise de uma célula com emissor realizado através de pré-deposição-redistribuição em tubo aberto

A melhor célula deste trabalho, N-7-2, está caracterizada por ter seu emissor formado por pré-deposição-redistribuição em tubo aberto em toda área intrínseca e implantação iônica sob a região metalizada.

Para avaliar as implementações realizadas, torna-se imprescindível uma detalhada caracterização desta célula.

Neste item foram realizadas análises das suas curvas $I \times V$ sob iluminação e no escuro e da característica $I_{sc} \times V_{oc}$. Mediante comparações teórico-experimentais, foram estimados parâmetros internos como, comprimento de difusão da base, e densidade de corrente de recombinação da base.

No item 5.2 esta célula teve seu emissor caracterizado através de técnicas como o “spreading resistance” e por simulações teóricas utilizando o programa T-SUPREM4. Foi realizada também uma comparação teórico-

experimental entre as eficiências quânticas internas, destacando-se o intervalo de comprimentos de onda, $\lambda=400-600$ nm (região de interesse do emissor).

No citado item ficou demonstrada a eficácia das tecnologias de formação de emissores profundos e duplamente difundidos, obtidos através da implantação iônica e através da pré-deposição-redistribuição, onde ambos emissores analisados permitiram alcançar elevadas eficiências quânticas para $\lambda=400$ nm.

Dando seqüência ao trabalho, foi realizado, um ajuste teórico aos dados experimentais de eficiência quântica interna, $Q_i(\lambda)$, da célula N-7-2, para todo o intervalo de absorção do silício, $\lambda=400-1100$ nm. As eficiências quânticas teórica e experimental foram obtidas de modo análogo às apresentadas na figura 5.3.

Na figura 5.4 pode ser observada a comparação teórico-experimental da eficiência quântica interna, $Q_i(\lambda)$, em função do comprimento de onda, da célula mais representativa dos processos de fabricação utilizados, N-7-2.

Observando-se os resultados obtidos conclui-se que existe uma boa concordância para todos os comprimentos de onda exceto para a região (1000-1100 nm). Esta diferença ocorre devido ao armadilhamento da luz produzido por reflexões internas entre a região posterior e a texturização realizada na superfície frontal, efeito que não foi levado em conta no modelamento teórico realizado.

Com relação à base da célula N-7-2, $\rho_b=0,4 \Omega.cm$, o melhor ajuste teórico foi obtido para um comprimento de difusão de base $L_b=270 \mu m$, equivalente a um tempo de vida de portadores minoritários de $\tau_b \cong 30 \mu s$. Aqui cabe destacar que, o tempo de vida de portadores minoritários inicial para esta resistividade é de $\tau_b \cong 62 \mu s$, considerando as expressões de tempo de vida de Kendall, publicado em⁶⁷, valor que corresponde a um comprimento de difusão de $L_b=310 \mu m$ ⁴⁹.

O resultado de tempo de vida, $\tau_b \cong 30 \mu s$ é alentador, desde o ponto de vista de sua preservação após a realização de todos os processos de

temperatura elevada, levando em conta as diversas exposições à contaminação com impurezas, já discutidas no capítulo anterior.

Embora não tenha sido possível a realização de testes específicos visando a detecção das etapas responsáveis pelas citadas contaminações, acredita-se que as melhorias alcançadas, com a manutenção de um elevado tempo de vida ao final do processo, deveram-se à incorporação do C_{33} , nas limpezas dos fornos e durante a realização das etapas de oxidação.

Estas conclusões estão embasadas, no fato de que antes da implementação do C_{33} foram realizadas diversas células que apresentaram baixíssimos resultados em seus parâmetros elétricos (como por exemplo os obtidos pela célula FM5), onde o tempo de vida de portadores minoritários medido foi de $\tau_b \cong 1 \mu s$.

Fig 5.4: Comparação teórico-experimental da eficiência quântica interna, $Q_i(\lambda)$ em função de comprimento de onda.

Por outro lado, como é amplamente conhecido, bases com comprimentos de difusão da ordem ou maiores que suas espessuras são mais sensíveis à velocidade de recombinação posterior. Assim sendo, com o objetivo de desenvolver emissores posteriores mais eficazes do que o obtido na célula FM5, e por decorrência, provocar uma redução na velocidade de recombinação da superfície posterior (S_n), foram depositadas camadas mais espessas de alumínio na região posterior.

Com a utilização deste tipo de emissores, a base passa a ser afetada por uma velocidade de recombinação efetiva S_{ef} . No caso da célula N-7-2, a velocidade de recombinação efetiva, de acordo com o modelamento teórico realizado, foi estimada em 400 cm/s, valor similar ao encontrado por outros autores^{68,69} para o tipo de tecnologia utilizada.

O emissor p^+ foi teoricamente estimado com, $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, e uma espessura de $W_{p+} \cong 7,0 \text{ } \mu\text{m}$ (esta espessura foi obtida teoricamente, considerando os tempos e as temperaturas experimentais utilizadas na etapa de redistribuição dos átomos de alumínio). De acordo com Leguijt et. al.⁶⁹ e Lolgen et. al.⁴⁷, a velocidade de recombinação em superfícies posteriores no caso de células solares com emissores p^+ de alumínio situa-se no entorno de $S_n=1 \times 10^7 \text{ cm/s}$. A. Cuevas et. al.¹⁹, Bisschop et. al.²⁰, A. Cuevas et. al.²¹, estimam que esta velocidade variaria no intervalo entre 2×10^6 a $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$. Assim sendo, para a simulação do emissor p^+ foi considerada uma velocidade de recombinação da superfície posterior $S_n=5 \times 10^6 \text{ cm/s}$.

Com a obtenção dos parâmetros internos que caracterizam a célula estudada e utilizando como ferramenta o programa desenvolvido, foi possível realizar uma estimativa teórica da densidade de corrente de recombinação total, assim como de suas componentes nas regiões do emissor e base, contabilizado-se nesta última, o efeito da recombinação ocorrente no emissor posterior p^+ .

Assim sendo, a célula N-7-2 possui uma densidade de recombinação do emissor $J'_{oe}=1,38 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$, uma densidade de corrente de recombinação da base de $J_{ob}=3,78 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$; e uma densidade de corrente de recombinação total de $J_{o1}=5,16 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$, valores corrigidos para 25°C.

Sendo a densidade de corrente de curto-circuito teórica de $J_{sc}=33,30$ mA/cm², e a tensão de circuito aberto, $V_{oc}=639,7$ mV.

A caracterização experimental das células solares, quanto à densidade de recombinações parciais e total é importantíssima, uma vez que, como foi comentado no capítulo 3, figura 3.10, no caso de emissores homogêneos e figuras 3.13-3.15, para emissores DD, a tensão de circuito aberto é o parâmetro elétrico limitador na obtenção de altas eficiências.

A figura 5.5 mostra os resultados da característica $I \times V$ da célula solar N-7-2 medida sob a iluminação AM1,5G, no NREL.

