**Daniela Tomé Mesquita de Jesus Vicente**

Licenciada em Engenharia de Materiais

# Células fotovoltaicas de silício cristalino: homojunções obtidas pelo método de prédeposição de dopante a baixa temperatura e heterojunções HIT

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Guilherme Lavareda, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Professora Doutora Ana Branquinho de Amaral, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rodrigo Martins

Arguentes: Professor Doutor Hugo Águas

Vogais: Professor Doutor Guilherme Lavareda
Professor Doutor Carlos Nunes de Carvalho

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Maio, 2014**

**Célula fotovoltaicas de silício cristalino: homojunções obtidas pelo método de prédeposição de dopante a baixa temperatura e heterojunções HIT**

Copyright © Daniela Tomé Mesquita de Jesus Vicente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*"Education is the most powerful weapon,*
*Which we can use to change the world"*
*- Nelson Mandela*

# Agradecimentos

Este trabalho que chegou agora ao fim representa apenas o fim de mais uma importante etapa na minha vida. Esta não poderia ter sido concluída sem a ajuda de todas aqueles que de alguma maneira contribuíram para a sua concretização na minha vida académica e por isso agradeço desde já a todos.

Quero agradecer ao Prof. Guilherme Lavareda, por me inspirar não só a mim mas a todos os alunos do Departamento de Materiais, a querer saber sempre mais. Obrigada pela sua disponibilidade, conhecimento sobre várias áreas, perseverança, ajuda e apoio prestado na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Nunes de Carvalho, a alma do laboratório. Obrigada pelos bons momentos passados, pelas palavras de apoio e orientação, sempre disponível para ajudar em qualquer assunto.

À Prof. Ana Branquinho por coordenar e estipular sempre metas a atingir no meu trabalho. E à minha colega Lídia Ricardo, por me fazer rir no laboratório, todos os dias.

Quero agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento da bolsa no âmbito do projeto PTDC/EEA-ELC/108882/2008 - LoCoSil. E ao Instituto Superior Técnico pelo uso das suas instalações no decorrer desta tese de mestrado, no Laboratório de Materiais Semicondutores e Conversão de Energia.

Ao Prof. Rodrigo Martins e à Prof. Elvira Fortunato pelo desenvolvimento e reconhecimento que alcançaram para o curso de Engenharia de Materiais. E à FCT-UNL por me ter proporcionado este cinco anos de grande aprendizagem.

A título pessoal, quero agradecer ao meu treinador de esgrima, Nuno Frazão, por ser a pessoa que é e por me ter tornado a mim na pessoa que sou hoje. Obrigou-me a crescer, a ser responsável e mostrou-me que os ensinamentos da esgrima transparecem para a vida. Hoje sou uma melhor pessoa por tudo o que me ensinaste e fizeste ver, obrigada!

Às minhas grandes amigas de todos os tempos, Mariana, Xana, Inês Hermínio e Sara Martins. Quero agradecer do fundo do coração por todos estes anos de amizade sincera e divertida, por sermos tão diferentes mas no fundo iguais. Que a vida vos sorria sempre como até agora!

Aos meus amigos e colegas da faculdade, Joana e Marisa, Tiago, Fi(fi)lipe e João Oliveira tenho a certeza que sem vocês não tinha chegado ao fim. Ao Nando, Anselmo, Mica, Catarina, Odivelas, Salomé, Fonseca e Xana obrigada por tudo o que fizeram por mim em diferentes etapas do curso. E aos potes, Alex, a minha afilhada Joana, Rita, Baião, Teresa e Marreiros por me fazerem sempre rir, mesmo quando eu achava que já não conseguia.

Ao Cazé, à Délia e ao Rodrigo agradeço todo o carinho e amor.

Quero também agradecer à minha avó Idalina e tia Isabelinha, por todo o apoio dado, que foi mais do que eu e a Juju podíamos pedir e porque a família também somos nós que escolhemos!

Ao resto da minha (grande!) família, um grande obrigada por estarem sempre presentes na minha vida e todas as semanas na casa da avó Lena, é uma das minhas partes preferidas da semana. E pelas palavras de apoio e incentivo nesta última fase, que só vocês sabem o que custou. A vocês desejo em dobro, tudo o que desejam para mim!

Aos meus padrinhos, porque nunca ninguém demonstrou sempre tanto orgulho em mim como vocês, e eu sei que fosse o padrinho vivo hoje sentiria o mesmo orgulho de sempre.

Aos meus pais, os meus exemplos, pelos valores que me transmitiram, por me terem permitido e incentivado a estudar. Pelo amor recíproco e incondicional, dedicação e (muita) paciência e por sempre acreditarem em mim. Este trabalho é para vocês!

Finalmente, aos meus dois melhores amigos no mundo inteiro, a minha irmã Juju e ao meu namorado Rúben. Obrigada por toda a força, amor e paciência. Eu amo-vos com todo o meu coração. Vocês são o meu maior orgulho!

# Resumo

As células solares mais comuns são baseadas em junções pn, sendo este um dos principais temas estudados na indústria fotovoltaica.

Existem essencialmente dois métodos distintos para a produção de junções pn: i) a prédeposição de dopante e difusão e ii) a implantação iónica. Este trabalho introduz um processo inovador na fase de prédeposição de dopante do método i). O processo desenvolvido consiste em 4 etapas distintas: prédeposição de silício amorfo hidrogenado por deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD), desidrogenação, penetração de dopante em forno de difusão e finalmente remoção da camada prédepositada.

Este novo método reduz o tempo e energia despendidos resultando num processo economicamente mais atrativo, podendo eventualmente substituir o antigo método de prédeposição. A otimização desta tecnologia no sentido de maiores eficiências e baixos custos permitirá reduzir os preços finais de fabrico.

Com este método foram produzidas homojunções $n^+p$ e $p^+n$. A eficácia do método na formação das junções para o uso em células solares foi provada uma vez que todas apresentam comportamento fotovoltaico atingindo as melhores células rendimentos de 8-8,5%.

No caso das homojunções $n^+p$ as melhores amostras em termos dos parâmetros característicos, corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) e tensão de circuito aberto ($V_{oc}$), foram obtidas para dopagens de fosfina entre 0,6 e 1,5% e para uma difusão de 2h a 1000ºC, sendo $I_{sc}$ = 12mA e $V_{oc}$ = 0,51V. No caso das homojunções $p^+n$ as melhores amostras foram obtidas para dopagem de diborano de 0,25% e para uma difusão de 1h a 900ºC, sendo $I_{sc}$ = 11mA e $V_{oc}$ = 0,53V.

Foram também produzidas heterojunções de camada intrínseca fina (HIT). Os dispositivos produzidos não apresentam o comportamento fotovoltaico esperado. Um estudo mais aprofundado está a ser desenvolvido para investigar qual a camada/interface que está na origem do problema.

Verificou-se, em todas as células, que após recozimento dos contactos Al-Si as curvas traçadas apresentaram melhorias significativas ao nível dos parâmetros caraterísticos.

**Palavras-chave:** células solares, prédeposição, homojunções, heterojunções, HIT

# Abstract

The most common solar cells are based on pn junctions, and this is one of the main topics studied in the photovoltaic industry.

There are essentially two distinct pn junctions production methods: i) predeposition and dopant diffusion and ii) ion implantation. This work introduces an innovative process in the pre dopant deposition method. The process developed consists of four different stages: hydrogenated amorphous silicon predeposition by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), dehydrogenation, penetration of dopant in a diffusion oven and finally removal of predeposited layer.

This new method reduces the time and energy expended resulting in a more economically attractive process and may eventually replace the old method of predeposition. The optimization of this technology towards higher efficiencies and lower costs will reduce the final cost.

With this method homojunctions $n^+p$ and $p^+n$ were produced. The effectiveness of the method in the production of junctions to use in solar cells has been proven since all cells exhibit photovoltaic behavior, achieving the best, yields of 8-8,5%.

In the case of $n^+p$ homojunctions the best samples in terms of characteristic parameters, short circuit current ($I_{sc}$) and open circuit voltage ($V_{oc}$) were obtained for phosphine doping between 0,6 and 1,5% and a diffusion during 2h at 1000°C, being $I_{sc}$ = 12mA and $V_{oc}$ = 0,51V. In the case of $p^+n$ homojunctions, the best samples were obtained for diborane doping of 0,25% and a diffusion during 1h at 900°C, being $I_{sc}$ = 11mA and $V_{oc}$ = 0,53V.

There were also produced heterojunctions intrinsic thin layer (HIT). The produced devices do not exhibit the expected photovoltaic behavior. A further study is being developed to investigate which layer/interface is causing the issue.

It has been establish that after Si-Al contacts annealing, the curves show significant improvement of the characteristic parameters values, in each and every solar cells produced.

**Key words:** solar cells, predeposition, homojunctions, heterojunctions, HIT

# Índice

**1. Enquadramento e Objetivo** ..... **23**

**2. Introdução** ..... **25**

**2.1 Células Solares** ..... **25**

Teoria de Bandas ..... 25

Silício ..... 26

Junção PN ..... 27

Contactos Metálicos ..... 29

Células Solares Fotovoltaicas ..... 30

Homojunções e Heterojunções ..... 31

**2.2 Parâmetros Caraterísticos das Células** ..... **32**

**2.3 Métodos de Produção** ..... **35**

Silício ..... 35

Junções ..... 37

**2.4 Descrição do Novo Método de Produção** ..... **41**

**3. Processamento e Caraterização** ..... **43**

**3.1 Dispositivos Produzidos** ..... **43**

Homojunções ..... 43

Heterojunções ..... 43

**3.2 Técnicas de Processamento** ..... **44**

Deposição de silício amorfo ..... 44

Difusão ..... 45

Fotolitografia ..... 45

Metalização por Evaporação Térmica Resistiva ..... 46

Erosão por Plasma ..... 47

Evaporação Térmica Reativa Assistida por Plasma ..... 47

Erosão Húmida ..... 47

**3.3 Técnicas de Caracterização** ..... **48**

Perfilometria ..... 48

Curvas IV ..... 48

SIMS ..... 48

**4. Procedimento Experimental ... 51**
**4.1 Ponto de partida ... 51**
**4.2 Homojunções $n^+p$ ... 51**
Objetivo ... 51
Planificação ... 51
Execução ... 53
**4.3 Homojunções $p^+n$ ... 57**
Objetivo ... 57
Planificação ... 57
Execução ... 57
**4.4 Heterojunções ... 59**
Objetivo ... 59
Planificação ... 59
Execução ... 60
**5. Resultados e Discussão ... 65**
**5.1 Homojunções $n^+p$ ... 65**
Homojunções $n^+p$ sem recozimento dos contactos Al/Si ... 65
Homojunções $n^+p$ após primeiro recozimento dos contactos Al/Si ... 67
Homojunções $n^+p$ após segundo recozimento dos contactos Al/Si ... 68
Parâmetros caraterísticos obtidos nas Homojunções $n^+p$ ... 69
Rendimento e Fator de Forma ... 70
**5.2 Homojunções $p^+n$ ... 73**
Homojunções $p^+n$ com recozimento dos contactos Al/Si ... 73
Homojunções $p^+n$ com segundo recozimento dos contactos Al/Si ... 74
Parâmetros caraterísticos obtidos nas homojunções $p^+n$ após 1º recozimento ... 76
Parâmetros caraterísticos obtidos nas homojunções $p^+n$ após 2º recozimento ... 77
Rendimento e Fator de Forma ... 78
**5.3 Estudo das Heterojunções ... 80**
Amostras com BSF ... 80
Amostras sem BSF ... 84
**6. Conclusão e Perspetivas Futuras ... 97**
**7. Bibliografia ... 101**
**8. Anexos ... 105**

# Lista de Figuras

Figura 1.1 – Consumo de energia mundial projetado entre 1980-2030, em milhares de biliões de unidades térmicas britânicas (BTU).....23

Figura 2.1 – Formação de bandas num sólido. a) átomo isolado; b) alguns átomos; c) mole de átomos. .....25

Figura 2.2 – Estrutura eletrónica de bandas, em diferentes materiais em equilíbrio.....26

Figura 2.3 – Representação de um átomo de silício. .....26

Figura 2.4 – Silício dopado com fósforo e boro, respetivamente, e os portadores de cargas livres existentes em cada um, eletrões e buracos. .....27

Figura 2.5 – Os eletrões difundidos estabelecem um campo elétrico (E) no material semicondutor. .....28

Figura 2.6 – Representação de: a) polarização direta; b) polarização inversa; c) curva caraterística de um díodo de junção pn. .....28

Figura 2.7 – Mecanismos de condução dos três possíveis contactos de semicondutor-metal em função da dopagem, da altura da barreira e da largura da região de carga espacial: contacto retificante (schottky), contacto óhmico ideal, contacto óhmico não linear (efeito de túnel).....30

Figura 2.8 – Estrutura de uma célula solar HIT. .....32

Figura 2.9 – Esquema da montagem utilizada na medição de curvas IV.....33

Figura 2.10 – Diferença entre a curva IV no escuro e iluminado, de uma célula solar.....33

Figura 2.11 – Efeito da variação da curva IV para: a) aumento da resistência série e b) redução da resistência em paralelo, respetivamente.....35

Figura 2.12 – Esquema representativo do processo de a) Czochralski e b) Float Zone.....36

Figura 2.13 – Esquematização dos processos a) prédeposição com difusão por gases e b) implantação iónica, respetivamente.....37

Figura 2.14 – Consumo de silício num processo de oxidação térmico.....38

Figura 2.15 – Difusão atómica intersticial e substitucional, respetivamente.....39

Figura 2.16 – Representação de: a) modelo de concentração à superfície e b) modelo de concentração total de impurezas constante. .....40

Figura 3.1 – Imagem representativa das células de homojunção n+p produzidas.....43

Figura 3.2 – Imagem representativa das células de heterojunção produzidas a) com BSF e b) sem BSF.....44

Figura 3.3 – Diferença entre fotolitografia com fotorresiste positivo e negativo.....46

Figura 3.4 – Equipamentos utilizados no LMSCE. a) PECVD, b) Forno de Difusão, c) Spinner, d) Evaporação Térmica Resistiva, e) Erosão por Plasma, f) Evaporação Térmica Resistiva Assistida por Plasma, g) Perfilómetro, h) Equipamentos para medição de curvas IV.....50

Figura 4.1 – Esquema utilizado na medição das curvas IV. .....56

Figura 4.2 – Máscaras utilizadas: a) 1, b) 2, c) 3 e d) máscara mecânica. .....57

Figura 4.3 – Imagem representativa das células de heterojunção produzidas com BSF, correspondendo às amostras a) 44 e 45 e b) 46 e 47. .....60

Figura 4.4 – Imagem representativa das células de heterojunção produzidas sem BSF, correspondendo às amostras a) 49 e 50 e b) 51 e 52. .....63

Figura 5.1 – Esquema representativo da barreira de *schottky* existente nos dispositivos: A) díodo de junção pn representativo da célula; B) díodo de schottky representativo do contacto metal/semicondutor.....83

# Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Planificação das homojunções n+p produzidas.....53
Tabela 4.2 – Condições de deposição de PECVD em homojunções n+p.....53
Tabela 4.3 – Condições de deposição de PECVD comuns em todas homojunções n+p produzidas.....54
Tabela 4.4 – Rampas de aquecimento para as amostra A (900ºC) e B (1000ºC).....55
Tabela 4.5 – Parâmetros do forno para as diferentes etapas.....55
Tabela 4.6 – Condições de deposição no processo de metalização das amostras.....56
Tabela 4.7 – Condições utilizadas no recozimento das amostras.....56
Tabela 4.8 – Planificação das homojunções p+n produzidas.....57
Tabela 4.9 – Condições de deposição de PECVD em homojunções p+n.....58
Tabela 4.10 – Condições de deposição de PECVD comuns em todas homojunções p+n produzidas.....58
Tabela 4.11 – Condições utilizadas no recozimento das amostras.....58
Tabela 4.12 – Espessuras projetadas nas heterojunções.....59
Tabela 4.13 – Planificação das heterojunções com BSF produzidas.....59
Tabela 4.14 – Planificação das heterojunções com BSF produzidas.....60
Tabela 4.15 – Condições de deposição de PECVD nas heterojunções produzidas para cada uma das deposições na frente (F) e verso (V) de cada amostra.....61
Tabela 4.16 – Condições de deposição de PECVD comuns em todas heterojunções produzidas.....62
Tabela 4.17 – Parâmetros de deposição de TCO.....62
Tabela 4.18 – Condições de deposição de PECVD nas heterojunções produzidas para cada uma das deposições na frente (F) de cada amostra.....63
Tabela 4.19 – Condições de deposição de PECVD comuns em todas heterojunções sem BSF produzidas.....64
Tabela 4.20 – Condições utilizadas no recozimento das amostras.....64
Tabela 5.1 – Valores utilizados nos cálculos do rendimento da amostra 32B.....71
Tabela 5.2 – Valores obtidos de regressão linear (y = mx+b) para o cálculo da $\boldsymbol{R_s}$.....72
Tabela 5.3 – Valores obtidos de regressão linear para o cálculo da $\boldsymbol{R_{sh}}$(1).....72
Tabela 5.4 – Valores obtidos de regressão linear para o cálculo da $\boldsymbol{R_{sh}}$(2).....72
Tabela 5.5 – Valores utilizados nos cálculos do rendimento da amostra 40A.....79

# Lista de Gráficos

Gráfico 5-1 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, sem recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC (*).....65

Gráfico 5-2 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, sem recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.....66

Gráfico 5-3 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, após o primeiro recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....66

Gráfico 5-4 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, após o primeiro recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....67

Gráfico 5-5 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, após o segundo recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....68

Gráfico 5-6 – Comparação das homojunções $n^+p$ das amostras 31 e 32 com dopagens de $[PH_3]$ = 0,6 e 1,5%, após ambos os recozimentos em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....68

Gráfico 5-7 – Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 - 2,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC). .....69

Gráfico 5-8 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 - 2,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC). .....69

Gráfico 5-9 – Gráfico representativo da curva carateristica da amostra 32B, $[PH_3]$ = 1,5% com difusão de 2h a 1000ºC recozida duas vezes, com evidência dos parâmetros obtidos para os cálculos do rendimento e do fator de forma e resistências série e paralelo. .....70

Gráfico 5-10 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....73

Gráfico 5-11 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.....73

Gráfico 5-12 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com segundo recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....74
Gráfico 5-13 - Comparação das homojunções $p^+n$ das amostras 40, 41 e 42 com dopagens de $[B_2H_6]$ = 0,25, 0,6 e 1,5%, após ambos os recozimentos em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....75
Gráfico 5-14 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-42 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com segundo recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC. .....75
Gráfico 5-15 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC). .....76
Gráfico 5-16 - Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC). .....77
Gráfico 5-17 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC). .....77
Gráfico 5-18 – Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 – 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A – 1h @ 900ºC e B – 2h @ 1000ºC). .....78
Gráfico 5-19 - Gráfico representativo da curva carateristica da amostra 40A, $[B_2H_6]$ = 0,25% com difusão de 1h a 900ºC recozida duas vezes, com evidência dos parâmetros obtidos para os cálculos do rendimento e do fator de forma. .....79
Gráfico 5-20 – Amostra 44, com dopagem de $[PH_3]$ = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. .....80
Gráfico 5-21 - Amostra 45, com dopagem de $[PH_3]$ = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica. .....81
Gráfico 5-22 – Comparação entre diferentes dopagens: amostra 46 e 47, $[B_2H_6]$ = 1,5 e 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica. .....81
Gráfico 5-23 – Comparação entre diferentes dopagens: amostra 44 e 45, $[PH_3]$ = 1,5% e 0,15% respetivamente, em regime iluminado. .....82
Gráfico 5-24 - Comparação entre diferentes dopagens: Amostra 46 e 47, $[B_2H_6]$ = 1,5% e 0,6% respetivamente, em regime iluminado. .....83

Gráfico 5-25 - Amostra 44 com BSF, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. ....84
Gráfico 5-26 - Amostra 49 sem BSF, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. ....85
Gráfico 5-27 – Comparação entre as amostras 44 (c/ BSF) e 49 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime iluminado. ....86
Gráfico 5-28 - Comparação entre as amostras 45 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica. ....86
Gráfico 5-29 - Comparação entre as amostras 45 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime iluminado. ....87
Gráfico 5-30 - Comparação entre as amostras 46 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. ....88
Gráfico 5-31 - Comparação entre as amostras 46 (c/ BSF) e 51 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime iluminado. ....88
Gráfico 5-32 - Comparação entre as amostras 47 (c/ BSF) e 52 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica. ....89
Gráfico 5-33 - Comparação entre as amostras 47 (c/ BSF) e 52 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime iluminado. ....90
Gráfico 5-34 - Comparação entre a amostra 49 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. ....91
Gráfico 5-35 - Comparação entre a amostra 49 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime iluminado. ....92
Gráfico 5-36 - Comparação entre a amostra 50 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica. ....92
Gráfico 5-37 - Comparação entre a amostra 50 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime iluminado. ....93
Gráfico 5-38 - Comparação entre a amostra 51 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica. ....93
Gráfico 5-39 - Comparação entre a amostra 51 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$]=1,5%, em regime iluminado. ....94
Gráfico 5-40 - Comparação entre a amostra 52 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica. ....94
Gráfico 5-41 - Comparação entre a amostra 52 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime iluminado. ....95

# Símbolos e Acrónimos

| | |
|---|---|
| BTU | British thermal units - Unidades térmicas britânicas |
| MOS | Metal-óxido-semicondutor |
| HIT | Heterojuntion with intrinsic thin-layer – Heterojunção de camada intrínseca fina |
| c-Si | Silício cristalino |
| a-Si | Silício amorfo |
| a-Si:H | Silício amorfo hidrogenado |
| BSF | Back surface field – Campo de superfície posterior |
| $I_{sc}$ | Short circuit current – Corrente de curto-circuito |
| $V_{oc}$ | Open circuit voltage – Tensão de circuito aberto |
| AM | Air mass – Massa de ar |
| $\eta$ | Rendimento |
| FF | Fator de forma – Fill factor |
| $V_m$ | Tensão máxima |
| $I_m$ | Corrente máxima |
| $P_{max}$ | Potência máxima |
| $(R_S)$ | Resistência série |
| $R_{sh}$ | Shunt resistance - Resistência paralelo |
| CZ | Czochralsky |
| FZ | Float zone |
| F | Fluxo de partículas difundidas |
| D | Coeficiente de difusão |
| C | Concentração de impurezas |
| $C_0$ | Concentração de impurezas à superfície da bolacha |
| Q | Dose |
| PECVD | Plasma enhanced chemical vapour deposition – Deposição química de vapores assistida por plasma |
| FR | Fotorresiste |
| LoCoSil | Low cost silicion (junctions) – Junções de silício de baixo custo |
| LMSCE | Laboratório de materiais semicondutores e conversão de energia |
| ETR | Evaporação térmica resistiva |
| TCO | Transparent conductor oxide – Óxido transparente e condutor |

| | |
|---|---|
| PERTE | Plasma enhanced physical vapor deposition - Evaporação térmica reativa assistida por plasma |
| $SF_6$ | Hexafluoreto de enxofre |
| $InO_x$ | Óxido de índio não estequiométrico |
| Al | Alumínio |
| IV | Corrente vs Tensão |
| SIMS | Secondary ion mass spectrometry – Espectrometria de massa de iões secundários |
| MFC | Mass flow controller – Controlador do fluxo de massa |
| $PH_3$ | Fosfina |
| $SiH_4$ | Silano |
| $B_2H_6$ | Diborano |
| $N_2$ | Azoto |
| $O_2$ | Oxigénio |
| Lpm | Litros por minuto |
| Sccm | Standard centímetros cúbicos por minuto |

# 1. Enquadramento e Objetivo

Devido à industrialização e desenvolvimento económico é esperado que a procura de energia aumente num futuro próximo, o que em parte se deve ao crescimento exponencial da população mundial (Fig. 1.1). Os recursos energéticos existentes são os combustíveis fósseis, a energia nuclear e as energias renováveis.

É compreensível o porquê de ser imperativo que as energias renováveis forneçam uma grande parte da energia necessária, uma vez que embora os combustíveis fósseis sejam a maior fonte de energia atual, as suas reservas são limitadas e o seu uso está normalmente associado à deterioração do meio ambiente. Tal como as energias nucleares, que não só contribuem para a deterioração do ambiente mas também para a saúde humana, como já aconteceu em alguns acidentes nucleares [1].