Fig. 5.5: Variação da corrente em função da tensão sob iluminação, espectro

solar AM1,5G, temperatura de 25 °C, medidas realizadas no NREL.

Destas medidas, pode ser ressaltado que esta célula apresenta uma elevada tensão de circuito aberto $V_{oc}=639,6$ mV e razoáveis valores de densidade de corrente de curto-circuito $J_{sc}=33,67$ mA/cm², e de fator de forma FF= 0,784.

A tabela 5.2 mostra uma comparação teórico-experimental entre os parâmetros elétricos obtidos teoricamente pelo programa desenvolvido no capítulo 2 e experimentalmente pelo NREL para o caso da célula N-7-2. O fator de forma teórico foi obtido introduzindo uma resistência série de $r_s=0,45$ Ω.cm², (valor associado à um $F_m \cong 8,5\%$).

Tabela 5.3 Comparação teórico-experimental entre os parâmetros da célula solar N-7-2: resistividade de base, ρ_b , eficiência quântica interna $Q_i(\lambda)$, para $\lambda=400$ nm, densidade de corrente de curto-circuito integrada J_{scint} , e densidade de corrente de curto-circuito medida, J_{scmed} , e os parâmetros elétricos de saída (J_{sc} , V_{oc} , FF e η).

	ρ_b Ω.cm	Q_i $\lambda=400$ nm	J_{scint} mA/cm ² (sem grade)	J_{scmed} mA/cm ² (sem grade)	J_{sc} mA/cm ² (com grade)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
teo.	0,4	0,923	37,3	_____	33,30	639,7	0,803	17,1
exp.	0,4	0,923	37,9	37,0	33,67	639,6	0,784	16,9

Nesta tabela, fica evidenciada a boa concordância entre os dados teóricos e os experimentais. A diferença entre as densidades de corrente de curto-circuito obtidas através da curva I_xV e a partir da integral da eficiência quântica interna fornecida pelo NREL, encontra-se dentro do erro experimental de 2%. A diferença entre a densidade de corrente de curto-circuito integrada teórica (utilizando o programa desenvolvido no capítulo 2) e a medida (a partir da curva I_xV), é de 0,3 mA/cm².

Os valores encontrados para as tensões de circuito aberto teórica e experimental, apresentam uma diferença de apenas 0,1 mV, indicando também um bom ajuste quanto às densidades de corrente de recombinação nas distintas regiões do dispositivo.

A figura 5.6 mostra uma análise da célula N-7-2 através das curvas $I \times V$ no escuro e $I_{sc} \times V_{oc}$, (medidas realizadas no LME).

Fig. 5.6: Curvas $I \times V$ no escuro e $I_{sc} \times V_{oc}$ da célula N-7-2.

Utilizando os resultados da figura 5.6 foram obtidas as densidades de correntes de recombinação experimentais, características das zonas neutras (fator de idealidade $m=1$), $J_{01}=5,25 \times 10^{-13}$ A/cm², assim como, da recombinação na zona de carga (fator de idealidade $m=2$), $J_{02}=1,0 \times 10^{-7}$ A/cm².

Pode-se facilmente avaliar a contribuição das densidades de recombinação do emissor, J'_{oe} , e da base, J_{ob} , à densidade de recombinação

total experimental da célula, J_{o1} com o auxílio das J'_{oe} e J_{ob} teóricas, uma vez que estas componentes estão relacionadas entre si através da expressão $J_{o1} = J'_{oe} + J_{ob}$.

Assim, se considerado como um valor real a densidade de corrente de recombinação teórica do emissor ($J'_{oe} = 1,38 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$), a contribuição da densidade de corrente de recombinação da base à J_{o1} experimental pode ser estimada em $J_{ob}(\text{experimental}) = 3,87 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$. Por outro lado, se considerado como um valor real a densidade de corrente de recombinação teórica da base ($J_{ob} = 3,78 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$) a contribuição da densidade de corrente de recombinação do emissor à J_{o1} experimental pode ser estimada em $J_{oe}(\text{experimental}) = 1,47 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$.

A partir da densidade de corrente experimental das zonas neutras, J_{o1} e considerando o fator de idealidade do diodo, $m=1$, pode-se calcular também a tensão de circuito aberto, $V_{oc}(\text{calculado}) = 640,0 \text{ mV}$, que está em plena concordância com o valor medido pelo NREL, $V_{oc}(\text{medido}) = 639,6 \text{ mV}$ e com o valor estimado teoricamente $V_{oc} = 639,7 \text{ mV}$, conforme figura 5.5 e tabela 5.3, respectivamente.

A tabela 5.4 apresenta um resumo dos valores experimentais e teóricos das densidades de corrente de recombinação total, no emissor e na base, bem como os valores de tensão de circuito aberto experimental, (medido pelo NREL), calculado (a partir da J_{o1}) e o teórico (apresentado na tabela 5.3).

Tabela 5.4: Comparação teórico-experimental entre as densidades de corrente total, J_{o1} , densidades de corrente de recombinação do emissor, J'_{oe} , e densidades de corrente de recombinação da base, J_{ob} , relacionando-as com as tensões de circuito aberto experimentais (obtidas a partir da curva I_xV , e calculada a partir da J_{o1} experimental) e teórica (utilizando o programa desenvolvido no capítulo 2).

Resultados	J_{o1} (A/cm ²)	J'_{oe} (A/cm ²)	J_{ob} (A/cm ²)	V_{oc} (mV)	V_{oc} (calc.) (mV)
teóricos (T=25 °C)	$5,16 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{-13}$	$3,78 \times 10^{-13}$	639,7	—
experimentais (T=25 °C)	$5,25 \times 10^{-13}$	$1,47 \times 10^{-13}$ ($J_{o1} - J_{ob}$ teo.)	$3,87 \times 10^{-13}$ ($J_{o1} - J'_{oe}$ teo.)	639,6	640,0

Pode-se observar uma excelente concordância entre os resultados teóricos e experimentais, tanto quando comparadas as densidades de corrente de recombinação ou quando comparadas as tensões de circuito aberto.

A diferença existente entre as densidades de corrente de recombinação total teórica e experimental é de aproximadamente $0,09 \times 10^{-13}$ A/cm².

Há uma diferença de apenas 0,4 mV entre as tensões de circuito aberto calculadas a partir da J_{o1} , (curva $I_{sc} \times V_{oc}$), e a medida, (curva I_xV) e de 0,1 mV entre as V_{oc} teórica e a medida.

Assim, a proximidade entre os resultados das tabelas 5.3 e 5.4 valida completamente o modelo teórico e os parâmetros internos obtidos através do ajuste teórico-experimental da curva de eficiência quântica interna.

Considerando teoricamente um emissor como o realizado na célula N-7-2; pode-se separar as parcelas que compõe a densidade de corrente de recombinação, $J'_{oe} = 1,38 \times 10^{-13}$ A/cm², em: $J_{oemet} \cong 4,58 \times 10^{-14}$ A/cm² (região metalizada) e $J_{oepass} \cong 9,23 \times 10^{-14}$ A/cm², sobre a região passivada;

predominando portanto a parcela da superfície passivada. Esta diferente predominância ocorre pelo fato de que estas componentes, (J_{oepass} e J_{oemet}), contribuirão com diferentes pesos à densidade de corrente de recombinação total, J'_{oe} . A densidade de corrente da região metalizada contribui com apenas $\cong 8,5\%$, (valor do fator de sombreamento metálico F_m), da área da célula.

Cabe ressaltar que, caso o emissor fosse homogêneo, a densidade de corrente de recombinação da região metalizada passaria a ser algo superior à obtida para a região passivada $J_{oemet} \cong 1,09 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$.

Assim, a utilização da uma tecnologia de fabricação de emissores duplamente difundidos e passivados permitiu a obtenção de uma reduzida densidade de corrente de recombinação desta região. Verifica-se neste caso, que a densidade de recombinação da região de base, ($J_{ob} = 3,87 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$) contribui com cerca de 73,7% à densidade de corrente de recombinação total ($J_{o1} = 5,25 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$), comprovando, como se esperava, que esta célula está limitada pela região da base.

Outra conclusão importante se deriva do tipo de emissor, (profundo) utilizado, onde comprovou-se a reduzida influência do fator de sombreamento metálico, F_m sobre a tensão de circuito aberto, anteriormente mencionada no capítulo 3. De acordo com os resultados teóricos obtidos, considerando os parâmetros internos relativos à célula N-7-2, observa-se que os emissores se comportam como quase-transparentes ($V_{oc} = 639,70 \text{ mV}$ para $F_m \cong 8,5\%$ e $V_{oc} = 640,5 \text{ mV}$ para $F_m = 3\%$).

5.5 Comparação entre células de mesma tecnologia (difusão em tubo aberto)

Com intuito de analisar as vantagens e desvantagens da tecnologia utilizada no processamento das células, foram realizadas comparações com diversas células processadas anteriormente neste laboratório e por outras instituições.

Na figura 5.7 realiza-se uma comparação entre as eficiências quânticas internas e entre parâmetros elétricos das células N-7-2 fabricadas no (LME) e as células números 9 e 12 desenvolvidas na Universidade Politécnica de Madrid^{22,56}.

Esta comparação é muito interessante uma vez que estas células possuem a mesma tecnologia de fabricação, ou seja, possuem emissores frontais (n^+) profundos moderadamente dopados e passivados, e emissores posteriores (p^+) de alumínio. Pode-se verificar que em ambos casos os emissores estão otimizados, já que, possuem eficiências quânticas elevadas.

A célula nº 12 possui maior eficiência quântica na região de base, uma vez que sua resistividade é de, $\rho_b=21 \text{ } \Omega.\text{cm}$. Se forem comparados os parâmetros elétricos da célula nº 9, $\rho_b=0,33 \text{ } \Omega.\text{cm}$, com os da célula N-7-2, $\rho_b=0,4 \text{ } \Omega.\text{cm}$, verifica-se que as tensões de circuito aberto estão muito próximas, sendo a V_{oc} da célula nº 9, algo superior. Entretanto, a densidade de corrente de curto-circuito é sensivelmente menor para o caso da célula N-7-2, $J_{sc}=33,67 \text{ mA/cm}^2$, comparada a $J_{sc}=36,6 \text{ mA/cm}^2$ para a célula nº 9. A razão da menor corrente de curto-circuito encontrada na célula do LME, deve-se à utilização de uma grade de metalização não otimizada para utilização em células com a superfície texturizada. Da mesma forma, encontra-se um fator de forma algo inferior para o caso da célula N-7-2, que certamente está relacionado com uma maior resistência série e que deve ser atribuído à problemas de alinhamento das fotomáscaras, nas etapas envolvendo a segunda difusão de fósforo e a metalização.

Fig. 5.7: Comparação entre eficiências quânticas internas e parâmetros elétricos de células de mesma tecnologia desenvolvidas na UPM e no LME.

Torna-se evidente portanto, que a tecnologia utilizada possui um potencial similar ao alcançado pelas células da UPM, entretanto, como relatado anteriormente, e como será discutido mais adiante, esta tecnologia está fortemente limitada pela região de base.

5.6 Comparação entre células com emissores posteriores realizados sobre toda a superfície e através de pontos.

Da mesma forma, com o intuito de situarmos nossa tecnologia atual, realizou-se uma comparação entre os parâmetros elétricos da célula N-7-2 com os de uma célula solar com uma tecnologia de fabricação mais avançada.

Trata-se da célula S48-AA, desenvolvida pelo Professor Andrés Cuevas no Laboratório da Australian National University (Department of

Engineering). Esta célula está constituída por um emissor frontal espesso e um emissor posterior realizado na forma de pontos. A utilização deste tipo de emissor posterior permite que toda a superfície posterior fora dos pontos seja passivada, fato que possibilita uma significativa redução da densidade de corrente de saturação da célula solar. A célula S48-AA apresenta, $J_{sc}=31,9$ mA/cm², $V_{oc}=687,0$ mV, $FF=0,799$ e $\eta=17,5\%$ (medidas realizadas na Australian National University).

No caso da célula S48-AA, obtiveram-se densidades de corrente de recombinação total, $J_{o1}=8,25 \times 10^{-14}$ A/cm² (a partir da característica $I_{sc} \times V_{oc}$) e $J_{o1}=7,83 \times 10^{-14}$ A/cm² (calculada considerando $m=1$ e $V_{oc}=687,0$), notavelmente inferior à apresentada pela célula N-7-2, com $J_{o1}=5,25 \times 10^{-13}$ A/cm². Esta diferença traduz implicitamente uma diferença de quase 50 mV, entre as tensões de circuito aberto da célula processada com a nossa tecnologia e a célula da (ANU).

Contudo, neste caso, a densidade de corrente de curto-circuito é ligeiramente inferior à obtida na célula N-7-2 ($J_{sc}=33,67$ mA/cm²), fato irrelevante uma vez que a célula S48-AA possui uma camada anti-refletora de SiO₂ sobre superfície polida, basicamente porque estas células foram desenvolvidas visando unicamente a otimização do emissor posterior.

Em todo caso, uma vez que ambas correntes de curto-circuito estão muito próximas e obteve-se um elevado valor de, J_{o1} na célula N-7-2, se comparado ao apresentado pela célula S48-AA, confirma-se o fato de que a célula do LME está limitada pela recombinação na base.

Considerando que a diferença entre as duas tecnologias de processamento reside basicamente nas características dos emissores posteriores das células em questão, fica demonstrado que o aumento de eficiência está diretamente ligado à diminuição da densidade de corrente de recombinação devido à introdução do emissor p⁺ na forma de pontos.