As Energias Renováveis são definidas como fontes de energia limpas, não poluentes, relacionadas com o conceito de energia sustentável, e devem ser economicamente eficientes e seguras, com baixo impacto ambiental. Devem ser sustentáveis com base nas atuais e futuras necessidades económicas e sociais [1,2].

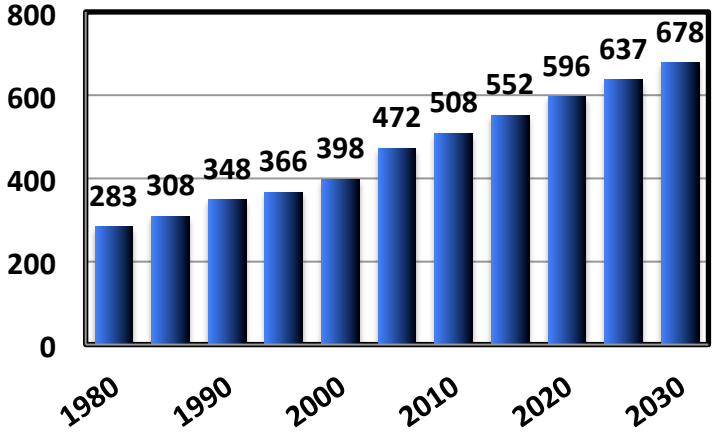



**Figura 1.1 – Consumo de energia mundial projetado entre 1980-2030, em milhares de biliões de unidades térmicas britânicas (BTU) (adaptado)** [2]**.**

Apesar de todas as iniciativas politicas e investimentos feitos, o número de áreas sem acesso a eletricidade nos países em desenvolvimento não se alterou significativamente, sendo este facto simultaneamente uma causa e uma consequência da sua extrema pobreza. É assim crítico criar e instalar as infraestruturas necessárias para uma melhor satisfação da energia global necessária.

As energias renováveis não são um conceito novo, mas continuam a emergir como uma fonte de energia alternativa aos métodos existentes, ainda com um grande potencial de crescimento. Estudos

indicam que teoricamente se conseguem produzir múltiplas vezes a procura total de energia mundial [2]. A transição para sistemas de energias renováveis é crescente uma vez que os seus custos estão continuamente a diminuir e os dos combustíveis fósseis a aumentar. Estes desenvolvimentos aumentam a diversidade no mercado, contribuem para garantir a sustentabilidade e ajudam a reduzir as emissões atmosféricas globais uma vez que é cada vez mais importante retardar os efeitos de mudança climática [2].

Assim, os recursos renováveis são atraentes porque são repostos naturalmente. As células solares usam o sol, uma fonte gratuita e inesgotável de energia, para produzir eletricidade [3].

O principal conceito físico das células solares é baseado na geração, captura, recombinação e transporte de pares eletrão-buraco através do material semicondutor até aos elétrodos (contactos).

Estruturalmente as células solares são afetadas pelos materiais pelas quais são constituídas. Sendo caracterizadas pelos defeitos que possuem, através de diferentes estequiometrias e dopagens é possível obter materiais semicondutores adequados à condução elétrica por efeito fotovoltaico. A elevada pureza química destes materiais é muito importante pois esta afeta as suas propriedades, bem como a estrutura cristalina onde materiais que possuem defeitos (deslocações, por exemplo) ficam com as suas propriedades semicondutoras afetadas [4].

Um dos processos mais importantes na produção de células solares é a formação das junções pn. Atualmente existem dois métodos distintos para a produção das junções: prédeposição de dopante e posterior difusão e implantação iónica com subsequente recozimento, sendo o primeiro método mais frequentemente utilizado. Ambos os métodos têm vantagens e desvantagens.

Neste trabalho foi introduzido um novo método de fornecimento de dopante para formação das junções pn das células solares, na fase de prédeposição. Este novo método permite poupar tempo e energia substituindo algumas etapas do método convencional por etapas menos demoradas e a mais baixas temperaturas, resultando num maior aproveitamento económico.

É possível fabricar praticamente todo o tipo de dispositivos baseados em junções pn, recorrendo a este método, quer sejam díodos, células solares ou todo o tipo de transístores. Este é um método com excelentes perspetivas futuras, podendo com algum estudo e trabalho atingir melhores eficiências e, eventualmente, substituir o antigo método usado.

Embora o progresso nesta área tenha sido lento, é constante ao longo dos últimos anos. Os esforços recentes de investigadores e da indústria têm sido essencialmente para melhorar os seus rendimentos. No entanto, a otimização da tecnologia, no sentido da redução dos custos, permitirá baixar os preços finais de fabrico, num mundo em que a procura de energia é cada vez maior. É neste sentido – da redução de custos – que se pretende dar o contributo, com este novo método de dopagem do silício.

# 2. Introdução

## 2.1 Células Solares

### Teoria de Bandas

A teoria quântica define que ao confinar o movimento dos eletrões a uma região limitada do espaço, estes assumem níveis de energia discretos, e por isso diz-se que possuem níveis de energia quantizada. Num sólido, os eletrões de cada átomo interagem com os vizinhos, de forma que os estados discretos tendem a coalescer em bandas de energia (Fig. 2.1).

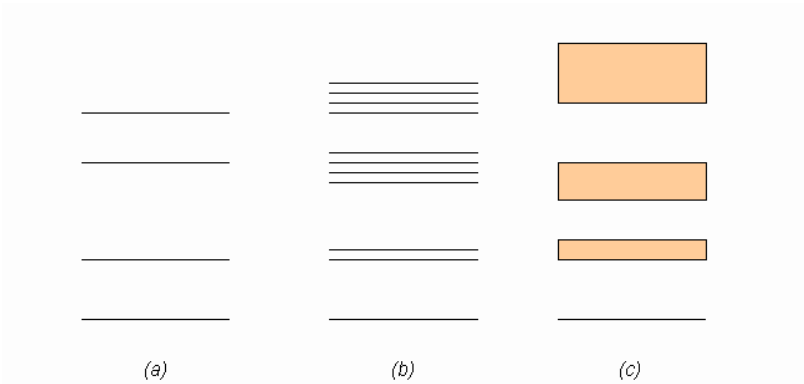



**Figura 2.1 – Formação de bandas num sólido. a) átomo isolado; b) alguns átomos; c) mole de átomos** [5]**.**

A teoria das bandas define que um semicondutor atua como isolante à temperatura de zero absoluto e acima desta (embora abaixo da temperatura de fusão) o material comporta-se como um semicondutor. Genericamente, num sólido as energias estão agrupadas em bandas permitidas separadas por bandas proibidas, e a diferença entre estas bandas de energia é denominada de hiato energético. A 0K as bandas completamente ocupadas por eletrões denominam-se de bandas de valência, não contribuindo para a condução elétrica nem térmica por eletrões, correspondendo aos níveis de energia mais baixos. As bandas parcialmente ocupadas denominam-se bandas de condução [5].

Assim, nos materiais onde o nível de energia mais alto ocupado ($E_F$) a 0K está localizado dentro de uma banda permitida, os eletrões que ocupam esses estados comportam-se como se fossem partículas livres podendo saltar para níveis de energia superiores por ação térmica. Estes materiais designam-se por "materiais condutores".

Num sólido, em que a distribuição eletrónica no estado fundamental (0K) é constituída por bandas permitidas que estão completamente ocupadas (ou completamente desocupadas), este não apresentará condução de corrente elétrica. Neste caso distinguem-se duas situações: a) os casos em que a ban-

da proibida tem a extensão de alguns eletrões-volt (eV); b) os casos em que essa banda proibida tem valores próximos ou inferiores a 2eV (Fig. 2.2).

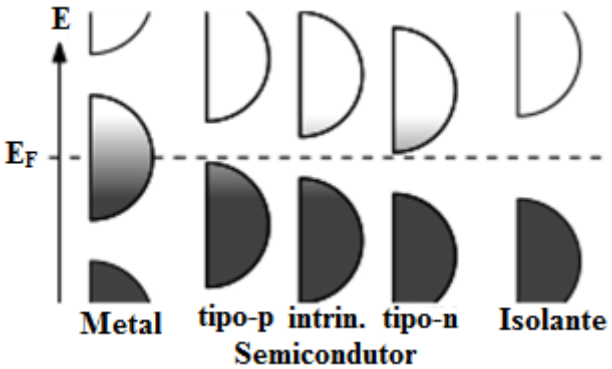



**Figura 2.2 – Estrutura eletrónica de bandas, em diferentes materiais em equilíbrio (adaptado)** [6]**.**

Nos materiais em que a extensão da banda proibida é grande, eles continuarão a não conduzir corrente elétrica, mesmo a temperaturas próximas da ambiente, uma vez que a energia térmica não é suficiente para fazer passar eletrões da banda de valência para a banda de condução. Estes designam-se por "materiais isolantes".

Nos casos em que a largura de banda proibida é relativamente pequena, a distribuição de Fermi-Dirac para temperaturas superiores a 0K traduz-se na excitação térmica de alguns eletrões para a banda de condução. Este fenómeno permite que o material aumente a sua condutividade com a temperatura. Os materiais que se comportam desta forma designam-se por semicondutores e o silício é um exemplo típico. Os semicondutores são assim definidos pelo seu tipo de condução elétrica única, e cuja condutividade está entre a dos condutores e a dos isolantes.

### Silício

Um átomo de Silício é composto por catorze eletrões em torno de um núcleo de catorze protões e neutrões, tornando o eletronicamente neutro. Dos catorze eletrões, apenas os quatro eletrões de valência estão disponíveis para ligações químicas (Fig. 2.3). Os restantes dez estão fortemente ligados ao núcleo.

Devido às suas propriedades elétricas, o silício é considerado um material semicondutor. Isto é, num cristal de silício os quatro eletrões ocupam as ligações covalentes no cristal. Assim, e teoricamente, à temperatura do zero absoluto os átomos permanecem nestas posições e o cristal forma um material eletricamente isolante.

**Figura 2.3 – Representação de um átomo de Silício (adaptado)** [7]**.**

No entanto, se for transmitida ao cristal energia suficiente, através de luz ou calor, é possível quebrar algumas ligações. Quando isto acontece é possível a mobilidade de alguns eletrões através da rede do cristal.

Para alterar as suas características elétricas, colocam-se no interior do material algumas impurezas específicas, aumentando o número de portadores de cargas livres, processo ao qual se dá o nome de dopagem eletrónica de semicondutores.

Dependendo do tipo de dopante, os semicondutores podem ser dopados tipo-p ou tipo-n (Fig. 2.4). Quando um elemento do grupo V é usado para dopar silício (grupo IV) denomina-se tipo-n, porque os portadores de cargas gerados após a sua inserção substitucional na rede do silício são eletrões, cargas negativas. Um dos elementos mais utilizados para esta finalidade é o fósforo. Da mesma forma, quando um elemento do grupo III é usado para dopar silício denomina-se tipo-p, uma vez que os portadores de carga gerados após a sua inserção substitucional na rede de silício são buracos, isto é, ausência de eletrões. Um dos elementos mais utilizados para este fim é o boro.

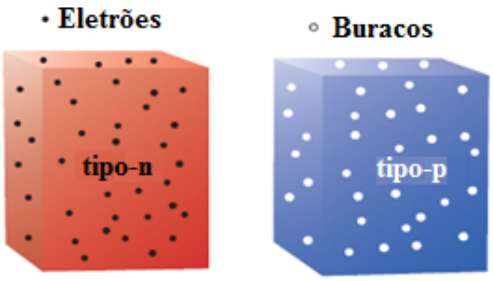



**Figura 2.4 - Silício dopado com fósforo e boro, respetivamente, e os portadores de cargas livres existentes em cada um, eletrões e buracos (adaptado)** [7]**.**

Dependendo da dopagem, as cargas livres presentes serão eletrões ou buracos, sendo caraterizadas como cargas elétricas, estas são obviamente afetadas por campos elétricos. Um efeito importante é o movimento aleatório devido às diferenças de concentrações, o qual se denomina fluxo de difusão e é algo importante para perceber as junções pn [7].

### Junção PN

Uma homojunção pn consiste numa interface entre duas camadas de um semicondutor, com dopagens de tipo oposto. As junções mais comuns são então de silício em que uma parte é dopada com boro (dopante tipo-p) e a outra com fósforo (dopante tipo-n).

Existe um grande número de eletrões livres na zona tipo-n e poucos na zona tipo-p e devido aos movimentos térmicos aleatórios dos portadores, estes começam a difundir-se do lado tipo-n para o lado tipo-p, como se ilustra na Fig. 2.5. O mesmo acontece para os buracos da zona tipo-p para a zona tipo-n. Se estes não tivessem carga elétrica, distribuir-se-iam uniformemente pelo volume do semicondutor. No entanto isto não acontece.

Quando os eletrões – maioritários na região tipo-n – se movem, por difusão, para a região tipo-p, deixam iões de fósforo carregados positivamente (catiões) no lado n, na vizinhança da interface. O mesmo acontece com os buracos na região tipo-p. Estes iões estabelecem um campo elétrico na junção/interface, este campo elétrico induzido resulta na atração dos eletrões em direção aos iões positivos de fósforo, e dos buracos em direção aos iões negativos de boro.

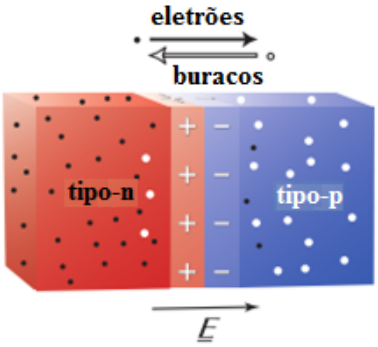



**Figura 2.5 - Os eletrões difundidos estabelecem um campo elétrico (E) no material semicondutor (adaptado)** [7]**.**

Na região de depleção formada existem poucas cargas móveis livres, resultando numa zona muito resistiva. Esta resistência pode ser modificada através da aplicação de um campo elétrico externo.

Se for aplicada uma tensão positiva ao lado tipo-p e uma tensão negativa ao lado tipo-n, flúi uma corrente. Esta configuração denomina-se polarização direta. Resulta numa zona de depleção mais fina e menos resistiva (Fig. 2.6 a)). Se a tensão for suficiente ($\geq 0{,}6V$), a resistência torna-se desprezável e a corrente flúi sem impedimentos.

A configuração contrária denomina-se de polarização inversa, e a região de depleção aumenta e fica mais resistiva (Fig. 2.6 b)), não fluindo praticamente corrente, uma vez que os únicos portadores que podem atravessar a junção são os minoritários em cada material, que estão em muito baixa concentração. Assim, com o aumento da tensão inversa aplicada, o fluxo de corrente que flúi tende para um valor constante (normalmente muito baixo) – a corrente de saturação.

A curva característica de um díodo de junção pn é apresentada na Fig. 2.6 c).

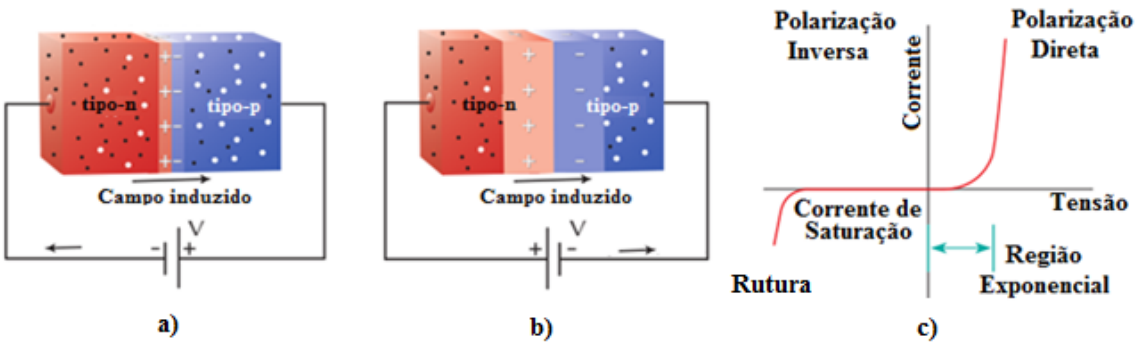



**Figura 2.6 – Representação de: a) polarização direta; b) polarização inversa; c) curva caraterística de um díodo de junção pn (adaptado)** [7]**.**

### Contactos Metálicos

Numa célula solar, quando se deposita o metal sobre o substrato forma-se uma junção metal-semicondutor. A esta junção está associada uma barreira energética cuja magnitude depende da diferença entre as funções-trabalho dos dois materiais e que pode interferir no comportamento elétrico da célula solar.

A junção formada pode ser retificante ou não retificante (Fig. 2.7). No caso de ser retificante significa que só permite a passagem de corrente numa direção, é também frequentemente denominada de barreira de *schottky*. Alternativamente o contacto pode ser não retificante, permitindo a passagem de corrente em qualquer direção, sendo designado por contacto óhmico uma vez que obedece à Lei de *Ohm*.

A diferença entre a função-trabalho do metal e do semicondutor e a extensão da região de carga espacial por ela criada, determina se o contacto é retificante ou óhmico.

Os contactos metálicos pretendido~~s~~ para as células de silício devem ser óhmicos. O material frequentemente usado para esse fim é o alumínio (Al).

Uma vez que estes dois elementos possuem diferentes funções-trabalho é necessário proceder a uma etapa de recozimento. Esta promove a interligação dos dois materiais, promovendo a formação de uma liga metalúrgica destruindo a barreira de *schottky* formada. Esta etapa deve ser feita a aproximadamente 450ºC, evitando a proximidade do ponto eutético da liga Al-Si (577ºC).

Tendo em conta os dois tipos de semicondutores existentes, tipo-p e tipo-n, existem dois fatores a ter em conta. Sendo o Al um dopante tipo-p para o Si, uma vez que possui 3 eletrões de valência, a junção formada com o silício tipo-p, após recozimento, é óhmica. Por outras palavras, a interligação promovida pelo recozimento, entre Al e o Si, resulta numa contaminação de Al no Si. Esta contaminação dopa o Si, transformando-o em tipo-p. Por essa razão, este Si contaminado com Al não apresenta retificação quando em contacto com o Si tipo-p. No entanto, o mesmo não acontece para um semicondutor tipo-n, sobretudo se este for fracamente dopado.

Em teoria, é formado um contacto óhmico com um semicondutor tipo-n, quando se usa um metal com função-trabalho maior do que a do semicondutor.

No entanto, na prática a única maneira de produzir um contacto óhmico sem barreira de *schottky* entre o Al e o Si tipo-n, é dopar fortemente o semicondutor. Este contacto óhmico funciona através do efeito de túnel, isto é, a região de carga espacial da junção entre o metal e o semicondutor fortemente dopado é muito fina conseguindo os eletrões passar através da barreira, permitindo a passagem de corrente [8]. A dopagem deve ser superior a $10^{19}$ at/cm$^3$ para formar o contacto desejado.

Os contactos devem ser óhmicos, estáveis e de baixa resistência para um bom desempenho e fiabilidade dos dispositivos, sendo a preparação e caraterização dos contactos uma das etapas mais importantes na fabricação dos dispositivos [9,10].

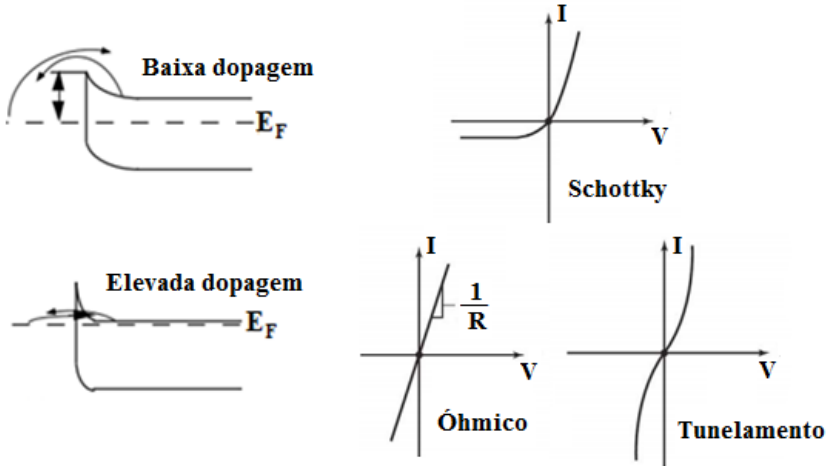



**Figura 2.7 – Mecanismos de condução dos três possíveis contactos de semicondutor-metal em função da dopagem, da altura da barreira e da largura da região de carga espacial: contacto retificante (*schottky*), contacto óhmico ideal, contacto óhmico não linear (efeito de túnel) (adaptada)** [8,10]**.**

### Células Solares Fotovoltaicas

A maioria das células são essencialmente junções pn de grande área. A luz que tem energia suficiente para quebrar as ligações covalentes do Si ($h\nu > E_G$) vai ser absorvida, e os eletrões que são excitados desta forma libertam-se das ligações covalentes, ficando livres para a condução, gerando assim pares eletrão-buraco.

Os portadores assim gerados ficam livres para se movimentarem pelo material, em resposta ao campo elétrico. Aqueles que forem gerados na região espacial, tendem a ser separados pelo campo elétrico interno da junção (que aparece por ação dos átomos de dopante ionizados, presente nessa região). Essa separação leva à acumulação de eletrões na zona n e de buracos na zona p, originando assim uma diferença de potencial aos terminais do dispositivo. A este fenómeno dá-se o nome de efeito fotovoltaico [7,11]. No entanto, estes eletrões e buracos permanecem no estado excitado por um período limitado e voltam a recombinar-se, constituindo este fenómeno um dos mecanismos de perda fundamental nas células solares.

Macroscopicamente e de uma forma geral, sendo as células constituídas por uma junção pn, a corrente gerada por estas é extraída pelos contactos metálicos frontal e inferior. O contacto frontal deve ser o mais transparente possível para permitir a transmissão da luz até à junção. Os reforços metálicos colocados na parte superior da célula que constituem a parte opaca do contacto assemelham-se a uma "grelha metálica". Estes levam a corrente até um contacto maior, uma barra de coleção de corrente, que se pode designar também por *bus bar*.

Como já foi mencionado o processo de transformação da radiação solar em energia elétrica tem relativamente baixos rendimentos e existe um conjunto de razões pelas quais isto acontece: o facto de apenas alguns fotões atingirem a superfície da célula ou as perdas óticas por reflexão ou transmissão e

ainda as perdas devido às resistências série nos contactos óhmicos e às resistências paralelo com correntes de fuga na junção [11].

Atualmente existem três gerações de células solares, classificadas tendo em conta o tipo de estrutura. As de primeira geração são células de silício cristalino com uma junção pn simples e com eficiências teóricas de 30%, embora na prática de apenas 15-21% [12]. Uma grande parte do mercado fotovoltaico é de primeira geração.

A segunda geração de materiais fotovoltaicos é baseada no uso de filmes finos de semicondutores, tendo como principal objetivo a redução das quantidades de materiais utilizados e os custos de produção associados. Alguns materiais usados são o silício amorfo, telureto de cádmio ou arseneto de gálio. Tipicamente as eficiências que se obtém nestas células são inferiores às do silício cristalino, no entanto os custos também são mais reduzidos. A terceira geração é um esforço para obter melhores eficiências a baixo custo [13,14].

**Homojunções e Heterojunções**

Existem vários tipos de junções caraterísticas de dispositivos semicondutores, entre elas a junção semicondutora tipo homojunção ou tipo heterojunção, a junção metal-semicondutor e ainda a junção MOS (metal-óxido-semicondutor). Neste trabalho, apenas são tratadas as homo- e heterojunções, fazendo sentido a sua diferenciação. Uma homojunção trata-se de uma junção com uma interface de transição, esta distingue-se pelo tipo/concentração de impurezas, entre duas regiões no mesmo material semicondutor. Já uma heterojunção é uma junção formada por dois materiais diferentes.

Em 1992 a *Sanyo* criou pela primeira vez uma célula solar de heterojunção de camada intrínseca fina (heterojunction with intrinsic thin-layer – HIT). Esta célula é constituída por dois materiais semicondutores diferentes, silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e silício cristalino (c-Si), que juntos formam uma junção pn. Entre as regiões tipo-p e -n existe uma camada bastante fina de silício amorfo intrínseco [15].

O silício amorfo (a-Si) é uma alternativa à tecnologia de c-Si para produção de células fotovoltaicas, evitando os elevados custos de produção e de matéria-prima.

As propriedades eletrónicas do a-Si por si só (a-Si não hidrogenado) são inadequadas à aplicação em dispositivos fotovoltaicos devido ao elevado número de defeitos e tensões internas que provocam a distorção da rede cristalina. No entanto, o a-Si tem maior facilidade em incorporar átomos de diferentes tamanhos e números de coordenação, o que não acontece no c-Si devido à forma rígida como os átomos estão organizados.