5.7 Conclusões

A célula mais representativa do trabalho, célula N-7-2, alcançou bons resultados, $J_{sc}=33,67 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=639,6 \text{ mV}$ e $\eta=16,9\pm0,3\%$ de acordo com NREL e $\eta=16,6\pm0,3\%$ de acordo com o Instituto Fraunhofer (medida mais recentemente).

Quanto à eficácia dos emissores utilizados, passivados e duplamente difundidos com relação à absorção de comprimentos de onda curtos, verificou-se que permitem a obtenção de uma elevada eficiência quântica interna $Q_i(\lambda) \approx 0,923$, como pode ser observado no caso da célula N-7-2, (superfície texturizada). Entretanto, em células com tecnologia similar, com implantação iônica, com superfícies polidas foram alcançadas eficiências quânticas internas algo superiores, $Q_i(\lambda) \approx 0,938$.

Baseados nos ajustes teóricos-experimentais realizados, comprovou-se a reduzida contribuição dos emissores frontais à densidade de corrente de recombinação das células solares. Este fato comprovou que as células solares deste trabalho, estão limitadas pela recombinação na região de base.

Da comparação entre as densidades de corrente de recombinação entre os emissores FM5 e N-7-2 verifica-se que o emissor da primeira célula apresenta uma menor densidade de corrente de recombinação, $J'_{oe}=5,5 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$, enquanto que o emissor da célula N-7-2, possui $J'_{oe}=1,38 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$.

Como comentado anteriormente, a célula N-7-2 possui uma superfície texturizada e uma velocidade de recombinação de superfície, $S_p=9,0 \times 10^3 \text{ cm/s}$, superior que a da célula FM5, $S_p=2,5 \times 10^3 \text{ cm/s}$; e por decorrência, uma densidade de recombinação superficial também superior.

De acordo com previsões teóricas apresentadas na figura 3.3.a (capítulo 3), emissores moderadamente dopados apresentam componentes de densidade de recombinação superficial tanto mais influentes quanto menor forem suas espessuras. Neste caso, a célula N-7-2, que possui um emissor menos profundo apresenta uma maior sensibilidade à recombinação superficial. Assim sendo, este fato acarreta uma menor densidade de recombinação total, mesmo tendo sido a célula FM5, processada através da tecnologia de implantação iônica, supostamente inferior à tecnologia

composta por pré-deposição-redistribuição em tubo aberto, utilizada na célula N-7-2. Caso o emissor desta célula fosse realizado com as mesmas especificações de dopagem superficial, mas com uma maior espessura, (por exemplo, $W_E=4\mu\text{m}$), o emissor apresentaria uma diminuição na densidade de corrente total, que passaria a valer $J'_{oe}=1,03\times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$, fato que demonstra que os emissores espessos são menos sensíveis às condições de superfície, como concluído no capítulo 3.

Por outro lado, o significativo aumento na eficiência, alcançada pela célula N-7-2, deve-se às implementações ao processo de fabricação realizadas; tais como, a texturização, emissores DD, obtidos através de pré-deposição-redistribuição em tubo aberto, (dupla difusão em toda área ativa e implantação sob a região a ser implantada), e a utilização do tricloroetano na limpeza dos fornos e no crescimento da camada passivadora e anti-refletora de SiO_2 . Eficiências mais elevadas não puderam ser atingidas devido à uma menor corrente de curto-circuito e a um menor fator de forma.

Entretanto, devem ser consideradas as enormes dificuldades encontradas durante a realização do trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação. Neste sentido, pode ser destacado um fator principal, a extrema situação de deterioração em que se encontravam os fornos utilizados, com problemas como, ausência de patamar com temperatura constante, dificuldades para a estabilização da temperatura, diferentes temperaturas encontradas em distintos dias para uma mesma programação, além de freqüentes alternâncias entre os fornos devido à falta de peças de reposição.

A caracterização de uma célula com emissor posterior na forma de pontos, e superfície posterior passivada, mostrou que esta tecnologia proporciona uma considerável diminuição na densidade de corrente de recombinação total da célula, e, portanto um aumento de quase que 50 mV tensão de circuito aberto. Sendo, esta a linha de pesquisa a ser seguida com o intuito de incrementar a eficiência das células solares.

6 CONCLUSÕES

6.1 Modelamento Teórico

Neste trabalho, foi desenvolvido um programa que utiliza um modelo teórico com solução analítica para a simulação do comportamento do emissor n^+ e da base p ; e expressões tradicionais na descrição da região p^+ . O programa, utiliza o método Simpson de integração, para permitir a otimização dos emissores. Verificou-se que uma aproximação de ordem 5 garantia uma precisão suficiente no caso de estudo de emissores e de ordem 15 quando simulava-se a região da base.

Foram comparados expressões antigas e atualizadas para os parâmetros internos que controlam o funcionamento físico dos emissores, através da corrente de recombinação do emissor, tensão de circuito aberto e eficiência da célula completa.

Ficou comprovada a necessidade da utilização das expressões e parâmetros atualizados; uma vez que verificou-se uma melhoria de $\cong 15$ mV na tensão de circuito aberto e um aumento de 0,6% na eficiência das células com emissores homogêneos compostos por uma concentração superficial de dopantes de, $N_s = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e uma espessura, $W_E = 1,2 \text{ } \mu\text{m}$, sendo o perfil de tipo gaussiano.

A caracterização teórica dos mecanismos de transporte dos emissores no escuro e sob iluminação mostrou que os emissores altamente dopados, devem ser rasos. Contudo, os emissores moderadamente dopados devem ser relativamente profundos e passivados.

Foi demonstrado, ainda, que os emissores passivados apresentam as menores densidades de corrente de recombinação, para $W_E < 2,0 \text{ } \mu\text{m}$, assim como as maiores densidades de corrente coletadas. De posse destas conclusões estes emissores passaram a ser o principal alvo do estudo teórico realizado.

Mantendo-se os parâmetros da base e do emissor p^+ fixos, dois tipos de emissores foram otimizados: homogêneos e duplamente difundidos (DD).

De acordo com os resultados, os emissores homogêneos atingem o máximo de eficiência, $\eta=21,60-21,74\%$, quando, $N_s=1 \times 10^{19}-5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ com espessuras, $1,2 - 2,0 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

Os emissores (DD) apresentaram eficiências máximas de $\eta=21,82 - 21,92\%$, quando possuem, $N_s=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $W_E=2,0 \text{ }\mu\text{m}$ sob uma região metalizada e, $N_s=1 \times 10^{19}-5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com $1,2-2,0 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura respectivamente, sob a região passivada. O reduzido ganho em eficiência e a maior complexidade dos emissores (DD), em comparação com os emissores homogêneos, permitem concluir que os emissores homogêneos devem continuar sendo considerados como os de maior potencial para aplicações industriais.