Para conferir melhores propriedades ao a-Si e compensar as ligações flutuantes, aliviando tensões internas, permitindo a organização dos átomos e a diminuição dos defeitos, é introduzido hidrogénio [16].

As células HIT produzidas possuem ainda uma fina camada intrínseca intercalada entre a superfície do c-Si e a camada dopada de a-Si:H. Esta camada, ao passivar a superfície da heterojunção, permite obter melhores eficiências de conversão [17,18].

A estrutura da célula, como se mostra na Fig. 2.8 é simétrica. Esta consiste num TCO depositado sobre uma camada de a-Si:H (tipo de dopagem contrário ao do substrato), sobre uma camada de a-Si intrínseca depositada sobre o substrato de c-Si. No outro lado do substrato, deposita-se uma camada de a-Si:H do tipo de dopagem igual ao substrato sobre uma camada intrínseca para servir como campo de superfície posterior (back surface field – BSF). Por último, depositam-se os elétrodos, uma vez mais em ambos os lados.

O silício amorfo intrínseco deve ser da melhor qualidade possível, uma vez que a formação da heterojunção com esta camada pode ajudar a passivar as ligações oscilantes na superfície do substrato de c-Si, resultando num maior valor para a tensão de curto-circuito. Além disso, este processo de produção de células HIT permite preservar a qualidade do substrato cristalino, pois as temperaturas não ultrapassam os 200ºC [19,20].

As células solares HIT estão a ser abundantemente investigadas devido ao seu baixo custo e às suas baixas temperaturas de processamento do a-Si combinada com a elevada eficiência e estabilidade do c-Si [21]. Na Fig. 2.8 é apresentado um exemplo comercial da estrutura de uma célula solar de camada intrínseca fina [22].

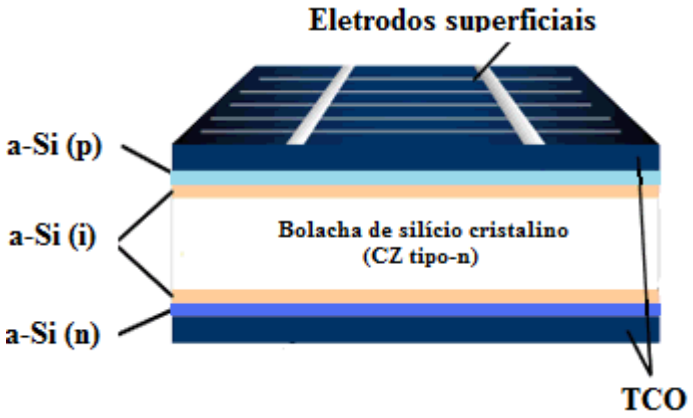



**Figura 2.8 – Estrutura de uma célula solar HIT (adaptada)** [22].

## 2.2 Parâmetros Caraterísticos das Células

O circuito fechado apresentado na Fig. 2.9 é a montagem utilizada para efetuar as medições das curvas IV, em regime escuro ou iluminado. Como é possível verificar a corrente flui da região p para a região n.

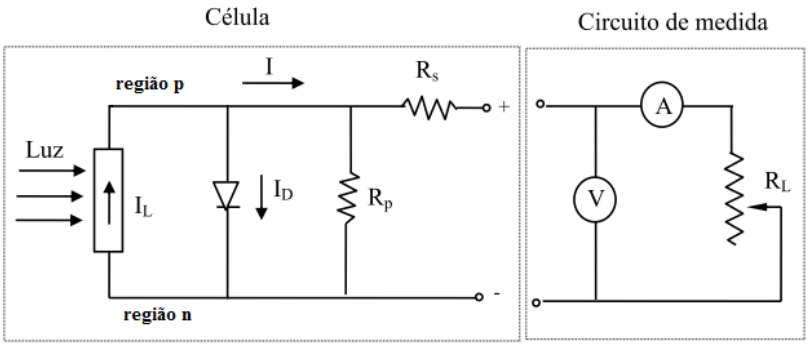



**Figura 2.9 – Esquema da montagem utilizada na medição de curvas IV (adaptada)** [11]**.**

A relação entre a montagem (Fig. 2.9) e o gráfico apresentado no Fig. 2.10 resulta na seguinte expressão (Eq. 1) que traduz a corrente na célula ideal:

$$I = -I_L + I_0\left[exp^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1\right] \qquad \textbf{(Eq. 1)}$$

Sendo I - corrente total, $I_L$ - corrente fotogerada, $I_0$ – corrente de saturação, V - tensão, k - constante de *Boltzman*, q - valor da carga do eletrão e T - temperatura absoluta. Considerando a curva IV no terceiro quadrante, apresenta-se a curva caraterística de uma célula solar na Fig. 2.10 [23]. É também possível comparar o regime escuro já apresentado na Fig. 2.6 c) com o regime iluminado.

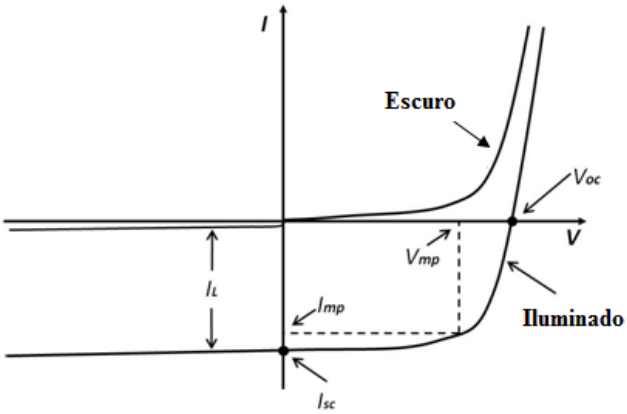



**Figura 2.10 – Diferença entre a curva IV no escuro e iluminado, de uma célula solar (adaptada)** [23]**.**

As cargas que contribuem para a corrente podem ser medidas ligando um medidor de corrente em série à célula solar. Como a resistência entre os fios da célula e o medidor de tensão são baixos, não há praticamente nenhuma tensão aos terminais da célula, embora a corrente flua. A esta corrente chama-se corrente de curto-circuito (short circuit current - $I_{sc}$).

$$V = 0 \quad \Rightarrow \quad I_{sc} = I_L$$

Os valores típicos para a densidade de corrente são de aproximadamente $15 - 35\ A \cdot cm^{-2}$ dependendo da otimização das células [7,21] .

Se não houver um circuito externo para as cargas fluírem, o fluxo de eletrões para a região tipo-n e o fluxo de buracos para a região tipo-p, provoca uma tensão positiva na região tipo-p e negativa na região tipo-n. Existe agora uma tensão aos terminais, não existindo, no entanto, um fluxo de corrente. Esta tensão é medida colocando um voltímetro aos terminais da célula iluminada e designa-se tensão de circuito aberto (open circuit voltage - $V_{oc}$).

$$I = 0 \quad \Rightarrow \quad V_{oc} = \frac{kT}{q} ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

Para uma forte luz solar, em homojunções de silício, devem-se obter valores de aproximadamente 0,6V [7,11].

O espetro de luz utilizado para caraterizar o desempenho de células solares deve ser padronizado. Os valores normalmente utilizados são: uma irradiância de $1000\ W/m^2$, uma temperatura de 25ºC e uma distribuição espetral para 1.5 de massa de ar.

O coeficiente de massa de ar (a*ir mass* – AM) pode ser usado para caraterizar o espetro solar depois da radiação solar atravessar a atmosfera. À medida que esta atravessa a atmosfera, é atenuada por dispersão e absorção em proporção à espessura da atmosfera.

O nome dado a estes valores de referência AM é seguido de um número que reflete a nomenclatura utilizada nos diferentes espetros utilizados em estudos de radiações solares. Geralmente fala-se em 3 valores: AM 0 – "zero espessuras de atmosferas", para o espetro do espaço livre fora da atmosfera, este é utilizado para caraterizar células solares utilizadas em aplicações espaciais; AM 1.0 – "uma espessura de atmosfera" quando o sol está na posição zenital, para caraterizar células utilizadas nas regiões equatoriais e trópicos; e finalmente, AM 1.5 – para latitudes médias, onde se encontram muitos dos principais centros mundiais e logo as suas instalações solares e industriais. Este é um valor médio global, definido como *standard* [25,26].

Outros parâmetros importantes para a caraterização das células fotovoltaicas são o rendimento (η) e o fator de forma (fill factor - FF). O rendimento avalia a quantidade de energia solar que é transformada em energia elétrica, já o fator de forma define o desvio da curva IV relativamente à ideal. As expressões que definem estes parâmetros são:

$$\eta(\%) = \frac{P_{saída}}{P_{incidente}} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. 2)}$$

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \qquad \textbf{(Eq. 3)}$$

Sendo que $V_m$ *e* $I_m$ são os valores de tensão e corrente que correspondem ao valor de potência máxima da célula. A potência máxima ($P_{max}$) indica o valor de potência elétrica máxima que a célula fornece e é dada por: $P_{max} = V_m \cdot I_m$ .

Obviamente o rendimento sendo uma percentagem varia entre 0 e 100%, nunca no entanto atingindo valores práticos superiores a 21-25% para células de silício cristalino. Quanto ao FF, o seu valor varia entre 0 e 1, sendo que para FF = 1 a curva IV está sobreposta com a curva ideal. Os valores encontrados na literatura para FF são >0,7 para células de silício cristalino e entre 0,4>FF>0,65 para células de silício amorfo ou de filme fino [27].

Finalmente a resistência série ($R_s$) e a resistência paralelo ($R_{sh}$- shunt resistance) são ambas parâmetros abundantemente estudados. A resistência série está associada a várias elementos das células, entre eles a região difundida e não difundida, resistências de contacto entre o metal e o semicondutor (frontal e posterior), ou à passagem de corrente através dos fios e do *bus-bar* da grelha metálica. A $R_s$ influencia o fator de forma e a corrente de curto-circuito [28,29]. O ideal seria um valor de resistência série o mais baixo possível ou próximo de zero (Fig. 2.11).

Quanto à $R_{sh}$ deve acontecer exatamente o contrário, idealmente este valor deve ser infinito. Este parâmetro está associado à existência de corrente de fuga. Estas correntes de fugas devem-se a perdas de corrente elétrica quer por imperfeições ou defeitos de fabrico sobretudo nos limites da célula uma vez que facilmente formam percursos óhmicos de condução superficial e podem existir curto-circuitos na junção. Baixos valores de $R_{sh}$ revelam-se em perdas de potência, uma vez que fornecem um caminho de corrente alternativa para a corrente fotogerada. Este fenómeno diminui a quantidade de corrente que flúi na junção e reduz a tensão da célula. É ainda mais evidente com baixos níveis de luz, uma vez que será gerada ainda menos energia [28,29].

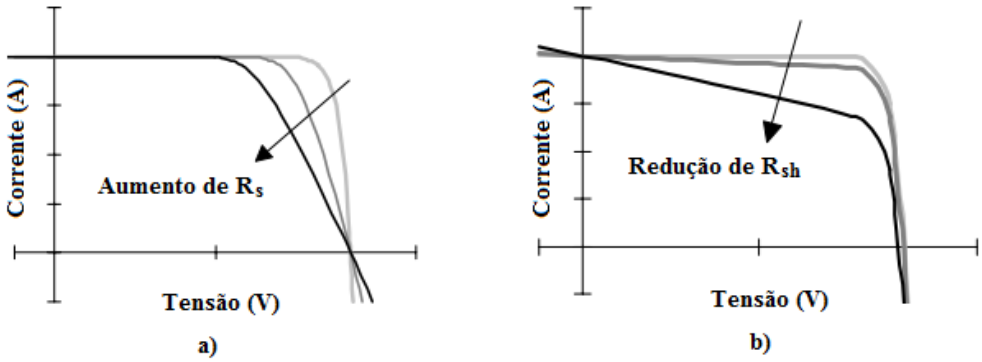



**Figura 2.11 – Efeito da variação da curva IV para: a) aumento da resistência série e b) redução da resistência em paralelo, respetivamente (adaptada)** [30]**.**

## 2.3 Métodos de Produção

### Silício

O silício é o elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo cerca de 28% da sua massa, tornando-o um material bastante acessível. É o material semicondutor mais usado dominando o

desenvolvimento, investigação e aplicações industriais e comerciais na indústria fotovoltaica e microeletrónica.

A maioria das células de silício cristalino tem um grau de pureza de 99,9999% ou maior para outros dispositivos eletrónicos. A elevada pureza é utilizada para minimizar a perda dos portadores minoritários por recombinação. A procura de novos processos de purificação e cristalização de silício têm como principal objetivo diminuir o elevado custo de produção.

Os semicondutores são purificados por reações químicas para a obtenção de silício de grau eletrónico. O material resultante é policristalino e é cristalizado essencialmente por dois métodos: *Czochralsky* (CZ) e *Float Zone* (FZ).

O método de CZ consiste em fundir o silício policristalino, numa atmosfera controlada e a elevadas temperaturas (Fig.12 a)). Os elementos dopantes ou impurezas são introduzidos nesta etapa. De seguida introduz-se no silício policristalino fundido uma semente (*seed*) de um monocristal de silício, esta semente é extraída lentamente permitindo a formação de um lingote, ocorrendo a cristalização dos átomos com orientação cristalina igual à da semente utilizada. Formado o lingote este é fatiado em finas bolachas cuja espessura pode variar entre os 300µm e os 1200µm, dependendo do diâmetro.

O método de FZ parte de barras de silício policristalino obtidas pelo método de *Siemens*, suportadas verticalmente. Posteriormente são fundidas localmente por radiofrequência ao longo da barra, partindo lentamente da semente monocristalina (Fig. 2.12 b)). O processo é realizado em vácuo ou em atmosfera inerte.

A qualidade das bolachas obtidas pelo método de FZ é superior às de CZ, no entanto o primeiro é também mais dispendioso, sendo o método de CZ o mais utilizado atualmente na indústria fotovoltaica. Uma das grandes desvantagens de ambos os métodos é o desperdício de quase 50% vindo da operação de corte do material[33]. Novos métodos estão a ser estudados e tem já alguma expressão no contexto fotovoltaico, entre estes encontra-se por exemplo o método de Ribbon to Ribbon (RTR).

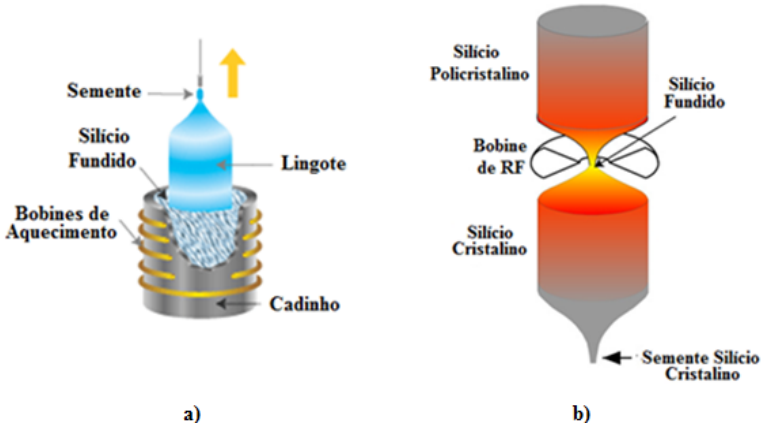



**Figura 2.12 - Esquema representativo do processo de a) *Czochralski* e b) *Float Zone* (adaptada)** [31,32]**.**

### Junções

Os métodos de produção mais usados hoje em dia na fabricação de junções pn são a prédeposição de dopante seguida de difusão e a implantação iónica. Neste subcapítulo será feita uma breve introdução dos processos convencionais de modo a poder comparar com o novo método de produção.

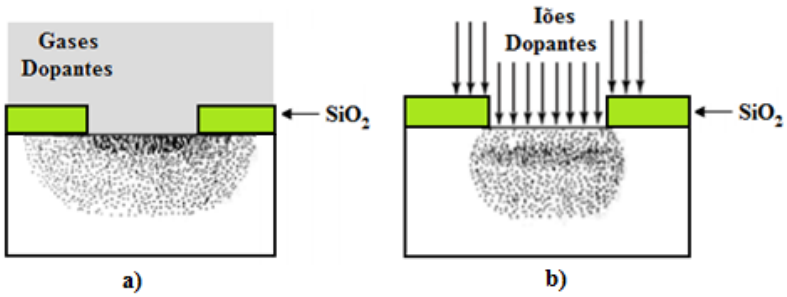



**Figura 2.13 - Esquematização dos processos a) prédeposição com difusão por gases e b) implantação iónica, respetivamente (adaptado)** [34]**.**

O método de prédeposição de dopante seguida de difusão térmica é o mais antigo utilizado na indústria dos semicondutores, baseado no movimento espontâneo das partículas de regiões de alta para baixa concentração (Fig. 2.13 a)). Este consiste em duas etapas distintas, a prédeposição de dopante num forno a alta temperatura, em que a fonte de dopante pode ser sólida, líquida ou gasosa; e a penetração ou difusão (drive-in) permitindo, mais uma vez com a ajuda de elevadas temperaturas, a migração das impurezas em profundidade no substrato formando as diferentes regiões dopadas. Sendo normalmente necessário dopar apenas algumas áreas, procedemos a três etapas distintas:

- Oxidação do substrato e fotolitografia, onde o óxido produzido pela oxidação da bolacha de silício cristalino pode atuar como máscara durante a difusão; a fotolitografia permite a remoção do óxido nas zonas a dopar efetivamente;
- Prédeposição de dopante, onde as impurezas provenientes de uma fonte de dopante são postas em contacto com o substrato de silício. A concentração à superfície da bolacha é mantida constante criando uma fina camada altamente dopada à superfície do semicondutor; é assim possível estabelecer a quantidade (dose) existente no substrato.
- Penetração/difusão, onde se promove através de elevadas temperaturas e uma atmosfera inerte a migração das espécies dopantes aumentando assim a profundidade de junção e reduzindo a concentração à superfície.

A oxidação do silício produz um óxido com boas propriedades como isolante elétrico que pode também ser usado como barreira durante a deposição de impurezas. Este óxido é produzido quando o silício está numa atmosfera com oxigénio puro ou vapor de água e com temperaturas entre 900 e

1200ºC. O silício é consumido com o crescimento do óxido sendo que a camada final é aproximadamente 55% acima da superfície original e 45% abaixo da superfície original (Fig. 2.14).

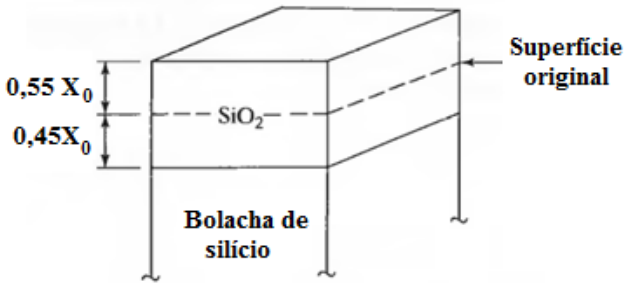



**Figura 2.14 – Consumo de silício num processo de oxidação térmico (adaptado)** [8]**.**

A oxidação do silício numa atmosfera de oxigénio puro ($Si + O_2 \rightarrow SiO_2$) resulta num óxido crescido em camadas compactas, no entanto é um processo de crescimento lento. Numa atmosfera com vapor de água ($Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$) forma-se um óxido espesso embora menos compacto.

À medida que o óxido cresce os átomos de oxigénio têm cada vez mais dificuldade em atingir a interface e a taxa de crescimento de óxido decresce com a evolução do tempo.

A oxidação térmica é descrita pelo modelo *Deal-Grove* e estima-se o tempo de oxidação em função da espessura de óxido através da seguinte expressão:

$$t_{oxi} = \frac{x^2}{B} + \frac{x}{\frac{B}{A}} \qquad \textbf{(Eq. 4)}$$

Sendo B o parâmetro parabólico de oxidação calculado pela expressão $B = C_1 exp^{-\frac{E_1}{k_B T}}$, o B/A o parâmetro linear calculado pela expressão $B = C_2 exp^{-\frac{E_2}{k_B T}}$ e o x a espessura de óxido a oxidar. Os primeiros parâmetros B e B/A são influenciados por fatores como o tipo de oxidação (seca ou húmida) ou a orientação cristalográfica da bolacha (<100> ou <111>). A tabela que permite calcular estes coeficientes está representada no anexo 1.

A difusão de impurezas ocorre a altas temperaturas (900 a 1200ºC). O mecanismo onde os átomos das impurezas se movimentam desde a superfície até ao interior da rede cristalina designa-se de intersticial ou substitucional (Fig. 2.15), deslocando-se as impurezas entre átomos da rede ou ocupando as posições dos mesmos, respetivamente [8].

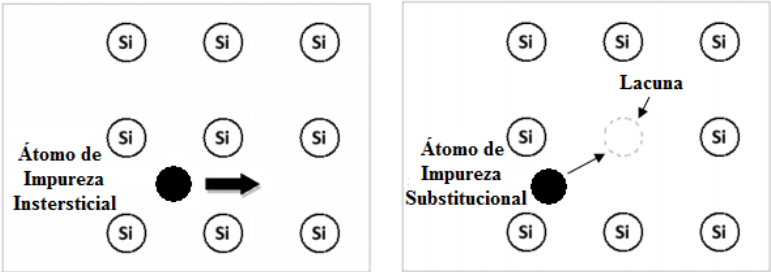



**Figura 2.15 - Difusão atómica intersticial e substitucional, respetivamente (adaptado)** [8].

Teoricamente estes conceitos são explicados pelas leis de Fick. Assim e tendo em conta a 1ª Lei de Fick, que representa a difusão em estado estacionário ao longo de uma direção:

$$F = -D\,\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \textbf{(Eq. 5)}$$

Em que F – fluxo de partículas difundidas, D – coeficiente de difusão, C – concentração de impurezas; o sinal negativo é devido à direção da difusão que ocorre contra o gradiente, da maior concentração para a menor.

No entanto, a maioria das difusões ocorrem em estado não estacionário uma vez que o fluxo de difusão e o gradiente de concentração variam com o tempo. A 2ª Lei de Fick pode ser obtida através da equação da continuidade para um fluxo de partículas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{dx} \underset{F=-D\frac{\partial C}{\partial x}}{\Longleftrightarrow} \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{dx}\left(-D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad \textbf{(Eq. 6)}$$

Combinando as duas últimas equações, e supondo que o coeficiente de difusão é independente da composição, obtém-se a equação para a 2ª Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textbf{(Eq. 7)}$$

Especificando as condições fronteiras é possível obter soluções para esta expressão. Então para as seguintes condições:

1. Concentração constante à superfície, (concentração à superfície é mantida constante durante a difusão);

$$C(x,t) = C_0 erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \textbf{(Eq. 8)}$$

Sendo $C_0$ - concentração de impurezas à superfície da bolacha $(x = 0)$. A quantidade total de átomos por unidade de área no silício é designada dose e é dada pela expressão:

$$Q = \int_0^{\infty} C(x,t)dx = 2C_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad \textbf{(Eq. 9)}$$

2. Concentração total de impurezas é constante, (uma quantidade fixa – limitada – de impurezas é depositada numa fina camada em contacto com a superfície do silício;

$$C(x,t) = \left(\frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \cdot exp^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)} \qquad \textbf{(Eq. 10)}$$

A dose permanece constante durante o processo de difusão.

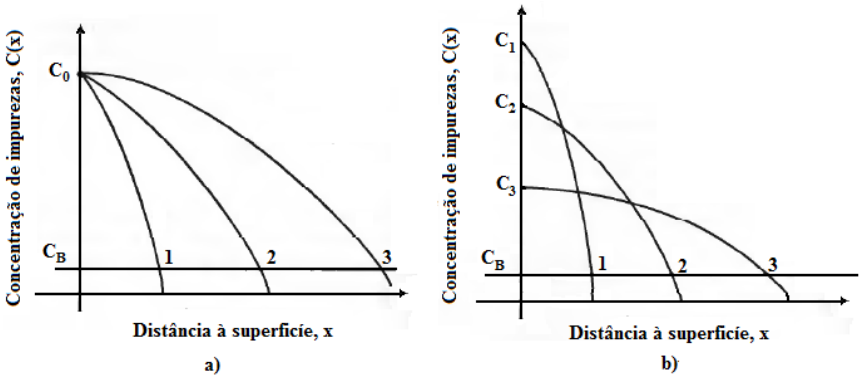



**Figura 2.16 – Representação de: a) modelo de concentração à superfície e b) modelo de concentração total de impurezas constante (adaptado)** [8]**.**

As principais desvantagens deste método são as elevadas temperaturas necessárias em qualquer um dos três processos, seja na oxidação para promover o crescimento de óxido de silício a partir da bolacha de silício, ou na prédeposição e difusão, onde as elevadas temperaturas são necessárias para a obtenção de elevadas solubilidades sólidas no dopante numa primeira fase e posteriormente promoverem a migração das espécies em profundidade.