Baseados neste fato, foi realizada uma comparação entre células solares com emissores homogêneos com fator de sombreamento metálico de $F_m=3\%$ (tecnologia de fotolitografia) e $F_m=10\%$ (tecnologia de serigrafia), distinguindo desta forma entre células de laboratório e células industriais.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se uma diminuição de cerca de $0,2\%$ quando F_m altera-se de 3% para 10% . Observou-se ainda, que emissores homogêneos com $F_m=10\%$, apresentam valores otimizados de eficiências, $\eta=19,44-19,47\%$, quando $N_s=5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e espessuras $W_E=2,0-4,4 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, enquanto que o valor máximo de $\eta=19,51\%$, ocorrem para uma espessura $W_E=3,0 \text{ }\mu\text{m}$. No caso de $N_s=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ocorrem valores de rendimento e espessuras, próximos aos resumidos anteriormente, (ver tabela 3.2).

Outro fator observado e de fundamental importância, está relacionado com a variação na tensão de circuito aberto como função do fator de sombreamento metálico F_m (3% e 10%), observando-se uma diferença de 8 mV ; sejam os emissores homogêneos ou duplamente difundidos (DD). Este resultado, mostrado com detalhe no capítulo 3, permite comprovar o efeito da região altamente dopada em emissores duplamente difundidos, uma vez que, neste caso, as espessuras requeridas para a obtenção de tensões equivalentes, às dos emissores homogêneos, são menores.

6.2 Implementações ao processo de fabricação

A utilização de aditivos clorados, C_{33} , durante o crescimento da camada passivadora e anti-refletora de SiO_2 permitiu a redução do tempo de permanência das lâminas sob temperaturas elevadas. Entretanto, são necessários mais estudos neste campo visando comprovar a melhoria da qualidade do dióxido de silício como óxido passivador de qualidade.

O processo de texturização foi realizada com sucesso, tendo sido obtidos resultados uniformes e repetitivos. Os resultados foram comparados através das correntes de curto-circuito integradas para diversos casos, utilizando as curvas de refletividade medidas com um espectrofotometro, a curva de eficiência quântica interna de uma célula de alto rendimento e um espectro padrão AM1,5G.

De acordo com as correntes de curto-circuito integradas, a texturização química permite um aumento na corrente de algo mais de 1 mA/cm^2 , quando comparadas com o caso de uma camada anti-refletora de SiO_2 sobre superfície polida. Entretanto, o sistema anti-refletor composto por uma superfície texturizada com uma camada de SiO_2 permite um aumento significativo na densidade de corrente integrada, $\approx 4 \text{ mA/cm}^2$, quando comparada com o mesmo caso anterior.

Foi realizado um extenso trabalho de análise teórica com camadas anti-refletoras simples de SiO_2 , Ta_2O_5 e duplas de (MgF_2-ZnS) , sobre superfícies polidas. Os resultados experimentais obtidos com superfícies texturizadas com SiO_2 mostram, comparando-os com resultados teóricos de camadas duplas com (MgF_2-ZnS) , que o ganho em densidade de corrente integrada proporcionado por este sistema não é muito significativo (cerca de 0,2%). Por outro lado, um fator desfavorável à utilização de camadas duplas, reside na necessidade imperiosa de utilização de equipamentos à vácuo.

Os emissores duplamente difundidos das células solares n^+pp^+ processadas neste trabalho foram formados utilizando duas técnicas diferentes: pré-deposição e redistribuição em tubo aberto sobre a área total e implantação e redistribuição na região a ser metalizada; e dupla implantação e redistribuição em ambas regiões.

Devido aos baixos resultados nos valores elétricos de saída das células inicialmente desenvolvidas, optou-se pela utilização de uma evaporadora de efeito Joule, com objetivo de alcançar maiores espessuras na deposição de alumínio, apesar da contaminação introduzida.

Embora, com a contaminação introduzida, as limpezas periódicas realizadas nos tubos com compostos clorados, C_{33} , permitiram a manutenção do tempo de vida de portadores minoritários na região de base.

As células mais representativas dos processos de fabricação utilizados foram caracterizados utilizando várias técnicas. De acordo com NREL, a célula com melhor eficiência $\eta=16,9 \pm 0,3 \%$ possui uma densidade de corrente de curto-circuito, $J_{sc}=33,67 \text{ mA/cm}^2$ e uma tensão de circuito aberto, $V_{oc}=639,6 \text{ mV}$. Esta célula possui emissor (DD), formado através de (pré-deposição+redistribuição+implantação) com concentrações superficiais de $N_s=1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, na região passivada, $R_{\square}=128,0 \text{ } \Omega/\square$ (valor experimental) e $N_s=5,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ na região metalizada, $R_{\square}=60,2 \text{ } \Omega/\square$ (valor teórico), com espessuras da ordem de $0,80 \text{ } \mu\text{m}$ em ambas regiões.

O seu sistema anti-refletor está constituído por uma camada de SiO_2 , sobre uma superfície texturizada. Das medidas e resultados obtidos, conclui-se que embora esta célula apresente uma razoável, J_{sc} e uma elevada, V_{oc} , observa-se que o fator de forma obtido é relativamente reduzido, quando comparada aos obtidos em células de mesma tecnologia^{22,56}.

A comparação das eficiências quânticas externas relativas fornecidas pelo NREL permitiu demonstrar o efeito de redução de perdas por refletividade quando uma superfície texturizada é utilizada, uma vez que a eficiência quântica externa relativa referente à célula com superfície texturizada apresenta um resultado consideravelmente melhor que o referente à célula com a superfície polida.

Utilizando o modelo teórico foi possível realizar uma comparação teórico-experimental das eficiências quânticas internas das células, tendo sido verificada uma boa concordância entre os resultados; validando plenamente o modelo teórico. Algumas discrepâncias foram encontradas na

região de $\lambda \geq 1000$ nm, uma vez que o efeito de armadilhamento de luz não foi considerado no modelo teórico.

Utilizando a comparação teórico-experimental foi estimado o comprimento de difusão de base, da célula mais eficiente, $L_b = 270$ μm (tempo de vida de portadores minoritários da ordem de 30 μs). Pôde ser observado um aumento no tempo de vida, quando comparado com o obtido na célula FM5. Esta melhoria deve ser atribuída à implementação da limpeza periódica dos fornos com o uso de C_{33} .

Mediante a comparação entre a densidade de recombinação total obtida experimentalmente e os resultados do ajuste teórico realizado, utilizando o programa desenvolvido, verificou-se que os emissores espessos além de possuírem eficiências quânticas internas elevadas também possuem reduzidas densidades de corrente de recombinação do emissor $J'_{oe} \cong 1,38 \times 10^{-13}$ A/cm^2 (célula com superfície texturizada) e $J'_{oe} \cong 5,5 \times 10^{-14}$ A/cm^2 (célula com superfície polida). Como já comentado anteriormente, as células com superfície texturizada apresentam maior recombinação no emissor, devido ao aumento de área provocado pelo ataque químico, e devido à maior recombinação nos planos 111, expostos.