Para estes processos são necessários tubos de difusão diferenciados, para não ocorrer o risco de contaminações, exigindo fornos de difusão complexos. Este torna-se assim um processo bastante dispendioso, juntando ao facto de que temperaturas elevadas significam gastos energéticos elevados durante longos períodos de tempo.

Por último, a implantação iónica (Fig. 2.12 b)), que é um método onde moléculas ionizadas de elementos dopantes são acelerados colidindo com o substrato a ser dopado, efetuado à temperatura ambiente. As doses implantadas dependem de vários fatores como a massa dos iões, a energia de aceleração, da corrente do feixe iónico, do tempo de implantação, entre outras. Ao contrário do que acontece na difusão, a concentração máxima de impurezas ocorre a uma certa profundidade, no alcance médio, que depende dos fatores apresentados. Esta técnica apresenta melhor homogeneidade e reprodutibilidade, permite ainda um melhor controlo das doses implantadas.

São, normalmente, necessários processos de recozimento após o processo, não só para ativar eletricamente as impurezas implantadas mas também porque a implantação provoca danos na estrutura cristalina do substrato, induzindo defeitos e tensões. É ainda um processo com elevados custos quer em equipamentos quer em infraestruturas.

## 2.4 Descrição do Novo Método de Produção

O método de fabrico de junções pn utilizado neste trabalho difere do método de produção anteriormente apresentado em vários aspetos relacionados com a fase de prédeposição, ambos possuindo vantagens e desvantagens relativas. Seguidamente apresentam-se as etapas do novo método, comparando-se depois com o método convencional.

O método utilizado neste trabalho consiste em quatro simples etapas:

- Prédeposição de a-Si:H por deposição química de vapores assistida por plasma (plasma enhanced chemical vapour deposition – PECVD)
- Desidrogenação em forno de difusão
- Penetração de dopante em forno de difusão
- Remoção da camada prédepositada

Na primeira etapa é depositada uma camada fina de a-Si:H dopado sobre o substrato (bolacha de c-Si). O dopante a usar é oposto ao tipo de dopante do substrato. Na segunda etapa, realizada a temperaturas intermédias (350-550ºC) dá-se a desidrogenação – reação química envolvendo a eliminação do hidrogénio. Na terceira fase, efetua-se a penetração de dopante realizada a temperaturas elevadas (900-1000ºC), permitindo ao dopante do a-Si ser difundido para o c-Si, formando as homojunções pn. As etapas 2 e 3 são feitas de seguida, no mesmo forno de difusão, o qual só necessita de um único tubo. A quarta, e última etapa, consiste em remover a camada prédepositada de a-Si, deixando a abertura de contacto ao substrato de c-Si. O a-Si é oxidado (obtendo-se $SiO_2$) e removido recorrendo-se a uma solução tampão de ácido fluorídrico e fluoreto de amónia.

Assim, é então possível concluir sobre as diferenças entre os dois métodos. A prédeposição é feita por um processo de PECVD a relativamente baixa temperatura, quando comparado com a prédeposição convencional, em forno de difusão. Não é necessária a etapa de oxidação para mascarar as zonas não dopadas, uma vez que o processo de prédeposição não é feito a elevadas temperaturas podendo ser usado fotorresiste (FR) para fazer o mascaramento da difusão. A penetração é feita no mesmo (e único) tubo do forno de difusão logo após a fase de desidrogenação e oxidação, sem o risco de contaminações uma vez que o dopante já foi depositado.

As junções obtidas por este processo podem ser usadas em todo o tipo de dispositivos. Este trabalho explora a sua aplicação em células solares fotovoltaicas.

# 3. Processamento e Caraterização

## 3.1 Dispositivos Produzidos

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto de investigação (PTDC/EEA-ELC/108882/2008 – Low Cost Silicon (Junctions) "LoCoSil") e encontra-se na sequência de uma outra tese de mestrado [35], tendo esta incidido sobre o processo de desidrogenação do silício amorfo e alguns estudos preliminares de difusão de dopante [36,37].

No trabalho preliminar acima referido [35] foram ainda produzidos dispositivos com efeito fotovoltaico a partir do novo método de produção de junções pn que, sem otimização, atingiram eficiências de aproximadamente 3,4%.

De seguida serão apresentados os tipos de dispositivos produzidos neste trabalho, as etapas envolvidas e os equipamentos usados. Numa fase posterior serão detalhadas as técnicas de processamento e caraterização.

### Homojunções

Depois de obtidas as homojunções produzidas no laboratório de materiais semicondutores e conversão de energia (LMS-CE), são necessárias algumas etapas extra para formar as células solares fotovoltaicas (Fig. 3.1). O objetivo deste estudo foi melhorar/otimizar as células com junção $n^+p$ produzidas em [35] e ainda produzir células com junção $p^+n$ (representadas em anexo 2). As células finais obtidas são semelhantes à apresentada na figura ao lado, sem a camada de TCO depositada, uma vez que se verificou que esta não alterava os resultados obtidos.

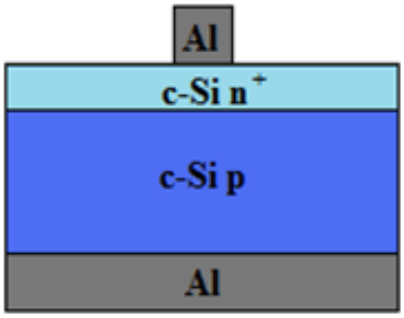



**Figura 3.1 - Imagem representativa das células de homojunção $n^+p$ produzidas.**

Assim, uma vez formada a junção pelo método já explicado segue-se a metalização com Alumínio por Evaporação Térmica Resistiva (ETR).

### Heterojunções

O objetivo deste trabalho experimental foi a iniciação ao estudo e processamento de células HIT.

As células HIT produzidas neste trabalho estão representadas nas Fig. 3.2 a) e b) e, as suas variações em relação ao substrato representadas no anexo 2. O método de produção das mesmas é diferente do anteriormente utilizado, tendo como único ponto em comum a deposição de silício amorfo hidrogenado e dopado por PECVD.

Nos primeiros dispositivos fabricados (Fig. 3.2 a)), as restantes deposições de silício são também realizadas por PECVD, seguindo-se a deposição do TCO por Evaporação Térmica Resistiva Assistida por Plasma (PERTE), seguido da metalização com Alumínio por ETR.

Na Fig. 3.2 b), estão representados as heterojunções produzidas sem BSF. É inicialmente depositado no verso o Alumínio por ETR e recozidos os contactos Al/Si em Forno de Difusão. Seguindo-se as restantes deposições de silício realizadas por PECVD, a deposição do TCO por PERTE e finalmente a metalização frontal com Alumínio por ETR.

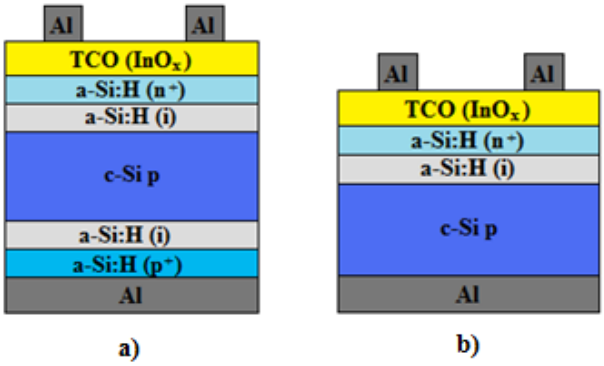



**Figura 3.2 - Imagem representativa das células de heterojunção produzidas a) com BSF e b) sem BSF.**

## 3.2 Técnicas de Processamento

Neste subcapítulo serão apresentadas todas as técnicas de processamento usadas, bem como os seus equipamentos e respetivas elucidações sobre a sua utilização. Todos os equipamentos utilizados se encontram no LMSCE.

### Deposição de silício amorfo

Todas as deposições de silício amorfo foram feitas com recurso a uma só técnica de deposição, o PECVD, que consiste em depositar um filme fino no substrato através da introdução na câmara de gases percursores. Após a formação do plasma por rádio frequência (RF), as suas espécies reagem quimicamente entre si, depositando-se posteriormente sobre o substrato.

O sistema de PECVD utilizado neste trabalho é apresentado na Fig. 3.4 a), este consiste numa câmara com dois elétrodos e com dois sistemas de vácuo acoplados. Um dos elétrodos inclui o suporte onde é colocado o substrato, encontra-se na parte superior da câmara e está ligado à terra, bem como as paredes da câmara. O outro onde é aplicada a RF encontra-se por baixo do primeiro, a cerca de 8cm. A RF produz o plasma entre os elétrodos, e a bobine confina o plasma no interior da câmara, evi-

tando a deposição das espécies carregadas eletricamente nas paredes laterais. O plasma é gerado por colisões entre os átomos e as moléculas da atmosfera percursora com os eletrões acelerados por RF. Após a formação do plasma, parte das espécies existentes no seu seio condensa nas superfícies que estão no interior da câmara, e desta forma é depositado o material sobre o substrato aquecido.

**Difusão**

A difusão consiste na migração em profundidade dos átomos das espécies dopantes ou impurezas para o interior do substrato. Uma vez que a difusão é ativada exponencialmente pela temperatura, para que este fenómeno ocorra numa extensão apreciável são então necessárias elevadas temperaturas, só possíveis de ser obtidas em fornos de difusão reservados para este fim.

Assim, descreve-se o forno de difusão laboratorial utilizado e apresentado na Fig. 3.4 b). Este consiste num único tubo de quartzo, com controlo independente de temperatura em três zonas (boca, centro e entrada de gases). Cada uma destas zonas tem um termopar ligado a um controlador eletrónico, que indica as temperaturas junto de cada resistência de aquecimento. A sua correspondência com as temperaturas reais no interior do tubo é objeto de uma calibração periódica. Os substratos são colocados no centro do tubo, num porta-substratos.

Este equipamento possibilita ainda a passagem de gases e a saída dos mesmos pelo sistema de exaustão. A injeção de gases é necessária para o controlo da atmosfera envolvendo as amostras. No caso das oxidações húmidas, é ainda requerida a utilização de um balão borbulhador (*bubbler)* que permite a geração de vapor de água de modo a oxidar a amostra. O controlo da atmosfera no interior do tubo pode também ser utilizado para evitar a oxidação das amostras, quando necessário, recorrendo-se nestes casos à utilização de gases inertes, como o azoto.

**Fotolitografia**

A fotolitografia é uma técnica que permite imprimir/transferir um padrão para a bolacha de silício através da utilização de uma resina fotossensível (fotorresiste - FR) e uma máscara, sendo as geometrias obtidas regiões específicas ou interconexões elétricas dos dispositivos. O FR é um polímero fotossensível quando exposto à luz UV e através de uma máscara é possível sensibiliza-lo apenas em determinadas regiões. Uma vez aplicado o FR numa amostra, este sofre um processo de cura e é depois exposto à luz UV. De seguida efetua-se a revelação sendo removido FR seletivamente, expondo a geometria da máscara usada.

Existem assim dois tipos de fotolitografia dependendo do FR utilizado. Com FR positivo, as regiões expostas tornam-se menos resistentes ao revelador, sendo removidas facilmente; enquanto que com FR negativo, apenas as regiões expostas são resistentes ao revelador, permanecendo no substrato (Fig. 3.3).

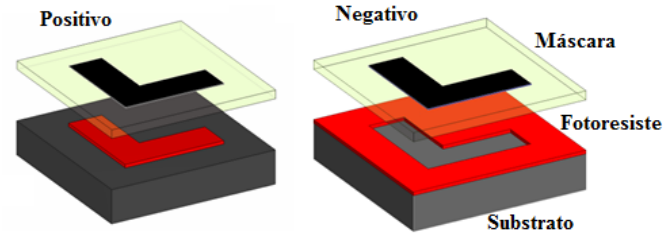



**Figura 3.3 – Diferença entre fotolitografia com fotorresiste positivo e negativo (adaptado)** [38]**.**

O seu método de utilização é extremamente fácil consistindo essencialmente num *spinner* (Fig.20 c)), onde é colocado o substrato com fotorresiste, este gira centrifugamente com alta velocidade produzindo uma camada fina sobre a bolacha/substrato. Quanto maior a aceleração angular do *spinner*, maior uniformidade existente na camada e quanto maior a velocidade angular, menor será a espessura do fotorresiste.

Existe ainda um terceiro método litográfico denominado *lift-off*, que é aplicado em casos em que a erosão direta do material teria efeitos indesejáveis sobre a camada abaixo. Este método consiste na deposição de um camada de fotorresiste sobre o substrato, e subsequente revelação e remoção nas zonas a ser depositado o material escolhido. Uma vez depositado o material numa fina camada cobrindo toda a superfície, remove-se o fotorresiste, ficando apenas no substrato o material depositado diretamente em contacto com o substrato.

### Metalização por Evaporação Térmica Resistiva

A evaporação térmica resistiva é uma técnica simples e de baixo custo para a deposição de filmes finos. Esta consiste em aquecer o material dentro de uma barquinha/cadinho (normalmente de tungsténio ou molibdénio) e aplicar uma elevada corrente ao mesmo que, por efeito de Joule, aquece ficando incandescente. O material a depositar aquece ao mesmo tempo que o cadinho, no entanto como tem um ponto de fusão mais baixo, funde e evapora ou sublima, em direção ao substrato. É possível recorrendo à utilização de um equipamento adequado, baseado nas alterações da frequência de vibração de um cristal de quartzo, denominado "medidor de espessuras" determinar a espessura e a taxa de crescimento do filme depositado, em tempo real.

Descrevendo o sistema de ETR existente no laboratório (Fig. 3.4 d)) este consiste numa câmara com sistema de vácuo acoplado, com um porta-substratos no topo e um cadinho de tungsténio onde se coloca o material a depositar, neste caso alumínio no estado sólido, situado na base da câmara. Ao cadinho é aplicada uma elevada corrente que permite a fusão e evaporação do alumínio em direção ao topo da camara depositando-se sobre o substrato.

### Erosão por Plasma

Erosão por plasma consiste no desgaste de uma superfície através da formação de um gás parcialmente ionizado – plasma – por reações químicas que ocorrem entre os iões e radicais livres e o substrato a ser erodido. Este é um processo seletivo e, em certas condições, pode ser anisotrópico.

O sistema de erosão por plasma utilizado é apresentado na Fig. 3.4 e), este consiste numa descarga luminescente – plasma – de hexafluoreto de enxofre ($SF_6$). O mecanismo responsável pela erosão do material é a combinação química dos átomos de flúor com o silício, formando tetrafluoreto de silício que é um composto volátil posteriormente eliminado pelo sistema de vácuo.

### Evaporação Térmica Reativa Assistida por Plasma

A técnica de PERTE envolve evaporação resistiva de elementos ou ligas numa atmosfera reativa. As reações entre o material evaporado e os gases é ativada pela existência de plasma na zona da reação, entre a fonte e o substrato, gerado a partir da aplicação de um sinal alterno de alta tensão com frequência de 13,56 MHz.

O sistema de PERTE utilizado (Fig. 3.4 f)) consiste numa câmara de evaporação ligada a um sistema de vácuo. Na base da câmara encontra-se o cadinho de tungsténio e no topo o porta-substratos, entre estes encontra-se o elétrodo de RF. O oxigénio é introduzido na câmara, e a partir de uma determinada potência RF e pressão ocorre a ignição de plasma, ao mesmo tempo evapora-se o metal – índio. Após a interação entre os iões de oxigénio e de índio este deposita-se sobre o substrato.

O filme fino formado é de $InO_x$, uma vez que este não obedece à fórmula química sendo um óxido não estequiométrico. O óxido de índio de fórmula química $In_2O_3$ é um material isolante, e a remoção de átomos de oxigénio disponibiliza eletrões para a condução, transformando o $InO_x$ num material condutor.

### Erosão Húmida

Erosão húmida é uma erosão química usada para remover qualquer material de um substrato não protegido/mascarado. A escolha dos químicos depende do material a ser erodido. Este método possui um grau elevado de seletividade permitindo atacar as camadas de substrato não mascarado mais rapidamente do que ataca as máscaras.

Neste caso, a erosão húmida é usada para abrir janelas de contacto ao silício no óxido de silício. Emergindo a bolacha numa solução de ácido hidrofluorídrico ($HF:NH_4F:H_2O$), esta corrói a superfície da bolacha, atacando o óxido, a uma velocidade superior à qual ataca o fotorresiste.

## 3.3 Técnicas de Caracterização

Neste subcapítulo serão apresentadas todas as técnicas de caraterização, os equipamentos usados e elucidações sobre a sua utilização. Mais uma vez todos os equipamentos utilizados se encontram no LMSCE, à exceção do SIMS.

### Perfilometria

A perfilometria é usada para medir profundidades e espessuras das camadas obtidas em algumas etapas de processamento. É possível traçar o perfil em forma de degrau da camada a medir sendo utilizada uma ponta, geralmente de diamante, que varre a área indicada. Um exemplo é a medição do degrau após a abertura da janela de contacto do óxido de silício ou a espessura da camada de alumínio depositada. O perfilómetro utilizado é apresentado na Fig. 3.4 g).

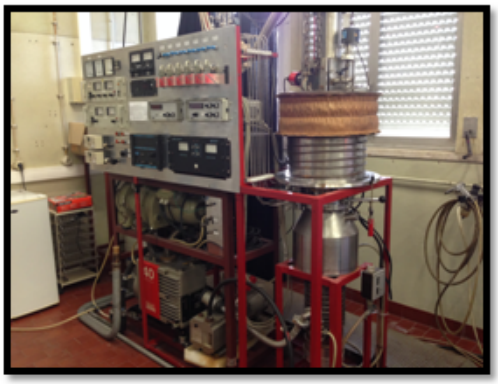
### Curvas IV

As curvas corrente *vs* tensão (current-voltage, IV) são representações típicas das caraterísticas de saída de dispositivos fotovoltaicos, que representam a relação entre a corrente elétrica que passa num dispositivo e a correspondente tensão ou diferença de potencial sobre o mesmo. Os equipamentos utilizados para efetuar esta medida são uma fonte de tensão, um amperímetro e um voltímetro ligados a uma câmara com um sistema de medição de duas pontas com sonda de tensão na amostra. Este tem ainda um sistema de iluminação com uma lâmpada *Philips* que simula o espetro solar, colocada a uma distância especifica para ter uma irradiância de $1000W/m^2$. Na Fig. 3.4 h) é apresentado o sistema.

### SIMS

A Espectrometria de massa de iões secundários (secondary ion mass spectrometry – SIMS) é uma técnica utilizada para analisar a composição de superfícies sólidas ou filmes finos. Esta técnica consiste na análise de massa de partículas ionizadas emitidas – partículas secundárias – quando numa superfície se faz incidir um feixe com partículas energéticas – partículas primárias – normalmente iões, fenómeno que pode ser designado por pulverização. As partículas secundárias emitidas são detetadas pelo equipamento e analisadas por um espectrómetro de massa.

Esta técnica foi utilizada para obter perfis de dopante em alguns substratos de amostras produzidas.



a)

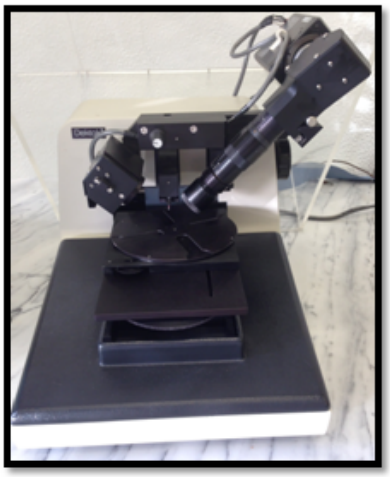
b)

c)

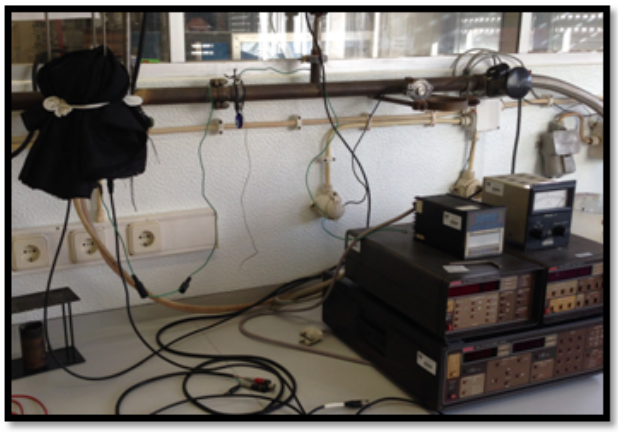
d)

e)

f)



g)



h)

**Figura 3.3 – Equipamentos utilizados no LMSCE. a) PECVD, b) Forno de Difusão, c) *Spinner*, d) Evaporação Térmica Resistiva, e) Erosão por Plasma, f) Evaporação Térmica Reativa Assistida por Plasma, g) Perfilómetro, h) Equipamentos para medição de curvas IV.**

# 4. Procedimento Experimental

## 4.1 Ponto de partida

Partindo da tese de mestrado citada em [35] e de um estudo no âmbito do projeto, que consistia em determinar o perfil de concentrações e a profundidade de junção em amostras desidrogenadas produzidas com diferentes tempos e temperaturas de penetração, retiraram-se as seguintes conclusões: todas as junções $n^+p$ apresentaram efeito fotovoltaico, podendo este método ser usado na produção de qualquer dispositivo eletrónico; concluiu-se também que os dispositivos que apresentam melhores características foram os produzidos com o *drive-in* a mais elevada temperatura (1000ºC).

As amostras já produzidas foram também enviadas para França, para serem analisadas por SIMS. Os melhores resultados para as células solares em termos de parâmetros medidos foram obtidos para valores de profundidade de junção $x_j = 2{,}3 \pm 0{,}5\ \mu m$, valores estes verificados por técnicas de desbaste $x_j = 1{,}9 - 2{,}9\ \mu m$. Estes valores correspondem às amostras processadas a mais altas temperaturas (1000ºC), e encontram-se dentro dos valores típicos para este tipo de parâmetros encontrados na literatura, $x_j = 0{,}3 - 2{,}0\ \mu m$ [39,40].

Tendo em conta os perfis de SIMS existentes e após modelação, obteve-se o coeficiente de difusão $D = 1{,}25\times10^{-11}\ cm^2/min$, para o fósforo a 1000ºC.

## 4.2 Homojunções $n^+p$

### Objetivo

O objetivo deste 1º estudo é analisar como a concentração à superfície afeta os parâmetros das curvas para diferentes profundidades de junção (difusões de 1h a 900ºC e de 2h a 1000ºC).

### Planificação

Verificou-se que, comparando os valores de concentração à superfície final (após penetração) obtidos por SIMS $C_s = 10^{20} - 10^{21}\ at/cm^3$ aos encontrados na literatura $C_s = 5\times10^{18} - 5\times10^{19}\ at/cm^3$[39,40], os primeiros são muito superiores. Decidiu-se então estudar como a concentração à superfície afeta os parâmetros das curvas para diferentes tempos e temperaturas de difusão (1h a 900ºC e 2h a 1000ºC).

Através das análises de SIMS, obteve-se ainda a relação entre a percentagem de $PH_3$ introduzida na fase gasosa e a concentração de fósforo obtida nos filmes de silício amorfo. Assim, sabe-se que uma percentagem de 1,5% na fase gasosa resultou numa concentração inicial de $1{,}1\times10^{21}\ at/cm^3$ de

fósforo em fase sólida e, em primeira aproximação, pode pressupor-se a dopagem para diferentes concentrações de uma forma proporcional.

Por exemplo, se se tiver como objetivo uma concentração à superfície após difusão de $C_s = 10^{18}\ at/cm^3$ a dose a incorporar no c-Si é dada pela seguinte expressão: $C_S = \frac{Q_A}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$ ,ou seja, para uma difusão de 2h a 1000ºC obtém-se um $Q_A = 6{,}9\times10^{13}\ at/cm^2$. Esta é a dose mínima que deve estar no filme de a-Si antes de ser difundido, para garantir que teremos a dose desejada no filme, pois nem toda a dose passa para o substrato. Por outro lado, de modo a evitar problemas de *blistering* durante a desidrogenação, a camada deverá ter aproximadamente 500Å, obtendo-se assim uma concentração inicial de fósforo para o a-Si:H, $C_i = \frac{6{,}9\times10^{13}\ at/cm^2}{500\acute{A}} = 1{,}4\times10^{19}\ at/cm^3$. Para este valor de $C_i$ estima-se a percentagem de fosfina.

$$C_i = 1{,}1\times10^{21} at/cm^3 \quad \Rightarrow \quad [PH_3] = 1{,}5\%$$

$$C_i = 1{,}4\times10^{19} at/cm^3 \quad \Rightarrow \quad [PH_3] = 0{,}0191\%$$

Por outro lado, é necessário ter em conta a resolução do controlador de fluxo de massa (mass flow controller – MFC), que faz com que a concentração mínima de fosfina que se consegue ter seja 0,025%. Assim recalcula-se de seguida o valor mínimo possível de $C_i$:

$$[PH_3] = 0{,}025\% \quad \Rightarrow \quad C_i = 1{,}8\times10^{19} at/cm^3$$

Este valor, após difusão nas condições acima indicadas levará a uma concentração à superfície de $C_s = 1{,}3\times10^{18}\ at/cm^3$com uma dose incorporada de $Q_A = 9{,}0\times10^{13}\ at/cm^2$.

Uma vez que a concentração de $PH_3$ na garrafa era de 2,5% a máxima concentração que se pode ter nos filmes é:

$$[PH_3] = 1{,}5\% \quad \Rightarrow \quad C_i = 1{,}1\times10^{21} at/cm^3$$

$$[PH_3] = 2{,}5\% \quad \Rightarrow \quad C_i = 1{,}8\times10^{21} at/cm^3$$

A dose que se incorpora no a:Si:H é $Q_A = 9\times10^{15}\ at/cm^2$, obtendo-se neste caso uma concentração à superfície máxima de $C_s = 1{,}3\times10^{20}\ at/cm^3$.

Assim, como primeira aproximação, para a produção das primeiras células, foram estudados valores entre $C_s = 10^{18} - 10^{21}\ at/cm^3$. Os valores para todas as amostras tendo em conta os limites atrás descritos e uma difusão de 2h a 1000ºC são apresentados na tabela 4.1:

**Tabela 4.1 – Planificação das homojunções $n^+p$ produzidas.**

| *Amostras* | *<$C_i$>* *at/cm$^3$* | *<$C_S$>* *at/cm$^3$* | *[$PH_3$]* *(%)* |
|---|---|---|---|
| **28** | $1{,}8\times10^{19}$ | $1{,}3\times10^{18}$ | 0,025 |
| **29** | $3{,}7\times10^{19}$ | $2{,}7\times10^{18}$ | 0,05 |
| **30** | $1{,}1\times10^{20}$ | $8{,}0\times10^{18}$ | 0,15 |
| **31** | $4{,}4\times10^{20}$ | $3{,}2\times10^{19}$ | 0,6 |
| **32** | $1{,}1\times10^{21}$ | $8{,}0\times10^{19}$ | 1,5 |
| **33** | $1{,}8\times10^{21}$ | $1{,}3\times10^{20}$ | 2,5 |

Para cada uma das amostras 28 a 33, foram feitas duas amostras com diferentes tempos e temperaturas de difusão. Isto é, a amostra 28 corresponde na verdade a duas amostras distintas pela etapa de procedimento do *drive-in*, sendo a amostra 28A difundida durante 1h a 900ºC e a amostra 28B difundida durante 2h a 1000ºC.

### Execução

Os substratos, bolachas de silício cristalino tipo-p cortadas em pequenos *dies* de 1x1cm são vigorosamente lavados com água ultrapura e detergente *teepol*, e de seguida passadas por uma solução de ataque ao $SiO_2$ retirando qualquer óxido crescido na superfície. Após a limpeza do substrato, efetua-se a litografia para *lift-off* delimitando a zona a difundir, usando a máscara 1 (Fig. 4.2 a)). Após este procedimento efetua-se a deposição do a-Si dopado tipo-n, sob as seguintes condições:

**Tabela 4.2 – Condições de deposição de PECVD em homojunções $n^+p$.**

| *[$PH_3$]* *(%)* | *Fluxo de $SiH_4$ (a)* *(sccm)* | *Fluxo de $PH_3$ (b)* *(sccm)* | *Fluxo total* *(sccm)* |
|---|---|---|---|
| **0,025** | 9,9 | 0,1 | 10,0 |
| **0,05** | 9,8 | 0,2 | 10,0 |
| **0,15** | 9,4 | 0,6 | 10,0 |
| **0,6** | 7,6 | 2,4 | 10,0 |
| **1,5** | 4,0 | 6,0 | 10,0 |
| **2,5** | 0 | 10 | 10,0 |

(a) Fluxo da linha de gás de $SiH_4$.

(b) Fluxo da linha de gás da mistura de $PH_3$ a 2,5% em $SiH_4$.

Sendo que $[PH_3]$ é uma percentagem em caudal, isto é, $[PH_3] = \frac{\text{Caudal}[\,PH_3]}{\text{Caudal}[\,SiH_4]+\text{Caudal}[PH_3]}$.

As restantes condições são mantidas constantes em todas as deposições:

**Tabela 4.3 - Condições de deposição de PECVD comuns em todas homojunções $n^+p$ produzidas.**

| | |
|---|---|
| Temperatura de deposição | 70ºC |
| Pressão inicial | ≈100mTorr |
| Potência | 5W |
| Tempo de deposição | 5'7'' |

Uma vez que a concentração de silano na câmara varia entre 97,5% e 99,975%, a razão de crescimento manter-se-á aproximadamente constante. Assim, a utilização de um tempo de deposição constante vai assegurar uma espessura constante nas diferentes amostras. Após a deposição, efetua-se o *lift-off* removendo o silício amorfo das zonas laterais da amostra, onde não ocorrerá difusão de dopante. Posteriormente mede-se com o perfilómetro a espessura da camada depositada, o degrau entre c-Si/a-Si. As amostras são então colocadas no forno de difusão para a etapa de desidrogenação, oxidação e drive-in.

A desidrogenação ocorre entre os 350-550ºC a uma taxa de aquecimento relativamente baixa (0,5 a 1ºC/min), para permitir a saída de todo o hidrogénio presente na amostra de uma forma controlada. O drive-in começa no fim da rampa final, e acaba ao fim de 1h ou 2h, para as amostras A e B, respetivamente. A oxidação é efetuada no início do drive-in e o tempo durante o qual decorre é calculado pela Eq. 4.

Tendo em conta que para oxidar toda a espessura de a-Si, que posteriormente se quer retirar totalmente, se dividiu a espessura do filme amorfo (500Å) por 45% (que representa a percentagem de silício consumido num processo de oxidação) resultando numa espessura aproximada de 1100Å:

$$B/A = 0{,}151\mu m; B = 0{,}172\mu m^2/h \qquad (para\ T = 900°C)$$

$$t_{oxi} = \frac{0{,}11^2}{B} + \frac{0{,}11}{\frac{B}{A}} \quad \Rightarrow \quad t_{oxi} = 0{,}79h \approx 48min$$

O tempo de oxidação para o drive-in a 900ºC, é de 48min. Da mesma forma, para o drive-in a 1000ºC, obteve-se um tempo de oxidação de 11min (no anexo 3, são apresentados os cálculos detalhadamente).

As condições das rampas de aquecimento são apresentadas na seguinte tabela:

**Tabela 4.4 - Rampas de aquecimento para as amostra A (900ºC) e B (1000ºC).**

| *Temperaturas (ºC)* | *Rampa (ºC/min)* |
|---|---|
| $T_{amb}$ – 350 | 5 |
| 350 – 550 | 0,6 |
| 550 – 900 / 1000 | 10 |
| $900/1000 \ - T_{amb}$ | 10 |

**Tabela 4.5 – Parâmetros do forno para as diferentes etapas.**

| | *Desidrogenação* | *Oxidação* | *Drive-in* |
|---|---|---|---|
| **Temperatura da manta de aquecimento (ºC)** | - | 150ºC | - |
| **Fluxo de $N_2$ (lpm)** | - | - | 1 |
| **Fluxo de $O_2$ (lpm)** | - | 1 | - |
| **Temperatura de processo** | 350-550 ºC | 900ºC (A)<br>1000ºC (B) | 900ºC (A)<br>1000ºC (B) |
| **Tempo de processo** | - | 48min (A)<br>11min (B) | 60min (A)<br>120min (B) |

Concluída a difusão, efetua-se novamente uma litografia que permitirá fazer o contacto ao c-Si, na zona difundida, usando a máscara 2 (Fig. 4.2 b)). A amostra é então submetida a uma erosão húmida para remover o óxido de silício. O degrau criado é novamente medido, através do perfilómetro, para obter a espessura de óxido crescido na oxidação. Nesta fase mede-se ainda a resistência folha da amostra, para verificar se a dopagem do silício foi efetiva.

A amostra está assim pronta a metalizar. A superfície frontal da amostra é completamente metalizada por evaporação, sendo posteriormente feita a litografia com a máscara 3 (Fig. 4.2 c)) para a formação do contacto metálico apresentado na figura. A metalização do verso da amostra é realizada posteriormente, com recurso a uma máscara mecânica (Fig. 4.2 d)). As condições de deposição são apresentadas na seguinte tabela:

**Tabela 4.6 – Condições de deposição no processo de metalização das amostras.**

| Material | Alumínio |
|---|---|
| Pressão em vácuo (mbar) | $2-3\times10^{-5}$ |
| Pressão de evaporação (mbar) | $3-3{,}5\times10^{-5}$ |
| Corrente aplicada ao cadinho (A) | 200-300 |
| Tempo de deposição (min) | 3-4 |

O último procedimento antes de a amostra ser caraterizada é o recozimento dos contactos Al/Si e os tempos e temperaturas utilizados são os seguintes:

**Tabela 4.7 – Condições utilizadas no recozimento das amostras.**

| | |
|---|---|
| Temperatura nominal (ºC) | 400 |
| Tempo (min) | 30 |
| Fluxo de $N_2$ (lpm) | 1 |
| Velocidade de aquecimento (ºC/min) | 5 |

A amostra pronta a ser caraterizada é colocada dentro da câmara de medição de curvas IV. O esquema utilizado não é o convencional e por este motivo será explicado detalhadamente de seguida.

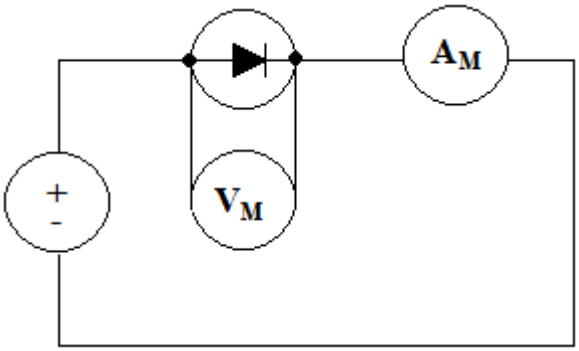



**Figura 4.1 – Esquema utilizado na medição das curvas IV.**

Considerando que quando o amperímetro troca de escala apresenta valores medidos ligeiramente diferentes devido à resistência interna do aparelho, não seria possível saber a tensão real aplicada na amostra, através da fonte de tensão. Assim, colocou-se um voltímetro aos terminais da célula, que permite saber o valor exato de tensão aplicada à nossa célula. O programa de controlo da experiência

executa então algumas iterações até a fonte de tensão aplicar o valor necessário para que o voltímetro $V_M$ apresente o valor desejado. Estes valores de tensão medidos pelo voltímetro $V_M$ são, juntamente com os valores de corrente medidos pelo amperímetro $A_M$ os utilizados no traçar das curvas IV para futura análise.

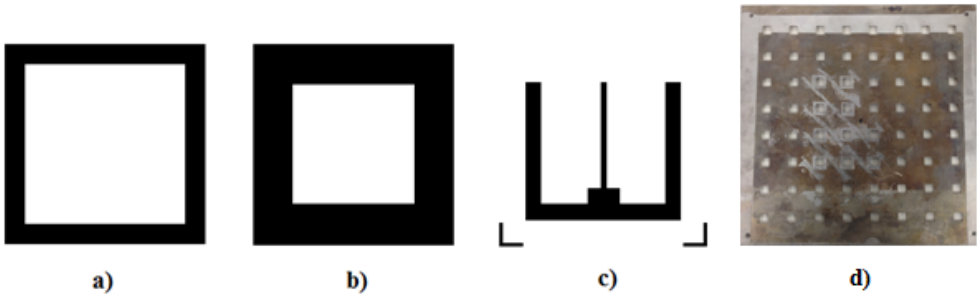



**Figura 4.2 – Máscaras utilizadas: a) 1, b) 2, c) 3 e d) máscara mecânica.**

## 4.3 Homojunções $p^+n$

### Objetivo

O 2º estudo é homólogo ao 1º. Pretendia-se verificar como a concentração à superfície afeta os parâmetros das curvas para diferentes profundidades de junção (A - 1h a 900ºC e B - 2h a 1000ºC).

### Planificação

Após a obtenção das junções $n^+p$ produziram-se homojunções $p^+n$, realizando-se um segundo estudo homologo ao primeiro para, mais uma vez verificar como é que a concentração à superfície afeta os parâmetros da célula. Não havendo dados de SIMS para difusões de boro partiu-se de informações previamente obtidas noutra fase do projeto. Varrendo dopagens com escala logarítmica elaborou-se o seguinte conjunto de amostras:

**Tabela 4.8 - Planificação das homojunções $p^+n$ produzidas.**

| *Amostras* | *$[B_2H_6]$ (%)* |
|---|---|
| 39 | 0,13 |
| 40 | 0,25 |
| 41 | 0,6 |
| 42 | 1,5 |

### Execução

Os substratos, neste caso, são bolachas de silício cristalino tipo-n cortadas em pequenos *dies* e limpos. O processamento destas homojunções é semelhante ao anteriormente descrito à exceção da deposição do a-Si dopado tipo-p, que foi efetuado sob as seguintes condições:

**Tabela 4.9 – Condições de deposição de PECVD em homojunções $p^+n$.**

| *$[B_2H_6]$ (%)* | *Fluxo de $SiH_4$ (a) (sccm)* | *Fluxo de $B_2H_6$ (b) (sccm)* | *Fluxo total (sccm)* |
|---|---|---|---|
| 0,13 | 10 | 0,7 | 10,7 |
| 0,25 | 10 | 1,4 | 11,4 |
| 0,6 | 10 | 4,3 | 14,3 |
| 1,5 | 10 | 30 | 40 |

(a) Fluxo da linha de gás de $SiH_4$.

(b) Fluxo da linha de gás da mistura de $B_2H_6$ 2,0% em $H_2$.

As restantes condições são mantidas constantes em todas as deposições:

**Tabela 4.10 - Condições de deposição de PECVD comuns em todas homojunções $p^+n$ produzidas.**

| | |
|---|---|
| Temperatura de deposição | 70-80ºC |
| Pressão inicial | ≈150mTorr |
| Potência | 5W |
| Tempo de deposição | 6’57’ |

Todos os restantes procedimentos são similares aos realizados para as amostras $n^+p$, à exceção do recozimento, onde os novos parâmetros estão representados na seguinte tabela:

**Tabela 4.11 - Condições utilizadas no recozimento das amostras.**

| | |
|---|---|
| Temperatura nominal (ºC) | 450 |
| Tempo (min) | 30 |
| Fluxo de $N_2$ (lpm) | 1 |
| Velocidade de aquecimento (ºC/min) | 5 |

## 4.4 Heterojunções

### Objetivo

Neste caso, estudou-se a influência da concentração de dopante na camada dopada superior e a influência do tipo de substrato. Foram então efetuadas medidas de curvas IV para ambos os estudos das heterojunções, os resultados são apresentados em seguida.

### Planificação

As espessuras projetadas para cada camada estão sintetizadas na seguinte tabela:

**Tabela 4.12 – Espessuras projetadas nas heterojunções.**

| | | |
|---|---|---|
| a-Si:H ($p^+$) | 150Å | $[B_2H_6]$= 1,5 e 0,6% |
| a-Si:H ($n^+$) | 150Å | $[PH_3]$ = 1,5 e 0,15% |
| a-Si:H (i) | 75Å | - |
| Al | 1200-2000Å | - |
| $InO_x$ | 1200-2000Å | - |

Nota: no BSF as dopagens são sempre as mais elevadas, 1,5% de fosfina ($n^+$) ou diborano ($p^+$).

Foram produzidas dois tipos de heterojunção, com e sem BSF.

**Tabela 4.13 - Planificação das heterojunções com BSF produzidas.**

| *Amostras* | *Substrato* | *Tipo de dopante* | *Concentração (%)* |
|---|---|---|---|
| **44** | c-Si (tipo-p) | $[PH_3]$ | 1,5 |
| **45** | c-Si (tipo-p) | $[PH_3]$ | 0,15 |
| **46** | c-Si (tipo-n) | $[B_2H_6]$ | 1,5 |
| **47** | c-Si (tipo-n) | $[B_2H_6]$ | 0,6 |

Uma vez obtidos os resultados, verificaram-se problemas nos contactos. Para saber a sua origem (frontal ou posterior), produziram-se células sem BSF, recozendo-se as mesmas numa fase inicial de produção. Este recozimento permitiria evitar qualquer problema de contactos na parte posterior da célula, evidenciando os mesmos no contacto frontal.

As amostras sem BSF foram planificadas pela seguinte ordem:

**Tabela 4.14 - Planificação das heterojunções com BSF produzidas.**

| *Amostras* | *Substrato* | *Tipo de dopante* | *Concentração (%)* |
|---|---|---|---|
| **49** | c-Si (tipo-p) | $[PH_3]$ | 1,5 |
| **50** | c-Si (tipo-p) | $[PH_3]$ | 0,15 |
| **51** | c-Si (tipo-n) | $[B_2H_6]$ | 1,5 |
| **52** | c-Si (tipo-n) | $[B_2H_6]$ | 0,6 |

Após a produção de todos os dispositivos estes foram caraterizados de modo a obter os parâmetros básicos das células, e a influência que as diferenças na produção têm nos mesmos. Os resultados foram analisados e serão debatidos no próximo capítulo.

### Execução

Amostras com BSF

Todas as amostras foram lavadas e passadas por uma solução de ataque ao $SiO_2$. O esquema das deposições de PECVD destas amostras está representado na Fig. 4.3 e as concentrações das camadas depositadas estão representadas na tabela 4.15.

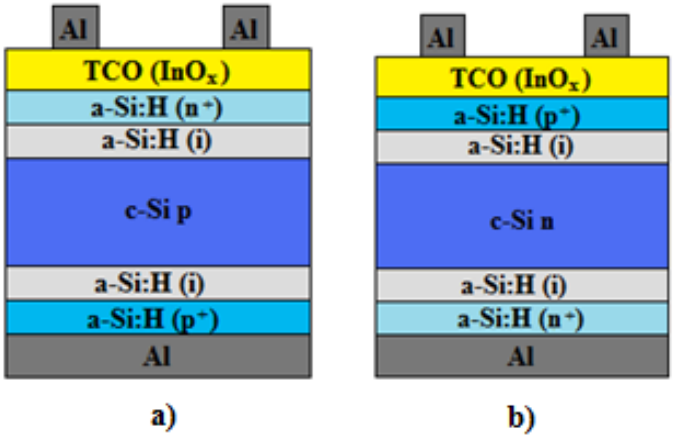



**Figura 4.3 – Imagem representativa das células de heterojunção produzidas com BSF, correspondendo às amostras a) 44 e 45 e b) 46 e 47.**

**Tabela 4.15 – Condições de deposição de PECVD nas heterojunções produzidas para cada uma das deposições na frente (F) e verso (V) de cada amostra.**

| *Amostras* | | *Concentração* | | *Fluxo de $SiH_4$ (a) (sccm)* | *Fluxo de $PH_3$ (b) (sccm)* | *Fluxo de $B_2H_6$ (c) (sccm)* | *Fluxo Total* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $PH_3$ | $B_2H_6$ | | | | |
| **44** | **F** | 1,5 | | 4 | 6 | - | 10 |
| | **V** | | 1,5 | 10 | - | 30 | 40 |
| **45** | **F** | 0,15 | | 9,4 | 0,6 | - | 10 |
| | **V** | | 1,5 | 10 | - | 30 | 40 |
| **46** | **F** | | 1,5 | 10 | - | 30 | 40 |
| | **V** | 1,5 | | 4 | 6 | - | 10 |
| **47** | **F** | | 0,6 | 10 | - | 4.3 | 14.3 |
| | **V** | 1,5 | | 4 | 6 | | 10 |
| **Todas** | | Camada intrínseca | | 10 | - | - | 10 |

(a) Fluxo da linha de gás de $SiH_4$.

(b) Fluxo da linha de gás da mistura de $PH_3$ a 2,5% em $SiH_4$.

(c) Fluxo da linha de gás da mistura de $B_2H_6$ 2,0% em $H_2$.

Verifica-se um aumento do caudal total nas amostras tipo-p que não se verificava no caudal total nas amostras tipo-n. Este facto acontece uma vez que nas amostras tipo-n, onde se usa a fosfina, esta está armazenada numa garrafa em que 2,5% do gás é fosfina e os restantes 97,5% de gás é silano e é misturado aquando da deposição com 100% de silano. Assim, aumentando um dos caudais, aumenta automaticamente a percentagem de silano, o valor de fosfina e silano deve ser manipulado tendo sempre em conta o mesmo caudal final, para se obter sempre a mesma razão de crescimento e espessura final do filme.

O mesmo não acontece com a deposição de diborano, uma vez que, na garrafa existe diborano e hidrogénio. Assim, é necessário aumentar o fluxo total de modo a manter constante o de silano e assim manter uma razão de crescimento constante.

**Tabela 4.16 - Condições de deposição de PECVD comuns em todas heterojunções produzidas.**

| *Camada depositada* | *Intrínseca* | *Tipo-n [$PH_3$]* | *Tipo-p [$B_2H_6$]* |
|---|---|---|---|
| **Temperatura de deposição (ºC)** | 75-100 | 70-80 | 95 |
| **Pressão inicial (mTorr)** | 95-105 | 100 | 150 |
| **Potência (W)** | 5 | 5 | 5 |
| **Tempo de deposição (' min.;'' seg.)** | 1'' | 1'37'' | 1'40'' |

Após este processo todas as amostras foram sujeitas a litografia para *lift-off* de $InO_x$, onde foi utilizada a máscara 1 (Fig. 4.2 a)). De seguida, efetuou-se a evaporação do TCO.

**Tabela 4.17 – Parâmetros de deposição de TCO.**

| | |
|---|---|
| Pressão inicial na câmara (mbar) | $6{,}1\times10^{-6}$ |
| Fluxo de oxigénio (sccm) | 12,6 |
| Potência de RF (W) | 50 |
| Pressão de $O_2$ (s/ evaporação) com RF (mbar) | $8{,}3\times10^{-4}$ |
| Pressão de $O_2$ (c/ evaporação) com RF (mbar) | $4{,}0\times10^{-4}$ |
| Tempo de deposição (min) | 15 |
| Corrente (A) | 220 |

Após a evaporação, efetuou-se o *lift-off* e mediu-se a espessura de $InO_x$ obtida. O próximo passo foi a litografia precedente à evaporação de Al na frente das amostras, onde foi utilizada a máscara 3 (Fig. 4.2 c)). Após evaporação foi feito o *lift-off* e foram também medidas as espessuras resultantes. O verso foi também metalizado, embora com recurso a máscara mecânica (Fig. 4.2 d)). As condições de deposição utilizadas são semelhantes às anteriormente mencionadas nas homojunções.

Antes da caraterização das amostras, foi efetuado um processo de erosão por plasma no verso de todas as amostras com o auto-alinhamento do Al. Este passo foi necessário para evitar correntes de fuga laterais.

Finalmente todas as amostras foram caraterizadas eletricamente no escuro e sob iluminação. O esquema utilizado na caraterização é semelhante ao utilizado nas homojunções.

Amostras sem BSF

Na repetição do segundo estudo das heterojunções, as amostras 44 e 45 correspondem agora às amostras 49 e 50, assim como as 46 e 47 correspondem às 51 e 52. Isto é, as espessuras das camadas programadas e as dopagens são as mesmas, no entanto, estas não possuem BSF. Assim algumas das etapas de processamento são suprimidas uma vez que estas amostras apresentam menos camadas depositadas.

Mais uma vez os *die* utilizados foram limpos e passados por uma solução de ataque ao $SiO_2$. De seguida metalizaram-se os versos de todas as amostras com utilização de máscara mecânica (Fig. 4.2 d)) e recozeram-se os contactos de Al/Si. O esquema das deposições de PECVD destas amostras está representado na Fig. 4.4 e as concentrações das camadas depositadas estão representadas na Tabela 4.18.