Do trabalho realizado, também pôde ser observado que a contribuição do emissor à densidade de corrente de recombinação total da célula é menor que a proporcionada pela região de base (cerca de 73,7%). Assim sendo conclui-se que o fator limitador neste tipo de células é a região de base. Esta comprovação tornou-se evidente quando comparou-se uma célula n^+pp^+ com emissor posterior realizado sobre toda a superfície, tecnologia utilizada neste trabalho, com uma célula em que o emissor posterior constituído através de pontos e com o restante da superfície posterior passivada. Neste caso, observa-se um aumento da tensão de circuito aberto de aproximadamente 50 mV, permitindo que esta célula alcance uma eficiência de $\eta \cong 17,5\%$. Concluindo-se portanto, que a implementação do emissor posterior p^+ na forma de pontos, é de fundamental importância na obtenção de células solares de alto rendimento.

6.3 Continuidade do trabalho

1. Otimização experimental de camadas anti-refletoras duplas sobre superfícies polidas e texturizadas.
2. Realização de testes de crescimento de SiO_2 com e sem implementação do C_{33} para uma avaliação de sua eficácia na passivação e manutenção do tempo de vida da base.
3. Uma vez comprovado que as células solares desenvolvidas neste trabalho estão limitadas pela recombinação na base, torna-se necessária a implementação da junção posterior formada através de pontos (utilizando boro ou alumínio), com a superfície posterior passivada.
4. A passivação do emissor posterior, conjuntamente com a texturização na superfície frontal possibilita a obtenção do confinamento de luz no interior do volume do semicondutor, técnica que deve permitir aumentar a corrente de curto-circuito das células solares.

REFERÊNCIAS

- 1 Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G.L. **A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power.** J. Appl. Physics, v. 25, p. 676, 1954
- 2 Lindmayer, J.; Allison J. F. **The violet solar cell: An improved silicon solar cell.** COMSAT Technical Review, v. 3, nº 1, p. 1-22, 1973.
- 3 Luque, A. **Review on High Efficiency Silicon Solar Cells.** 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 233-239, 1991.
- 4 Green, M. A. **Review Article Silicon Solar Cells:** evolution high efficiency design and efficiency enhancements. Semicond. Sci. Technol., v. 8, p. 1-12, 1993.
- 5 Green, M. A.. **Recent advances in silicon solar cell performance.** 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisboa, p. 250-253, Abril 1991.
- 6 Chakravarty, B. C. et. al.. **Degradation of solar cells made of upgraded metallurgical grade silicon.** Solar Energy Materials and Solar Cells, p. 339-343, 1992.
- 7 Frank, W.; Hollricher, O.; Knobel, R. M.; Weinzierl, G. **Improved Cast Multicrystalline silicon for solar cells with higher efficiencies.** 12th European PV Solar Energy Conference, p.56-58, 1994.
- 8 Ferraza, F.; Modica, L.; Margadonna, D.; Rustioni, M. **Basic Requirements for solar grade silicon feedstock.** 12th European PV Solar Energy Conference, p. 1007-1008, 1994.
- 9 Green, M.A. **Recent Progress in crystalline and polycrystalline silicon solar cells.** Solar Energy Materials, v.23, p.111-116, 1991.
- 10 Pang, S. K.; Rohatgi, A.; Spori, B. L.; Fiegel, G. **A comparison of minority-carrier lifetime in As-grown and oxidized float-zone, magnetic czochralski and czochralski silicon.** J. Electrochemical Society, v. 137, nº 6, p. 1977-1981, 1990.
- 11 Cuevas, A. **High doped emitter regions of silicon solar cells.** Luque; A. Solar Cells and Optics for Photovoltaic Concentration. Adam Hilger,

-
- 1989, cap. 3, p. 75-100.
- 12 Green, M. A. **High efficiency silicon solar cells**. Trans Tech Publications, 1987.
 - 13 Mahan, G. D. **Energy gap in Si and Ge: impurity dependence**. Journal of Applied Physics, v. 51, n° 5, p. 2634-2646, 1990.
 - 14 Cuevas, A. **Estrechamiento del gap de energías, movilidad y tiempo de vida en silicio altamente dopado**. II Congreso Ibérico de Energía Solar, ISES, Outubro, 1984, p ES3.8 - ES3.14.
 - 15 Dumke, W. P. **Minority carrier injection and storage into a heavily doped emitter approximate solution for Auger recombination**. Solid State Electronics, v. 24, p. 155-157, 1981.
 - 16 Fossum, J. G.; Shibib, M. A. **An analytical model for minority carrier transport in heavily doped regions of silicon devices**. IEEE Transactions on Electron devices, v. ED-28, n° 9, p. 1018-1025, 1981.
 - 17 Del Alamo, J. A.; Swanson, R. M. **The physics and modeling of heavily doped emitters**. IEEE Transactions on Electron Devices, v. ED-31, n° 12, p. 1878-1888, 1984.
 - 18 Park, J.; Neugroschel, Arnost; Lindholm, F. **A systematic Analytical Solutions for Minority Carrier transport in Semiconductors with position-dependent composition with application to heavily doped silicon**. IEEE Transaction on Electron Devices, v. ED-33, n° 2, p. 240-248, 1986.
 - 19 Cuevas, A; Balbuena, M. A. **Review of analytical models for the study of highly doped regions of silicon devices**. IEEE Transactions on Electron Devices, v. 36, no 3, p. 553-560, 1989.
 - 20 Bisschop, F. J.; Verholf, L. A.; Sinke, W. C. **An analytical solution for the collection efficiency of solar cell emitters with arbitrary doping profile**. IEEE Transaction on Electron Devices, v. 37, no 2, p. 358-363, 1991.
 - 21 Cuevas, A.; Basore, P. A.; Giroult-Matlakowski, G. and Dubois, C. **Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon**. J. Appl. Phys.,