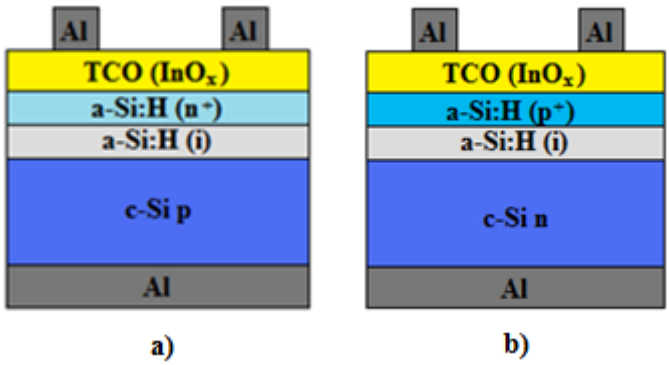



**Figura 4.4 - Imagem representativa das células de heterojunção produzidas sem BSF, correspondendo às amostras a) 49 e 50 e b) 51 e 52.**

**Tabela 4.18 - Condições de deposição de PECVD nas heterojunções produzidas para cada uma das deposições na frente (F) de cada amostra.**

| Amostras | | Concentração | | Fluxo de $SiH_4$ (a) (sccm) | Fluxo de $PH_3$ (b) (sccm) | Fluxo de $B_2H_6$ (c) (sccm) | Fluxo Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $PH_3$ | $B_2H_6$ | | | | |
| 49 | F | 1,5 | | 4 | 6 | - | 10 |
| 50 | F | 0,15 | | 9,4 | 0,6 | | 10 |
| 51 | F | | 1,5 | 10 | - | 30 | 40 |
| 52 | F | | 0,6 | 10 | - | 4,3 | 14,3 |
| Todas | | Camada Intrínseca | | 10 | - | - | 10 |

(a) Fluxo da linha de gás de $SiH_4$.

(b) Fluxo da linha de gás da mistura de $PH_3$ a 2,5% em $SiH_4$.

(c) Fluxo da linha de gás da mistura de $B_2H_6$ a 2,0% em $H_2$.

**Tabela 4.19 - Condições de deposição de PECVD comuns em todas heterojunções sem BSF produzidas.**

| *Camada depositada* | *Intrínseca* | *Tipo-n [$PH_3$]* | *Tipo-p [$B_2H_6$]* |
|---|---|---|---|
| **Temperatura de deposição (ºC)** | 70-100 | 72-82 | 100 |
| **Pressão inicial (mTorr)** | 100 | 100 | 150 |
| **Potência (W)** | 5 | 5 | 5 |
| **Tempo de deposição (' min.;'' seg.)** | 1' | 1'37'' | 1'40'' |

Concluídas as deposições faz-se a litografia para *lift-off* do $InO_x$ com a máscara 1 (Fig. 4.2 a)), evapora-se o filme e mede-se a espessura da camada de óxido obtida. Faz-se também a litografia para *lift-off* do Al com a máscara 3 (Fig. 4.2 c)), evapora-se o metal na zona frontal da amostra e mede-se a espessura evaporada. Finalmente é feita a caraterização elétrica das amostras.

Após esta primeira caraterização e analisando os resultados verificou-se que ainda assim as curvas obtidas não tinham um comportamento esperado e recozeram-se as amostras novamente. Como estas têm uma camada de TCO ($InO_x$), as temperaturas utilizadas para o recozimento foram inferiores às anteriormente utilizadas para evitar interdifusões de índio no semicondutor. Esta etapa foi ainda feita em vácuo para evitar o contacto entre o óxido de índio (não estequiométrico – para promover a condução elétrica) e o oxigénio do ar, que poderia transformar o óxido num material isolante.

**Tabela 4.20 – Condições utilizadas no recozimento das amostras.**

| | |
|---|---|
| Temperatura nominal (ºC) | 200 |
| Tempo (min) | 60 |
| Velocidade de aquecimento (ºC/min) | 5 |

# 5. Resultados e Discussão

## 5.1 Homojunções n⁺p

De seguida apresentam-se os resultados das células fotovoltaicas obtidos para o estudo da variação da concentração de gás dopante, cruzada com a variação das condições de processamento (tempos e temperaturas).

### Homojunções n⁺p sem recozimento dos contactos Al/Si

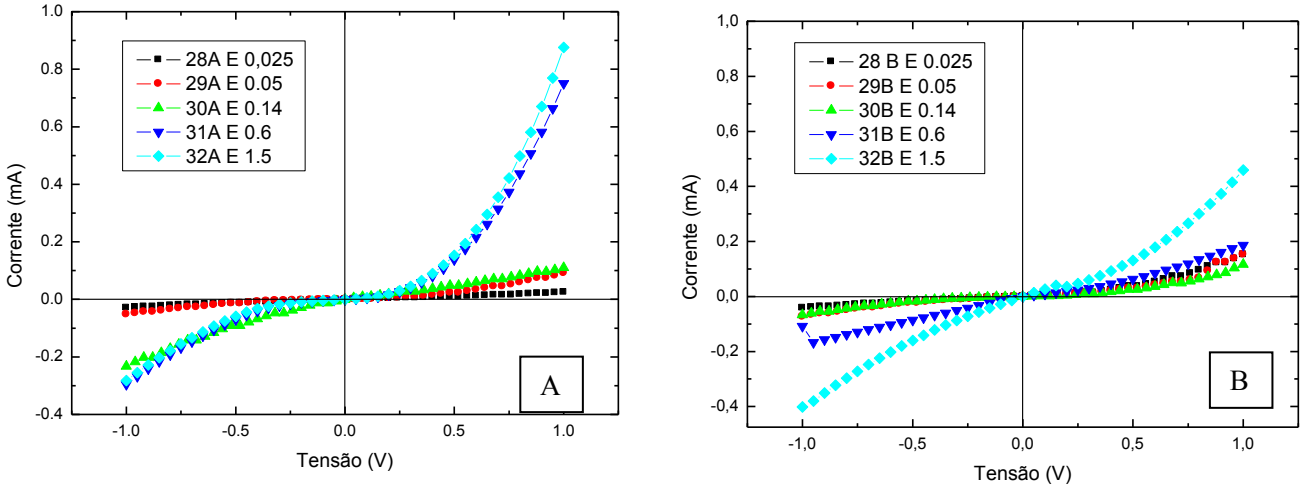



**Gráfico 5.1 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, sem recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC (*).**

No gráfico 5.1 A) e B) é possível verificar que se obtiveram maiores valores de corrente direta para valores de dopagens iguais ou superiores a 0,6% (curvas azuis), bem como que para dopagens abaixo do valor indicado, as curvas obtidas não correspondem às esperadas evidenciando elevadas resistências série (declive não tende para infinito). As correntes inversas apresentam baixas resistências em paralelo (declive não tende para zero).

(*) Nota para interpretação das legendas das figuras (exemplo):

28A E 0,025 – Amostra **28** difundida durante 1h @ 900ºC (amostra **A**), curva traçada sobre o regime **E**scuro, em que a camada pré-depositada foi obtida com uma concentração de fosfina de **0,025**%.

29B IR 0,05 - Amostra **29** difundida durante 2h @ 1000ºC (amostra **B**), curva traçada sobre o regime **I**luminado, após Recozimento, em que a camada pré-depositada foi obtida com uma concentração de fosfina de **0,05**%.

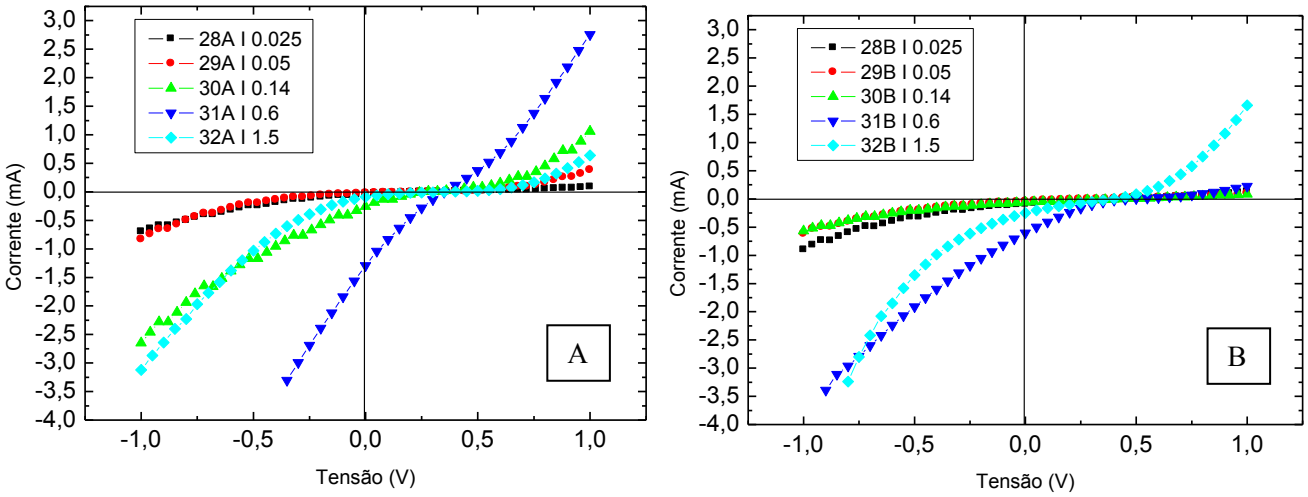



**Gráfico 5.2 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, sem recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No gráfico 5.2 A) e B) obtiveram-se também resistências contrárias às esperadas devido a possíveis problemas nos contactos. No entanto continuam a verificar-se maiores valores de corrente para valores de dopagens mais elevados. Os problemas de contactos podem teoricamente ser resolvidos com um recozimento entre o silício e o alumínio promovendo a formação de uma liga Si/Al.

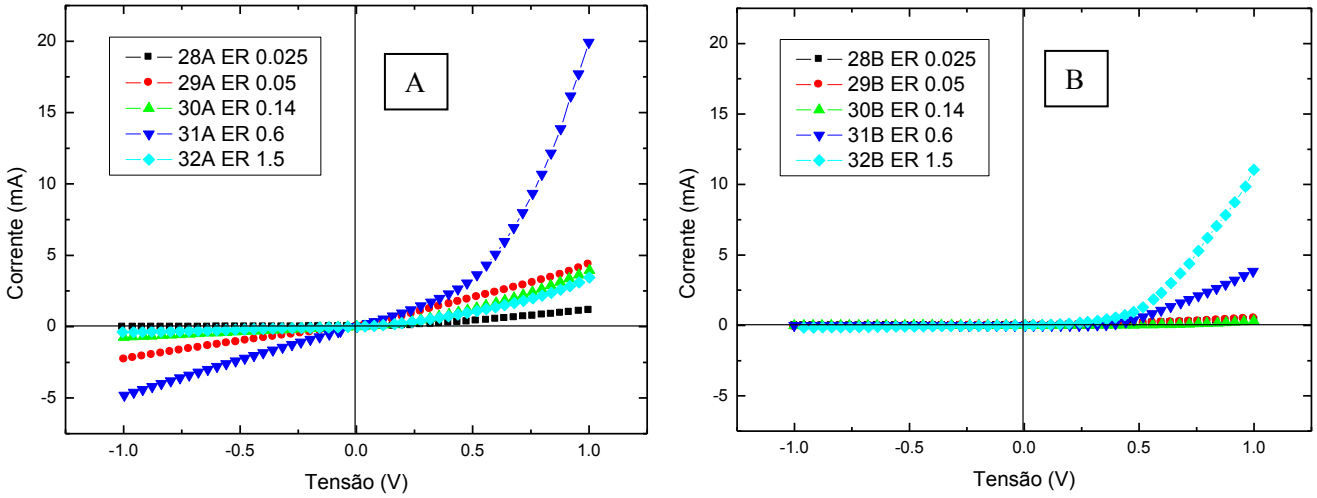



**Gráfico 5.3 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, após o primeiro recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

Após o recozimento é possível verificar algumas melhorias no valor das correntes obtidas no gráfico 3 A) e B), em regime escuro. Os valores variam entre uma a duas ordens de grandezas, tendo a amostra 31A uma corrente máxima direta na ordem dos 0,8 $mA$ e após recozimento 20 $mA$ para uma tensão de 1V.

**Homojunções n+p após primeiro recozimento dos contactos Al/Si**

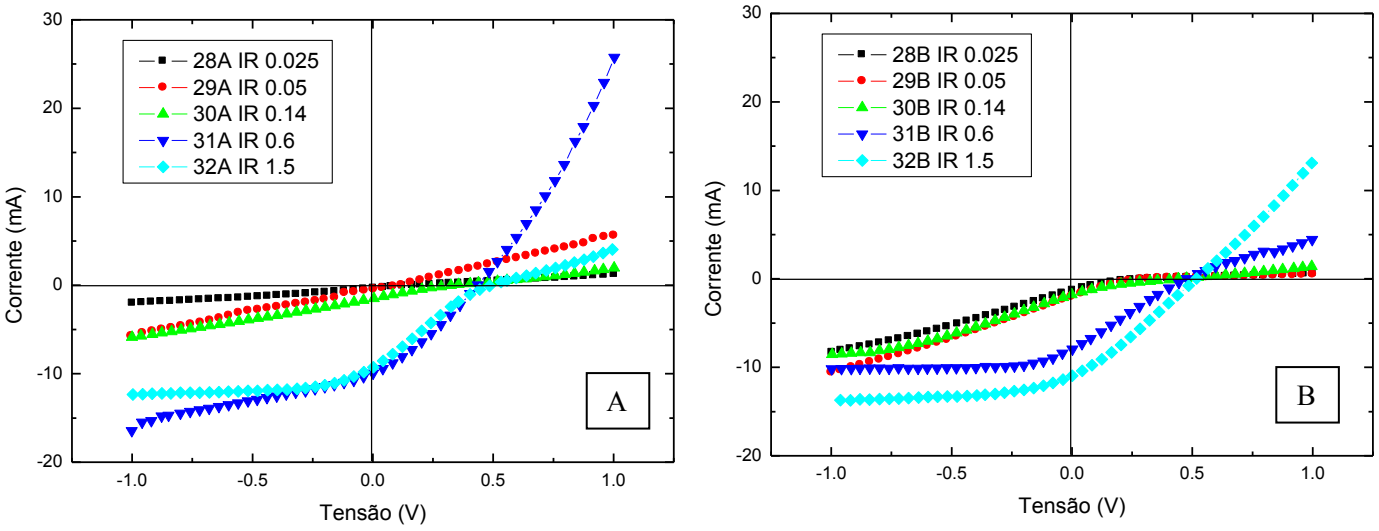



**Gráfico 5. 4 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre [$PH_3$] = 0,025 e 1,5%, após o primeiro recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No entanto, no gráfico 5.4 A) e B) já é possível verificar que o recozimento afetou os contactos resultando num deslocamento da curva para valores negativos, reflexo de um comportamento sensível à luz. Verifica-se mais uma vez que as curvas que apresentam melhores resultados em termos de correntes diretas obtidas, correspondem às de elevadas dopagens (0,6 e 1,5%). Abaixo destes valores, não se verificam melhorias significativas.

## Homojunções n+p após segundo recozimento dos contactos Al/Si

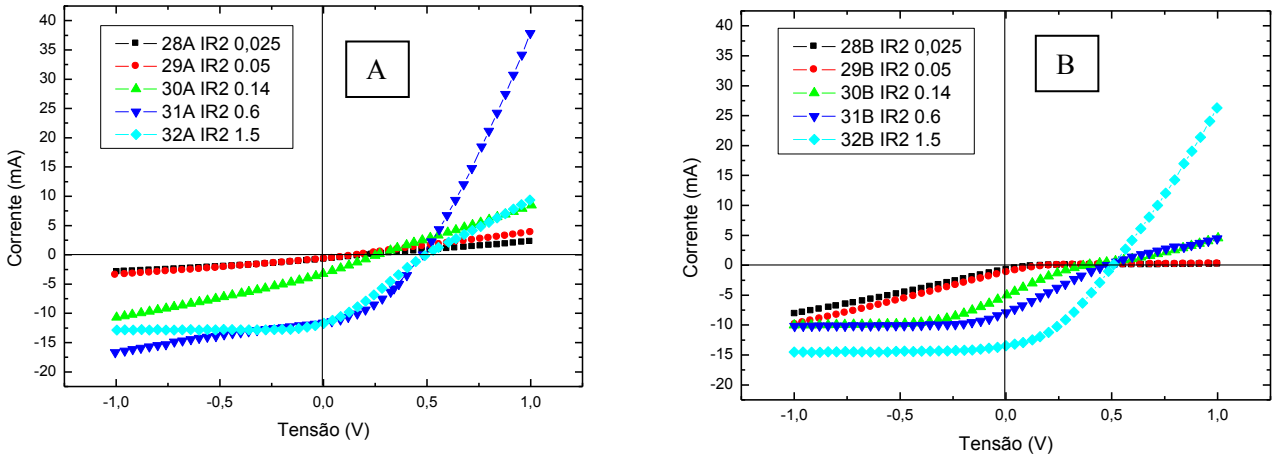



**Gráfico 5.5 - Homojunções $n^+p$ das amostras 28-32 com dopagens entre $[PH_3]$ = 0,025 e 1,5%, após o segundo recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

O gráfico 5.5 A) e B) demonstra os resultados obtidos após o segundo recozimento, onde se verificam melhoras significativas relativamente ao primeiro, sobretudo no terceiro quadrante do gráfico.

No gráfico 5.6 A) e B) estão apenas representadas as curvas das melhores amostras com as dopagens (0,6 e 1,5%) já evidenciadas. Verifica-se efetivamente que o segundo recozimento (curva com esferas) teve o efeito esperado.

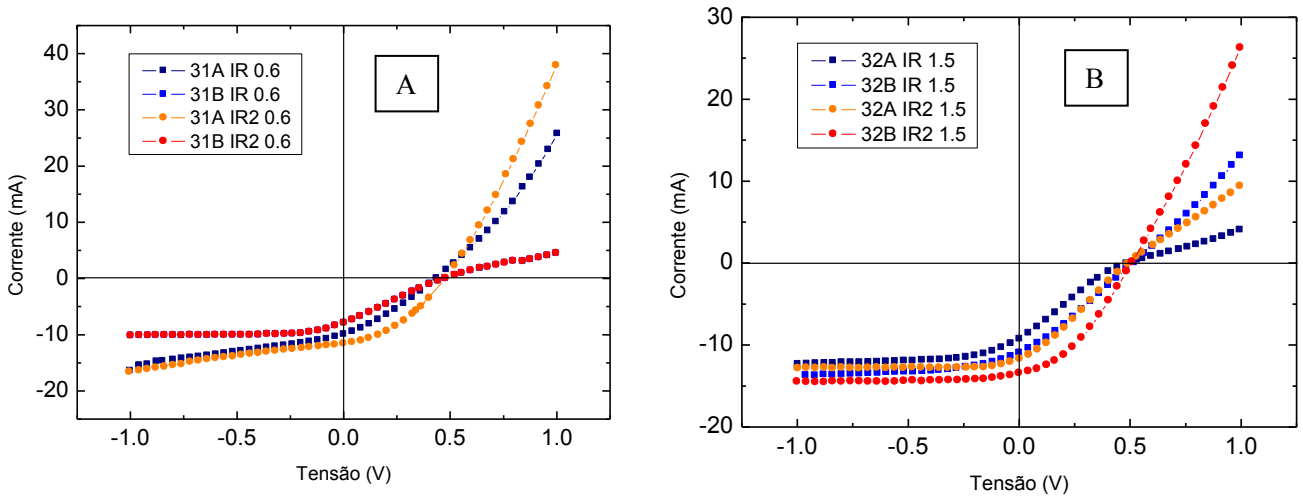



**Gráfico 5.6 – Comparação das homojunções $n^+p$ das amostras 31 e 32 com dopagens de $[PH_3]$ = 0,6 e 1,5%, após ambos os recozimentos em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

### Parâmetros caraterísticos obtidos nas Homojunções $n^+p$

Após as análises das curvas, sintetizou-se os valores obtidos para os parâmetros característicos $V_{oc}$ e $I_{sc}$.

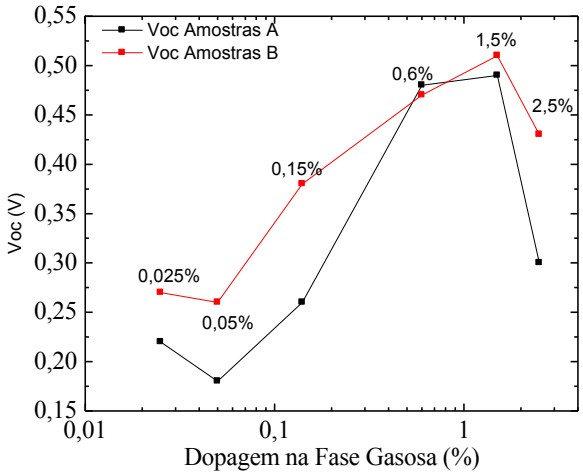



**Gráfico 5.7 – Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre [$PH_3$] = 0,025 - 2,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC).**

É possível verificar que os melhores resultados foram obtidos para as dopagens de 0,6 e 1,5%, com valores compreendidos entre 0,47-0,51V.É ainda possível verificar que, no geral, os valores obtidos para as amostras B, com maior profundidade de junção e menor concentração à superfície, são superiores verificando-se maiores valores de tensão de circuito aberto para este tempo (2h) e temperatura (1000ºC) de difusão.

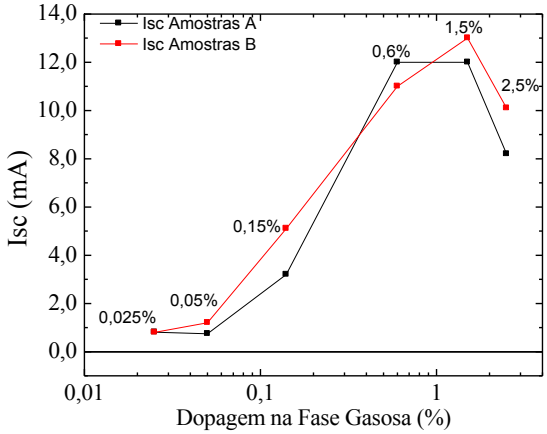



**Gráfico 5.8 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre [$PH_3$] = 0,025 - 2,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC).**

O mesmo se verifica para o parâmetro $I_{sc}$, com os melhores valores entre 11 e 12mA para as mesmas dopagens. Os maiores valores de corrente de curto-circuito verificam-se mais uma vez para as amostras B.

### Rendimento e Fator de Forma

Para efetuar os cálculos do rendimento e fator de forma, utilizou-se a amostra 32B, que corresponde à amostra processada com dopagem de $[PH_3]$ = 1,5% e difusão de 2h a 1000ºC. Ω

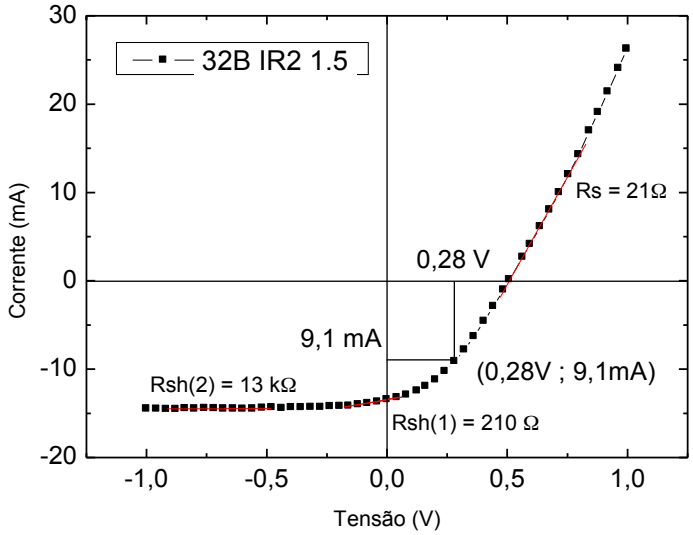



**Gráfico 5.9 – Gráfico representativo da curva caraterística da amostra 32B, $[PH_3]$ = 1,5% com difusão de 2h a 1000ºC recozida duas vezes, com evidência dos parâmetros obtidos para os cálculos do rendimento e do fator de forma e resistências série e paralelo.**

Os dados obtidos retirados do gráfico 5.9 são apresentados de seguida na tabela 5.1. Estes serão utilizados para efetuar os cálculos dos parâmetros rendimento ($\eta$) e fator de forma (FF). Acrescentam-se também outros valores utilizados necessários nos cálculos efetuados como a irradiância e a área da célula produzida e estudada.

**Tabela 5.1 – Valores utilizados nos cálculos do rendimento e fator de forma da amostra 32B.**

| ***Medidas*** | ***Valor*** |
|---|---|
| $V_{oc}$ | $0{,}51V$ |
| $I_{sc}$ | $13{,}4mA$ |
| $V_m$ | $0{,}28V$ |
| $I_m$ | $9{,}1mA$ |
| $G$ | $1000\ W/m^2$ |
| $A$ | $0{,}3cm^2$ |

Partindo da Eq. 2 calcula-se o rendimento ($\eta$), sendo que a $P_{saída}$ é dada por $I_m \times V_m$ e a $P_{incidente}$ dada por $G \times A_{célula}$:

$$\eta\ (\%) = \frac{I_m \times V_m}{G \times A_{célula}} \times 100$$

$$\eta = \frac{0{,}28 \times 0{,}0091}{1000 \times 0{,}3 \times 10^{-4}} \times 100 \Rightarrow \quad \eta = 8{,}5\%$$

O fator de forma (FF) calcula-se através da Eq. 3:

$$FF = \frac{0{,}28 \times 0{,}0091}{0{,}51 \times 0{,}0134} = 0{,}37$$

Os resultados obtidos para o rendimento e fator de forma são 8,5% e 0,37, respetivamente.

Tendo em conta as células produzidas em [35] onde foi obtido um rendimento de aproximadamente 3,4%, verifica-se um aumento deste parâmetro em 5%. Estando estas células a ser produzidas pela primeira vez, com um método inovador, pode-se qualificar como um resultado bastante promissor.

Quanto ao fator de forma, que se refere à perpendicularidade da curva IV e avalia a performance da célula, apresenta valores de 0,37. Este é um valor relativamente baixo, mas esperado que reflete algumas perdas que poderão ocorrer devido à resistência série e paralela das amostras produzidas.

Foram assim também calculadas através da curva da amostra, as resistências série e paralela. Quanto à $R_s$ esta foi obtida através da regressão linear na região da corrente direta e os valores são apresentados na seguinte tabela:

**Tabela 5.2 – Valores obtidos de regressão linear (y = mx+b) para o cálculo da $R_s$.**

| *parâmetros* | *valores* |
|---|---|
| m | -24,42 |
| b | 48,17 |
| $R^2$ | 0,99929 |

Foi então obtido um valor de $R_s \approx 21\ \Omega$. Este é um valor bastante elevado, uma vez que se pretende um valor o mais próximo de zero possível. A curva da amostra reflete este valor, com um declive pouco acentuado, tendo em conta um declive nulo.

Quanto à $R_{sh}$ foram calculados dois valores, uma vez que como a resistência série tinha valores muito elevados não permitia retirar um valor correto da resistência paralela na região inversa da curva, junto ao eixo das ordenadas ($R_{sh}$ (1)). Foi assim também medida a resistência na zona mais linear na curva ($R_{sh}$ (2)), correspondendo este valor a uma resistência paralela mais semelhante à que seria obtida.

**Tabela 5.3 – Valores obtidos de regressão linear para o cálculo da $R_{sh}$(1).**

| *parâmetros* | *valores* |
|---|---|
| m | 4,74 |
| b | -13,45 |
| $R^2$ | 0,99164 |

Foi obtido um valor de $R_{sh}(1) \approx 210\ \Omega$. Este valor foi atenuado pela elevada resistência série.

**Tabela 5.4 - Valores obtidos de regressão linear para o cálculo da $R_{sh}$(2).**

| *parâmetros* | *valores* |
|---|---|
| m | 0,079 |
| b | -14,31 |
| $R^2$ | 0,99258 |

Finalmente obtém-se um $R_{sh}(2) \approx 13\ k\Omega$. Este é um valor esperado, uma vez que este deve ser o maior possível, para refletir uma curva com um declive nulo.

## 5.2 Homojunções p⁺n

Apresentam-se de seguida os resultados das células $p^+n$ produzidas, obtidas para o estudo da variação da concentração de gás dopante, cruzada com a variação das condições de processamento (tempos e temperaturas).

### Homojunções p⁺n com recozimento dos contactos Al/Si

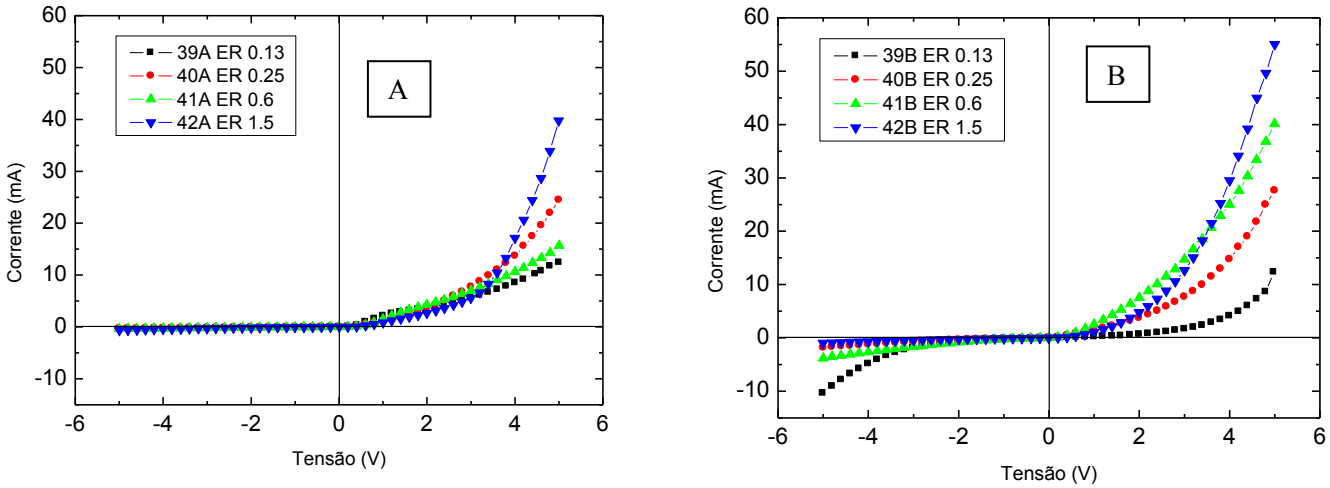



**Gráfico 5.10 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No gráfico 5.10 A) e B) estão representadas as curvas IV correspondentes às homojunções $p^+n$ já recozidas. Verificam-se maiores valores de corrente com o aumento da dopagem.

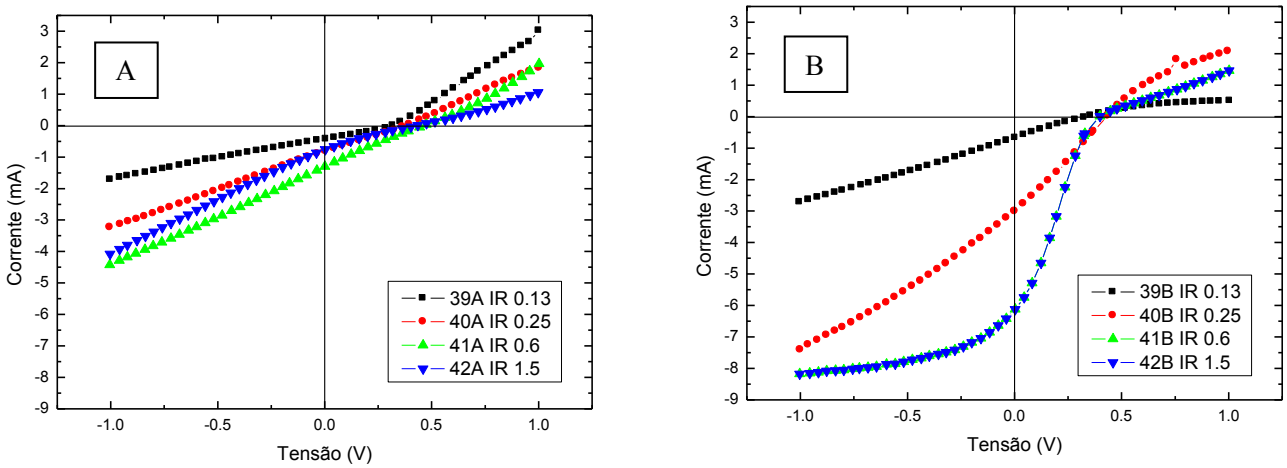



**Gráfico 5.11 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No gráfico 5.11 A) e B), verifica-se que a curva não tem o andamento esperado para o primeiro quadrante (corrente direta), no entanto no terceiro quadrante (corrente inversa) é possível notar um comportamento sensível à luz crescente com o aumento da dopagem. Os melhores valores surgem para as curvas B, com maior tempo e temperatura de difusão, 2h a 1000ºC.

### Homojunções p+n com segundo recozimento dos contactos Al/Si

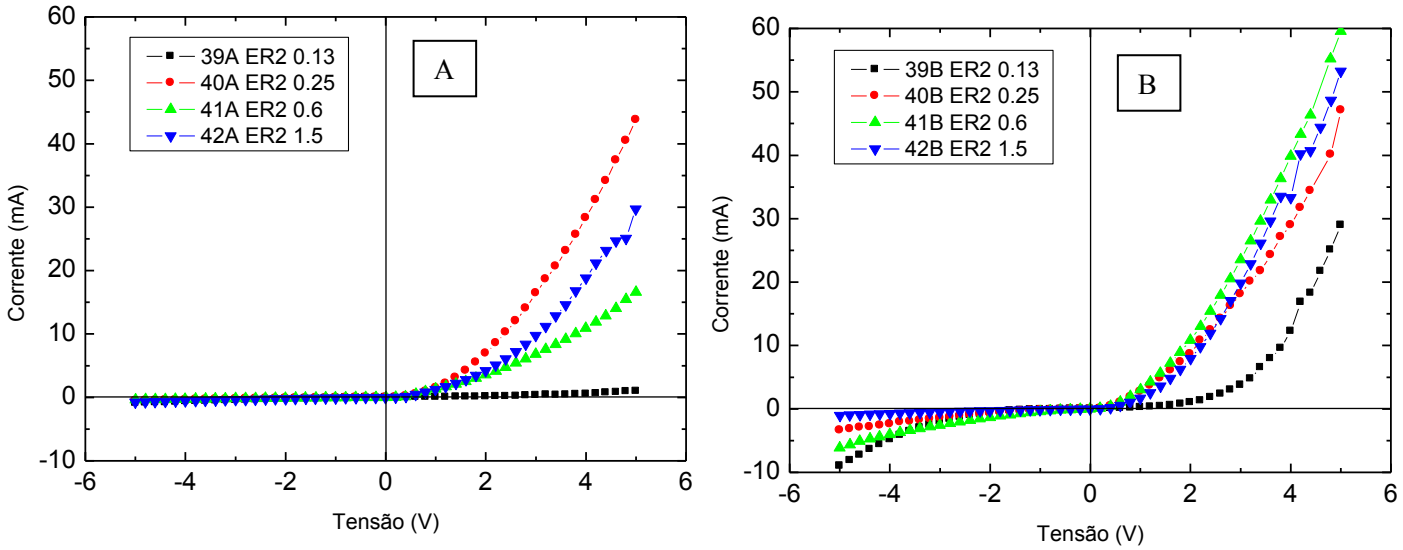



**Gráfico 5.12 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-40 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com segundo recozimento em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

Após o segundo recozimento, verificam-se melhorias notórias nos valores de corrente diretas das células para determinadas amostras, embora no geral os valores de correntes obtidas se encontrem na mesma gama dos valores já medidos no primeiro recozimento.

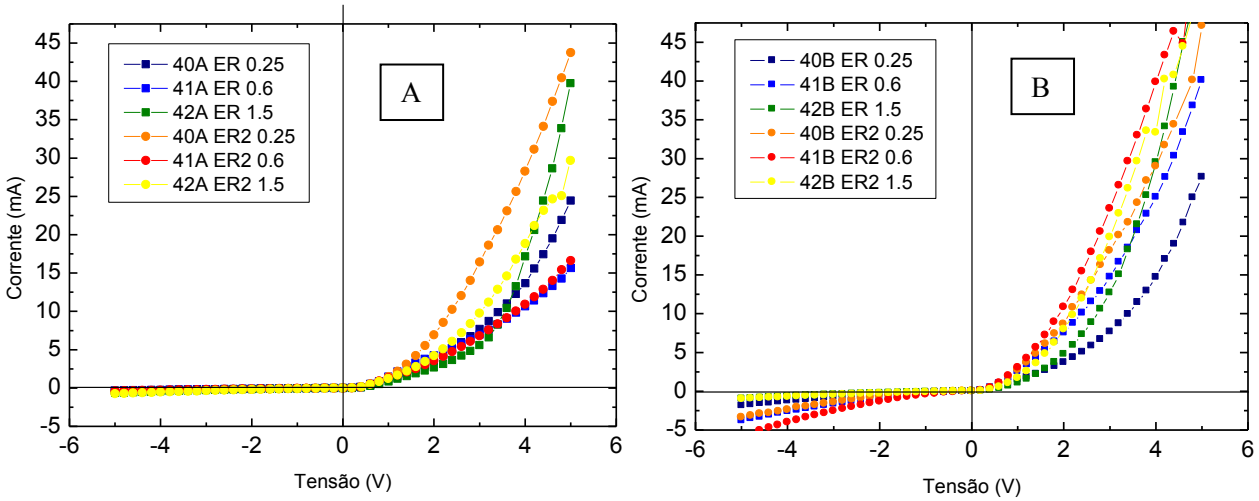



**Gráfico 5.13 - Comparação das homojunções $p^+n$ das amostras 40, 41 e 42 com dopagens de $[B_2H_6]$ = 0,25, 0,6 e 1,5%, após ambos os recozimentos em regime escuro, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No gráfico 5.13 A) e B), eliminou-se a amostra 39 uma vez que esta não apresentava resultados muito interessantes. Entre as melhores, verifica-se que o recozimento teve de facto o resultado pretendido obtendo-se curvas com maiores declives (menores resistências série) no primeiro quadrante e no terceiro, elevadas resistências em paralelo originando correntes de saturação com comportamento bastante linear.

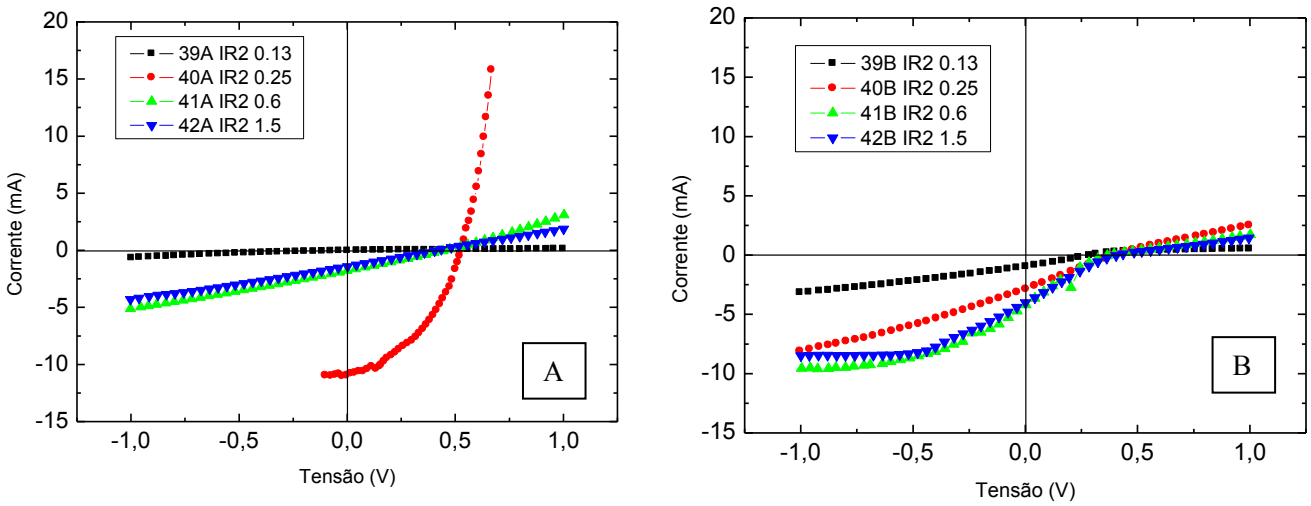



**Gráfico 5.14 - Homojunções $p^+n$ das amostras 39-42 com dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 e 1,5%, com segundo recozimento em regime iluminado, difundidas durante A: 1h @ 900ºC ou B: 2h @ 1000ºC.**

No regime iluminado, as curvas têm no geral um andamento semelhante ao obtido no primeiro recozimento, com um valor de corrente de saturação ligeiramente superior. À exceção da amostra 40A

([$B_2H_6$] = 0,25% e difusão durante 1h a 900ºC) que apresenta uma curva interessante, onde se verifica um comportamento esperado e de onde é possível retirar valores aceitáveis de parâmetros caraterísticos.

Embora esta curva seja bastante distinta das homólogas, representa o comportamento de uma célula, sendo assim provável que tenham ocorrido defeitos na produção das restantes amostras. Uma das grandes adversidades poderá estar relacionada com o contacto metal-semicondutor, uma vez que a interface da camada tipo-n com o Al não forma um contacto óhmico e sim retificante por ser uma zona pouco dopada, não ocorrendo o efeito de túnel. Este pode ser um dos impedimentos ao bom funcionamento da célula.

### Parâmetros caraterísticos obtidos nas homojunções $p^+n$ após 1º recozimento

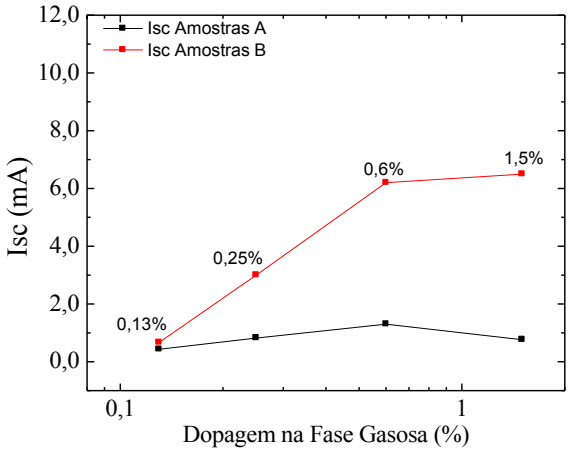



**Gráfico 5.15 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre [$B_2H_6$] = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC).**

É possível verificar partindo do gráfico 5.15, os valores de corrente de curto-circuito obtidos nas homojunções $p^+n$. Relativamente às amostras A (curva preta) foram obtidos valores bastante baixos, verificando-se um ligeiro aumento da dopagem até à concentração de 0,6% ocorrendo de seguida um decréscimo.

Já nas amostras B (curva vermelha) os resultados obtidos aumentam com a dopagem verificando-se os maiores valores para as dopagens de 0,6 e 1,5%, com valores compreendidos entre 6,2-6,5mA. É ainda possível verificar que os valores obtidos para as amostras B, difundidas durante 2h a 1000ºC, quando comparados com as amostras A são superiores.

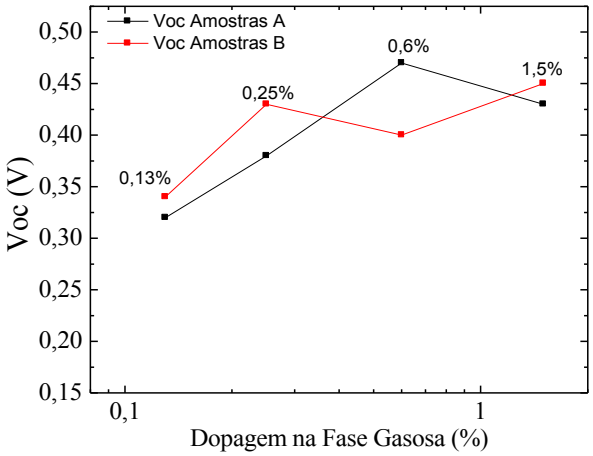



**Gráfico 5.16 - Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre [$B_2H_6$] = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC).**

Quanto à tensão de circuito aberto, esta tem valores distintos para as diferentes dopagens. Assim, na amostra A, para 0,6% de diborano obteve-se a maior tensão de circuito aberto – 0,47V. Já para as dopagens de 1,5% obtiveram-se valores semelhantes para ambas as amostras A e B com valores entre 0,43-0,45V. Foi ainda obtido um valor interessante para uma dopagem relativamente baixa, 0,25%, tendo a amostra B um $V_{oc}$ de 0,43V.

### Parâmetros caraterísticos obtidos nas homojunções $p^+n$ após 2º recozimento

Estes parâmetros foram analisados separadamente pois o segundo recozimento efetuado deixa algumas dúvidas sobre o seu efeito nas junções.

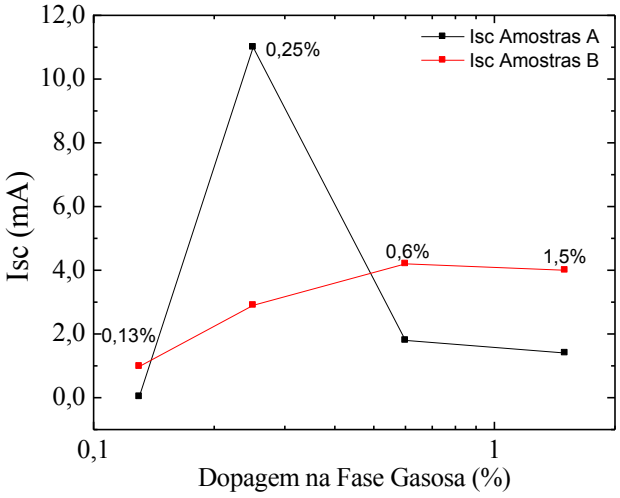



**Gráfico 5.17 - Gráfico representativo da corrente de curto-circuito ($I_{sc}$) para dopagens entre [$B_2H_6$] = 0,13 - 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A - 1h @ 900ºC e B - 2h @ 1000ºC).**

Após o segundo recozimento, os dados obtidos para o parâmetro corrente de curto-circuito são semelhantes. A corrente nas amostras A, não ultrapassa os 2 mA à exceção da dopagem $[B_2H_6]$ = 0,25%. Nas amostras B, que anteriormente tinham valores a crescer até 6 mA, não ultrapassam os 4 mA.

Em relação ao pico, nas amostras processadas a 1h a 900ºC (A - curva preta), a amostra 40 ($[B_2H_6]$ = 0,25%) revela um comportamento muito interessante $I_{sc}$ = 11mA, revelando que não ocorre nenhuma correlação entre a corrente medida e a dopagem da amostra.

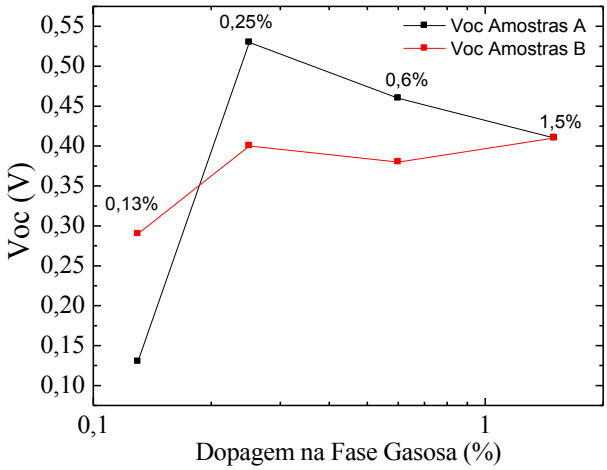



**Gráfico 5.18 – Gráfico representativo da tensão de circuito aberto ($V_{oc}$) para dopagens entre $[B_2H_6]$ = 0,13 – 1,5% e diferentes tempos e temperaturas de processamento (A – 1h @ 900ºC e B – 2h @ 1000ºC).**

O mesmo se verifica para a tensão de circuito aberto, o valor mais elevado $V_{oc}$ = 0,53V encontra-se para a amostra 40A processada com a dopagem $[B_2H_6]$ = 0,25% para o tempo de 2h e temperatura de 900ºC.

### Rendimento e Fator de Forma

Para efetuar os cálculos do rendimento e fator de forma, utilizou-se a amostra 40A, que corresponde à amostra processada com dopagem de $[B_2H_6]$ = 0,25% e difusão de 2h a 1000ºC. Embora os resultados não sejam muito confiáveis, uma vez que só uma de entre as 8 amostras produzidas obteve um bom resultado.