-
- v. 80, nº 6, p. 3370-3375, Set. 1996.
- 22 Balbuena, M. A.; Cuevas, A. **Celulas solares de silicio de alta eficiencia (19%).** 4º Congreso Ibero Americano de Energia Solar, 1988.
 - 23 Aberle, A.; Warta, W.; Knobloch, J.; Voß., B. **Surface passivation of high efficiency silicon solar cells.** 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, v. 1, p. 233-238, 1990.
 - 24 Cuevas, A.; Balbuena, M. A. **Ion implanted solar cells with thick emitters.** PVSEC-4, p. 2-6, 1989.
 - 25 Cuevas, A. and Balbuena, M. A. **Thick-emitter silicon solar cells.** 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p. 429-434, 1988.
 - 26 Balbuena, M. A. y Cuevas, A. **Comparición entre diversos perfiles de dopante para emissores n⁺ de células solares de silício.** III Congreso Ibérico, ISES-87, 1987.
 - 27 Gonçalves, S. G. **Células solares com junções profundas modelamento e fabricação.** São Paulo, 1992. Dissertação Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
 - 28 Wenham, S. R.; Robinson, S. J.; Daí, X.; Zhao, J.; Wang, A.; Tang, Y. H.; Ebong, A.; Honsberg, C. B. and Green, M. A. **Rear surface effects in high efficiency silicon solar cells.** 24st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, vol. 2, p. 1278-1282, 1994.
 - 29 Kiess, H.; Rehwald, W.; Birbaumer, H.; Glaus, F.; Mezzacasa, T.; **Simplified fabrication of highly efficient crystalline silicon solar cells.** 12th European Photovoltaic Specialist Solar Energy Conference, p. 763-765, 1994.
 - 30 Restrepo, F.; Backus, E. **On black solar cells or tetrahedral texturing of a silicon surface.** IEEE Transactions on Electron Devices, p. 1195-1197, 1976.
 - 31 Marques, F. C.; Cartaxo, S. J. M. **Sprayed SnO anti-reflexive coating on textured silicon solar cells.** 12th European Photovoltaic Specialist Solar Energy Conference, p. 1014-1017, 1994.
 - 32 Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A. **Double layer antireflection coating for**

-
- high efficiency passivated emitter silicon solar cells.** IEEE Transactions on Electron devices, v. 41, n° 9, p. 1592-1594, 1994.
- 33 Zhao, J.; Green, M. A. **Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells.** IEEE Transactions on Electron Devices, v. 38, n° 8, p. 1925-1935, 1991.
- 34 Luque, A.; Sala, G.; Alonso, A.; Ruiz, J. M.; Araújo, G. L.; Coelho, A.; Lorenzo, E.; Sanz, J.; Chenlo, F. **Capas antireflexivas para células solares de silicio trabajando en concentración.** Madrid, IES/UPM, 1979 (Proyecto Central Fotovoltaica de concentracion "Ramon Areces").
- 35 Blackers, A. W.; Wang, A.; Milne, A. M.; Zhao, J.; Green, M. A. **22.8% efficient silicon solar cell.** Applied Physics Lett., v. 55, n° 13, p. 1363-1365, 1988.
- ³⁶ Cuevas, A.; Merchán, R. and Ramos, J. C. **On the systematic analytical solutions for minority-carrier transport in nonuniform doped semiconductors: applications to solar cells.** IEEE Transaction on Electron Devices, v. 40, n° 6, p.1181-1183, 1993.
- 37 Fistul, V., **Heavily doped semiconductors.** Plenum Press, 1969
- 38 Lee, D. S.; Fossum, J. G. **Energy-Band distortion in highly doped silicon.** IEEE Transactions on Electron Devices, v. ED-30, n° 6, p. 626-634, 1993.
- 39 Wagner, J.; Del Alamo, J. A. **Band Gap narrowing in heavily doped silicon: a comparison of optical and electrical data.** J. Appl. Phys., v. 63, n° 2, p. 425-429, 1988.
- 40 Cuevas, A. **Comment on modeling of minority-carrier transport in nonuniformly doped silicon regions with asymptotic expansions.** IEEE Transactions on Electron Devices, v. 42, n° 6, p. 1200-1202, 1995.
- 41 Cuevas, A.; Ramos, J. C and Merchán, R., **Analytical solutions for carrier transport in arbitrarily injected base regions of solar cells.** 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 299-302, 1992
- 42 Cid, M. S. **Estudio de los efectos del dopaje de base en células solares de silicio. Contribucion al diseño para distintos modos de**

-
- iluminacion.** Madrid, 1989. Tese (Doutorado) - Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid.
- 43 Furlan, J.; Amon, S. **Aproximation of the carrier generation rate in illuminated silicon** Solid-State Electronics, v.28, n° 12, p. 1241-1243.
- 44 Green, M. A. **Solar cells - operating principles, technology systems applications**, Trans. Tech. Publications, 1982.
- 45 Swirhun, S. E.; del Alamo, J. A. and Swanson, R. M., **Measurement of hole mobility in heavily doped n-type silicon.** IEEE Electron Device Lettters, v. EDL-7, p. 168-171, 1986.
- 46 Lolgen, P.; Leguijt, C.; Eikelboom, J. A.; Steeman, R. A.; Sinke, W. C.; Verhoef, L. A.; Alkemade, P. F. A.; Algra, E. **Aluminium back-surface field doping profiles with surface recombination velocities below 200 cm/s**, 23rd IEEE Photovoltaic Specilists Conference, p. 236-242, 1993.
- 47 Lolgen, P.; Leguyt, C.; Verhoef, L. A.; Sinke, W. C.; Eikelboom, J. A. E.; Steeman, R. A.; Moor, H. H. C. **Surface passivation by a floating junction** 12th European PV Solar Energy Conference, p. 544-547, 1994
- 48 Zhao, J; Wang, A.; Taorik, M.; Wenham, S. R.; Green, M. A.; King, D. L. **20% Efficient Photovoltaic Module** IEEE Electron Device Letters, v. 14, n° 11, p. 539-540, 1993.
- 49 Knoblock, J.; Leo, K.; VoB, B. **Key factors influencing diffusion length** 7th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 1065-1069, 1986.
- 50 Thurber, W. R.; Matis, R. L.; Liu, Y. M.; Fillibem, J. J. **Resistivity-dopant density relationship for phosphorus doped silicon.** J. Eletrochemical Society, v. 127, n° 8, p. 1807-1812, 1980.
- 51 Neugroschel, A.; **Minority-carrier diffusion coefficients and mobilities in silicon.** IEEE Electron Device Letters, v. EDL-6, n° 8, p. 425-427, 1985.
- 52 Sproul, A. B.; Green, M. A. **Improved value for silicon intrinsec carrier concentration from 275 to 375 K.** J. Applied Phy., v. 70, n° 2, p. 846-854, 1991.

-
- 53 Fossum, J. G.; Lee, D. S. **A physical model for the dependence of carrier lifetime on doping density in nondegenerate silicon.** Solid-State Electronics, v. 25, n° 8, p. 741-747, 1982.
- 54 Sánchez, E; Araújo, G. L. **On the analytical determination of solar cell fill factor and efficiency** , Solar Cells, v. 20, p. 1-11, 1987.
- 55 Miller, D. P.; Watelski, S. B. and Moore, C. R. **Structure defects in pyrolytic silicon epitaxial films.** Journal of Applied Physics, v. 34, n° 9, 1963, p. 2813-2821.
- 56 Cuevas, A.; Balbuena, M. A., 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence, Italy, May 1988, Dordrecht, The Netherlands, Kluwer, 1988, p. 1186-1191.
- 57 Iles, P. A. **Antireflections coatings for solar cells.** J. Vac. Sci. Technol., v. 14, n° 5, p. 1100-1105, 1977.
- 58 Nussbaum, A.; Phillips, R. A. **Contemporary Optics for Scientists and Engineers**, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, NJ, 1974.
- 59 Zhao, J.; Wang, A. and Green, M. A. **24% efficient PERL structure silicon solar cells**, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, v 2, p. 333-335, 1990.
- 60 Janssens, E. J.; Declerck, G. J. **The use of 1.1.1-Trichloroethane as an optimized additive to improve the silicon thermal oxidation technology.** J. Electrochem. Soc., Solid-state Science and Technology, 1696-1703, 1978.
- 61 Iles P. A. **1970 increased output from silicon solar cells.** 8th IEEE Photovoltaic specialists Conference, p. 345-352, 1970.
- 62 Bruton, T. M.; Mitchell, A.; Teale, L; Knobloch, J. **Maximising minority carrier lifetime in high efficiency screen printed silicon BSF cells.** 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference p. 667-669, 1991.
- 63 Amick, J. A.; Bottari, F. J. and Hanoka, J. I. **The effect of aluminum thickness on solar cell performance.** J. Electrochem. Soc., v. 141, n° 6, p. 1577-1585, 1994.
- 64 Weizer, V. G. **The effect of a defective BSF on solar cell open circuit**

-
- voltage.** Solar Cells, v.14, p. 241-248, 1985.
- 65 Beloto, A. F. **Técnicas para a otimização de células solares de uso espacial.** São Paulo, 1989 Tese de Doutorado - Depto. de Engenharia Eletrônica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 66 Aberle, A. G.; Altermatt, P. P.; Heiser, G.; Robinson, S. J.; Wang, A.; Zhao, J.; Krumbein, U. and Green, M. A. **Limiting loss mechanisms in 23% efficient silicon solar cells.** Journal of Applied Physics, v. 77, n° 7, p. 3491-3514, 1995.
- 67 Fossum, J. G. and Lee, D. S. **A physical model for the dependence of carrier lifetime on doping density in nondegenerate silicon.** Solid-State Electronics, v. 25, n° 8, p. 741-747, 1982.
- 68 King, Richard; Gruenbaum, P. E.; Sinton, R. A. and Swanson, R. M. **Passivated emitters in silicon solar cells,** 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, v. 1, p. 227-232, 1990.
- 69 Leguijt, A.; Lolgen, P.; Burgers, A. R.; Eikelboom, J. A.; Steeman, R. A.; Sinke, W. C.; Alkemade, P. F. A. and Sarro, P. M. **Correlation of effective recombination velocity of a backsurface field with a boron concentration profile.** J. Applied Physics, v. 78, n° 11, p. 6596-6603, 1995.

Apêndice I - Parâmetros utilizados nas otimizações teóricas das camadas anti-refletores

A tabela A.1 mostra os coeficientes de absorção e os índices de refração do silício para cada comprimento de onda¹². As irradiâncias espectrais ($(dE/d\lambda) \cdot \Delta\lambda$) apresentadas nesta tabela foram calculadas com base no espectro AM1,5 global padrão (ASTM E 892-87) considerando $\Delta\lambda$ de 50 nm.

Tabela A.1: Coeficientes de absorção, índices de refração do silício em função do comprimento de onda, λ , (espectro AM1,5 G).

λ (nm)	α (cm ⁻¹)	n_s	$(dE/d\lambda) \Delta\lambda$ (mW/cm ²)
300	$1,65 \times 10^6$	4,894	$2,3567 \times 10^{-1}$
350	$1,08 \times 10^6$	5,451	2,4467
400	$1,07 \times 10^5$	5,619	4,7688
450	$3,06 \times 10^4$	4,737	7,1001
500	$1,38 \times 10^4$	4,281	7,7924
550	$7,15 \times 10^3$	4,256	7,6300
600	$4,40 \times 10^3$	4,084	7,2326
650	$3,02 \times 10^3$	3,933	7,0660
700	$2,00 \times 10^3$	3,840	5,9394
750	$1,342 \times 10^3$	3,762	5,4599
800	$8,69 \times 10^2$	3,711	5,0453
850	$5,36 \times 10^2$	3,671	4,7384
900	$3,08 \times 10^2$	3,639	3,9584
950	$1,57 \times 10^2$	3,612	2,1005
1000	$6,40 \times 10^1$	3,572	3,5879
1050	$1,63 \times 10^1$	3,556	3,3286
1100	$3,5 \times 10^0$	3,543	1,8515

Produção científica e técnica relacionada com o trabalho realizado na presente Dissertação

Artigos completos publicados em revistas, anais e eventos:

1. N. Stem, M. Cid and A. Cuevas, **“Two kinds of Solar Cells Emitter Optimization: Homogeneous and Locally Deep Diffused (LDD)”**. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 30 June - 4 July 1997, pp. 2412-2415.
2. N. Stem and M. Cid, **“Highly Doped N-type Silicon Theoretical Optimization”**. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Natal, Brasil, 11 - 14 August 1997, Proceedings SBMO/IEEE MTT-S IMOC'97, pp. 637-642.
3. M. Cid and N. Stem, **“Silicon Solar Cell Emitters: Optimization and Comparison of Two Different Technologies”**. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, September. 29 - October. 3, 1997, trabalho publicado.
4. M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. F. Beloto and C. A. S. Ramos, **“Improvements in Antireflection Coating for High Efficiency Silicon Solar Cells”**. International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF-97, San Diego, CA, 21-25 April 1997, trabalho apresentado.
5. M. Cid, C. A. S. Ramos, N. Stem, C. Brunetti, e A. F. Beloto, **“Desenvolvimento de Camadas Antirefletoras Duplas para Utilização em Células Solares de Silício de Uso Espacial”**. Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, XVIII-CBRAVIC, Xerém, RJ, 22-24 Julho 1997, trabalho apresentado.

-
6. M. Cid, C. A. S. Ramos, N. Stem, C. Brunetti, e A. F. Beloto, **“Desenvolvimento de Camadas Antirefletoras Duplas para Utilização em Células Solares de Silício de Uso Espacial”**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol 16, nº 2, 1997, pp. 20-23.
 7. M. Cid; C. A. S. Ramos, e N. Stem. **“Células solares fotovoltaicas”** Simpósio: A pesquisa na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997, ISBN 85-86686-01-8, pp. 409-412.
 8. M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, C. A. S. Ramos, and A. F. Beloto, **“Improvements in Antireflection Coating for High Efficiency Silicon Solar Cells”**. Surface and Coatings Technology, Trabalho sendo publicado.
 9. N. Stem and M. Cid, **“Two Step Diffusion (TSD) Emitter Solar Cells: Theoretical Optimization”**. 9th International Conference on Modern Materials and Technologies, CIMTEC-98, Florence, Italy, 14-19 June 1998, trabalho apresentado.
 10. M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, C. A. S. Ramos, and A. F. Beloto, **“Low Reflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells”**. 9th International Conference on Modern Materials and Technologies, CIMTEC-98, Florence, Italy, 14-19 June 1998, trabalho apresentado.