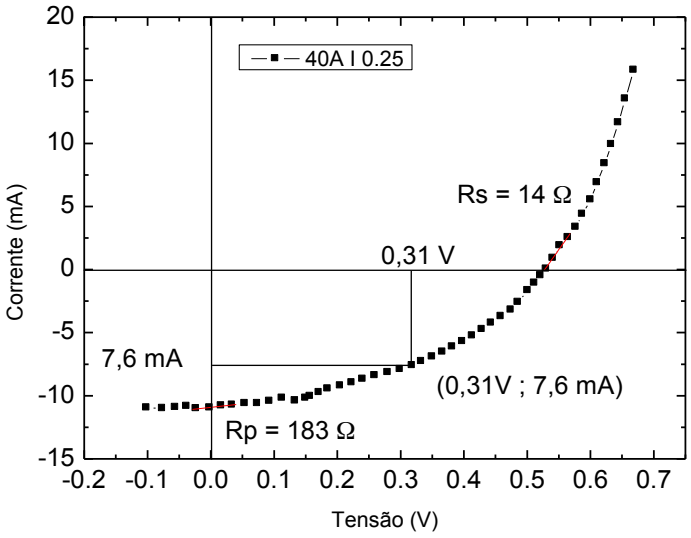



**Gráfico 5.19 - Gráfico representativo da curva caraterística da amostra 40A, [$B_2H_6$] = 0,25% com difusão de 1h a 900ºC recozida duas vezes, com evidência dos parâmetros obtidos para os cálculos do rendimento e do fator de forma.**

Os dados obtidos retirados do gráfico 5.19 são apresentados na tabela 5.5, e serão utilizados para efetuar os cálculos dos parâmetros rendimento ($\eta$) e fator de forma (FF). Acrescentam-se também os outros valores necessários utilizados.

**Tabela 5.5 – Valores utilizados nos cálculos do rendimento da amostra 40A.**

| ***Medidas*** | ***Valor*** |
|---|---|
| $V_{oc}$ | $0{,}53\ V$ |
| $I_{sc}$ | $11\ mA$ |
| $V_m$ | $0{,}32V$ |
| $I_m$ | $7{,}6mA$ |
| $G$ | $1000\ W/m^2$ |
| $A$ | $0{,}3cm^2$ |

Para o cálculo do rendimento ($\eta$) utilizou-se a Eq. 2:

$$\eta = \frac{0{,}32\times0{,}0076}{1000\times0{,}3\times10^{-4}}\times 100 \Rightarrow \quad \eta = 8{,}1\%$$

E para o cálculo do fator de forma (FF) utilizou-se a Eq. 3:

$$FF = \frac{0{,}32\times0{,}0076}{0{,}53\times0{,}011} = 0{,}42$$

Os resultados obtidos para o rendimento e fator de forma são 8,1% e 0,42, respetivamente.

Ainda não tinham sido produzidas células usando o novo método de prédeposição, e embora numa grande parte das células não tenham sido obtidos resultados interessantes, o rendimento apresentado para a melhor 8,1% é igualmente promissor.

Quanto ao fator de forma este apresenta valores de 0,42. Este é um valor semelhante ao obtido para as junções $n^+p$, não se encontra dentro da gama de valores para células de silício cristalino, mas é um valor aceitável.

Calculou-se ainda as resistências série e paralelo (*vide* linhas vermelhas no gráfico 5.19), com os respetivos valores: $R_s = 14\Omega$ e $R_{sh} = 183\Omega$. Mais uma vez a resistência em paralelo tem um valor bastante abaixo do esperado devido ao elevado valor obtido para a resistência série.

## 5.3 Estudo das Heterojunções

Neste terceiro e último caso, estudou-se a influência da concentração de dopante na camada superior e a influência do tipo de substrato. Foram produzidos dois tipos de amostras: com e sem BSF. As primeiras amostras 44-47 foram produzidas com BSF, já as amostras 49-52 foram produzidas sem BSF.

### Amostras com BSF

Neste subcapítulo serão comparados os dados das amostras com o mesmo tipo de dopante mas diferentes percentagem gasosas, em regime escuro e iluminado.

***REGIME ESCURO***

Amostra 44 e 45 [$PH_3$] = 1,5 e 0,15%

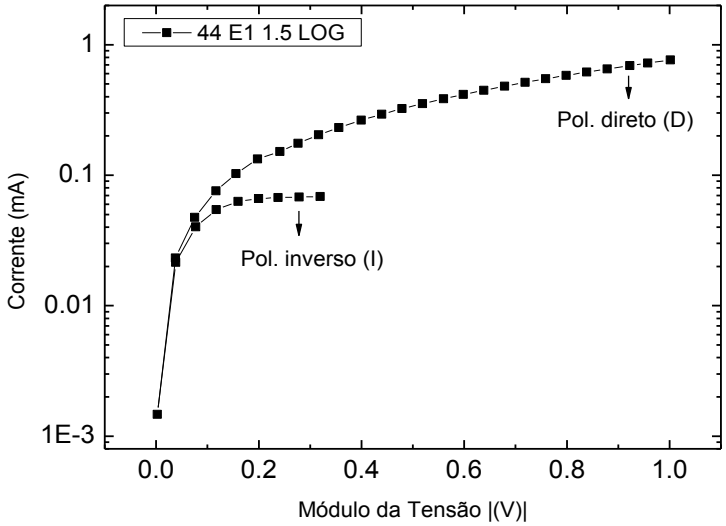



**Gráfico 5.20 – Amostra 44, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

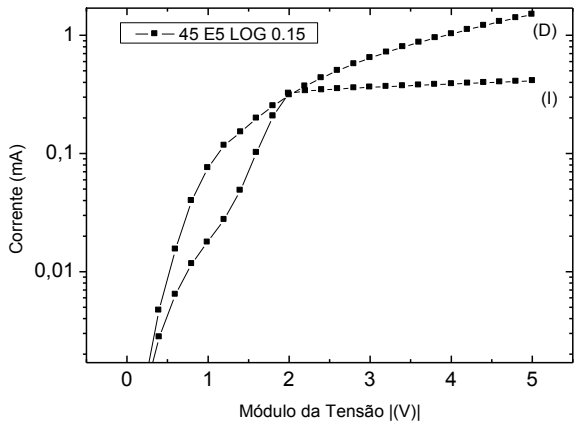



**Gráfico 5.21 - Amostra 45, com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica.**

Os gráficos 5.20 e 5.21 estão em escalas diferentes e assim serão analisados separadamente, comparando-se apenas resultados. A amostra 44 (gráf. 5.20) tem uma razão de retificação de apenas uma ordem de grandeza, sendo os valores obtidos inferiores a 0,1mA para tensões até 1V.

A amostra 45 (gráf. 5.21) atinge correntes superiores na ordem dos 10mA até 5V, no entanto também tem uma pequena razão de retificação, inferior a uma ordem de grandeza.

Comparando ambos os gráficos até 1V, a amostra 45 (menos dopada) apresenta maiores valores de corrente e menor razão de retificação em relação à amostra 44 (mais dopada).

Amostra 46 e 47 [$B_2H_6$] = 1,5 e 0,6%

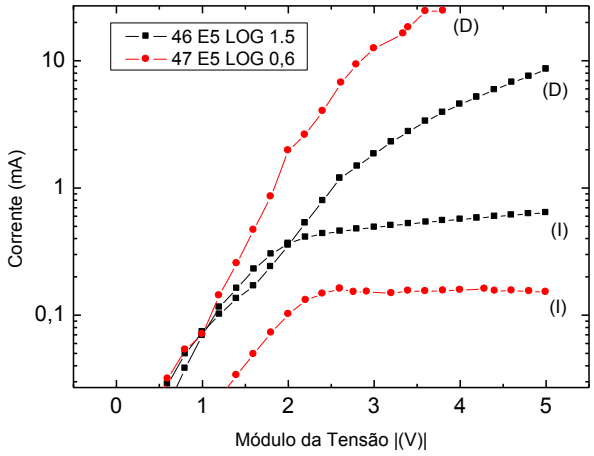



**Gráfico 5.22 – Comparação entre diferentes dopagens: amostra 46 e 47, [$B_2H_6$] = 1,5 e 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráf. 5.22 compara as amostras 46 e 47, com diferentes dopagens gasosas de diborano. Verifica-se que a amostra menos dopada (amostra 47 – curva vermelha) tem uma razão de retificação su-

perior a duas ordens de grandeza enquanto que a amostra mais dopada (amostra 46 – curva preta) de apenas uma ordem. Este facto traduz-se em resistências em paralelo bastante elevadas em ambas, resultando em correntes de saturação com valores inferiores a 0,6mV. Quanto à resistência série a amostra mais dopada (47) apresenta menor resistência série e atinge maiores correntes (24mA).

***REGIME ILUMINADO***

Amostra 44 e 45 [$PH_3$] = 1,5 e 0,15%

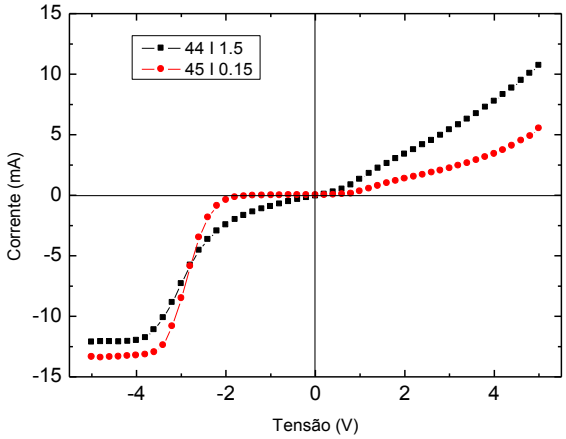



**Gráfico 5.23 – Comparação entre diferentes dopagens: amostra 44 e 45, [$PH_3$] = 1,5% e 0,15% respetivamente, em regime iluminado.**

O gráfico 5.23 compara as amostras 44 e 45 em função da diferente dopagem, sendo a amostra 44 a mais dopada ([$PH_3$] = 1,5%) em relação à amostra 45 ([$PH_3$] = 0,15%). Em ambas verificam-se resistências série bastante elevadas (declives reduzidos), bem como um desvio da curva para o 3º quadrante em relação à curva ideal, no 4º quadrante. A diferença de valores não é significativa para as diferentes dopagens, ambas as curvas atingindo reduzidos valores de corrente máxima direta, entre 5 e 10mA, para 1V.

Amostra 46 e 47 [$B_2H_6$] = 1,5 e 0,6%

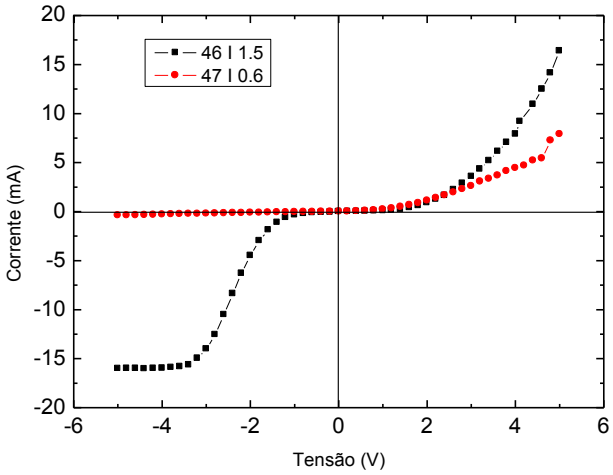



**Gráfico 5.24 - Comparação entre diferentes dopagens: Amostra 46 e 47, [$B_2H_6$] = 1,5% e 0,6% respetivamente, em regime iluminado.**

O gráfico 5.24 compara amostras 46 e 47 em função da diferente dopagem, sendo a amostra 46 a mais dopada ([$B_2H_6$] = 1,5%) em relação à amostra 47 ([$B_2H_6$] = 0,6%). Quanto à amostra 46, mais uma vez, verifica-se um desvio da curva para o 3º quadrante. No entanto, obtiveram-se correntes de saturação da ordem dos 15mA. A amostra 47 não apresenta um comportamento fotovoltaico.

As amostras produzidas não alcançaram os resultados esperados. Verificando-se a possível existência de um díodo de *Schottky* de sentido oposto ao díodo da junção produzida (Fig. 5.1). Este díodo, embora entre em rotura facilmente, é o que limita a corrente que passa na célula em polarização direta (onde ele está polarizado inversamente), e ainda no início da polarização inversa (onde a sua tensão limiar ainda não foi ultrapassada), tendo como consequência o traçado das curvas apresentadas nos gráficos 23 e 24.

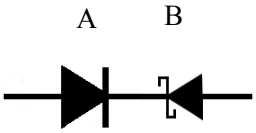



**Figura 5.1 – Esquema representativo da barreira de *schottky* existente nos dispositivos: A) díodo de junção pn representativo da célula; B) díodo de schottky representativo do contacto metal/semicondutor.**

Tendo em conta a análise das respetivas curvas e possíveis problemas nos contactos referentes ao díodo de *schottky*, que como consequência fazem aparecer curvas "deslocadas" para o 3º quadrante nos gráficos e não permitindo as medidas em regime iluminado, produziram-se posteriormente amostras sem BSF.

A ideia seria produzir amostras com o contacto retificante já estudado e estabelecido nas homo-junções, o de Si-Al. Assim poder-se-ia descobrir se a falha na retificação era no contacto posterior ou anterior na célula já produzida. Se a curva continuasse deslocada para o 3º quadrante seria do contacto superior, se aparecesse no 4º quadrante, como seria de esperar, o contacto posterior seria o causador.

### Amostras sem BSF

Neste subcapítulo, são comparados inicialmente os dados das amostras com e sem BSF para as mesmas dopagens e concentrações de dopantes. Posteriormente à sua produção as amostras sem BSF foram recozidas e serão aqui comparadas tendo em conta os efeitos do recozimento.

***SEM RECOZIMENTO***

Amostras 44 e 49 (mesma dopagem, presença ou não de BSF)

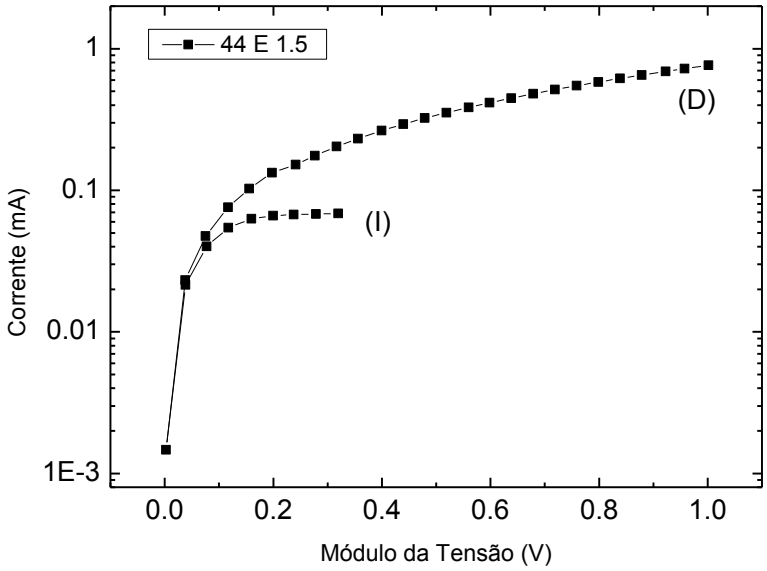



**Gráfico 5.25 - Amostra 44 com BSF, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

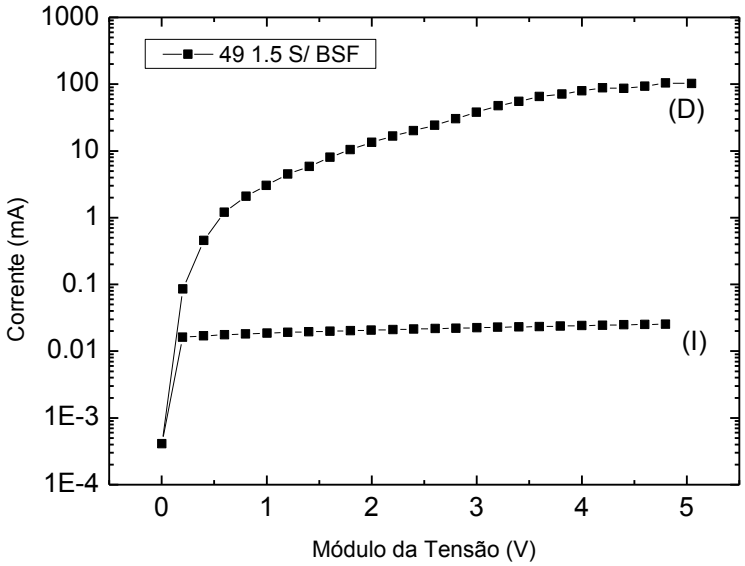



**Gráfico 5.26 - Amostra 49 sem BSF, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

Os gráf. 5.25 e 5.26 estão em escalas diferentes e assim serão analisados separadamente, comparando-se apenas resultados. A amostra 44 (gráf. 5.25) tem uma razão de retificação de apenas uma ordem de grandeza, sendo os valores obtidos inferiores a 0,1 mA para tensões de até 1V.

A amostra 49 (gráf. 5.26) atinge correntes muito superiores na ordem dos 100mA para 5V, com uma razão de retificação bastante elevada com quatro ordens de grandeza. Estas têm ainda uma corrente de saturação com um declive com valores muito perto de 0 - linear.

Comparando ambos os gráficos para 1V, a amostra 49 (sem BSF) apresenta maiores valores de corrente (10mA) e maior razão de retificação em relação à amostra 44 (com BSF).

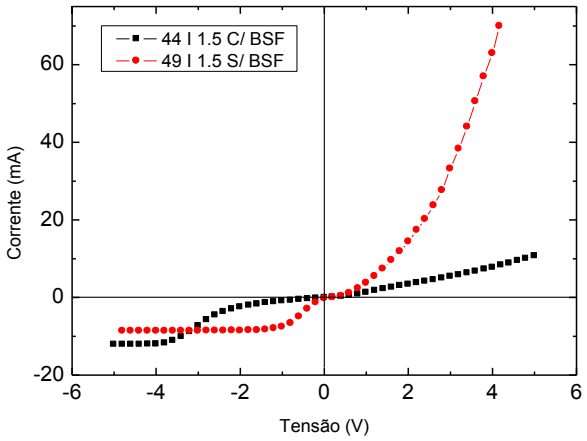



**Gráfico 5.27 – Comparação entre as amostras 44 (c/ BSF) e 49 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime iluminado.**

O gráf. 5.27 compara as amostras 44 e 49 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime iluminado. A nova curva obtida (amostra 49) é bastante interessante com baixa resistência série (elevado declive) e uma região de saturação bastante linear, caraterística de elevadas resistências em paralelo. Continua, no entanto, a verificar-se um desvio da curva da amostra 49 (curva vermelha) cruzando o eixo do y para valores próximos de zero já mencionada que se esperava eliminar. O valor de $I_{sc}$ da curva iluminada caso esta estivesse no 4º quadrante seria de $I_{sc} \approx 8$mA.

<u>Amostras 45 e 50 (mesma dopagem, presença ou não de BSF)</u>

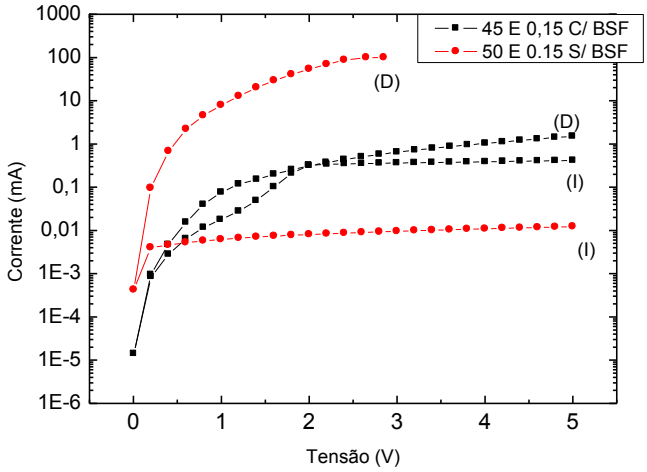



**Gráfico 5.28 - Comparação entre as amostras 45 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráf. 5.28 compara as amostras 45 e 50 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime escuro. Verifica-se que a amostra 45 tem uma razão de retificação de uma ordem de grandeza atingindo valores máximos de corrente direta de 2mA. Já a amostra 50 apresenta uma razão de retificação bastante elevada, com quatro ordens de grandeza e uma resistência paralela bastante elevada. Verificam-se ainda valores máximos de correntes direta de 100mA para a amostra 50.

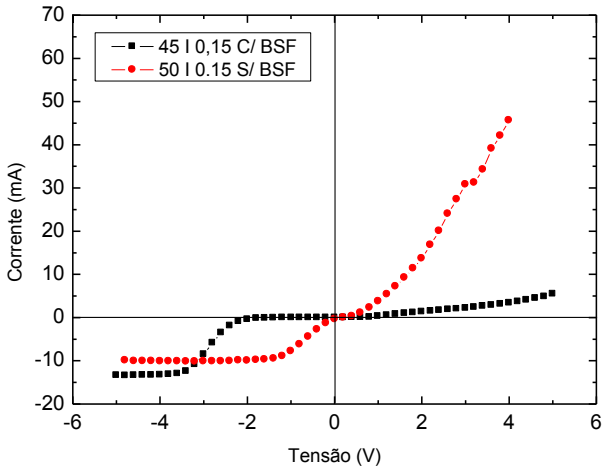



**Gráfico 5.29 - Comparação entre as amostras 45 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.29 compara as amostras 45 e 50 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime iluminado. A amostra 50 apresenta uma baixa resistência série e uma região de saturação bastante linear. No entanto, continua-se a verificar um desvio da curva da amostra 50 (linha vermelha) para o 3º quadrante. O valor de $I_{sc}$ da curva iluminada caso esta estivesse no 4º quadrante seria de $I_{sc} \approx 10\text{mA}$.

Relativamente às amostras feitas em substrato tipo p, podemos concluir que a eliminação da camada de BSF, melhorou o seu comportamento de uma forma geral. Na verdade, o recozimento feito entre o alumínio e o substrato tipo p cria uma zona fortemente dopada p+ no silício, atuando ela própria como BSF [41].

Amostras 46 e 51 (mesma dopagem, presença ou não de BSF)

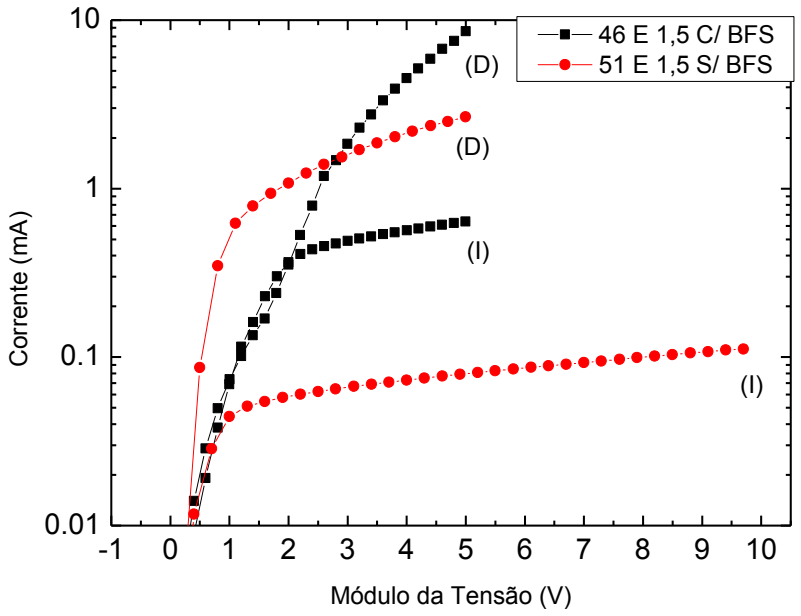



**Gráfico 5.30 - Comparação entre as amostras 46 (c/ BSF) e 50 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.30 compara as amostras 46 e 51 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime escuro. A amostra 46 tem uma razão de retificação de uma ordem de grandeza atingindo valores máximos de corrente direta de 8mA. Já a amostra 51 apresenta uma razão de retificação superior, com duas ordens de grandeza, resultando numa resistência paralela bastante elevada. Verificam-se ainda valores máximos de correntes direta de 3mA para a amostra 51, inferiores aos obtidos para a amostra 46.

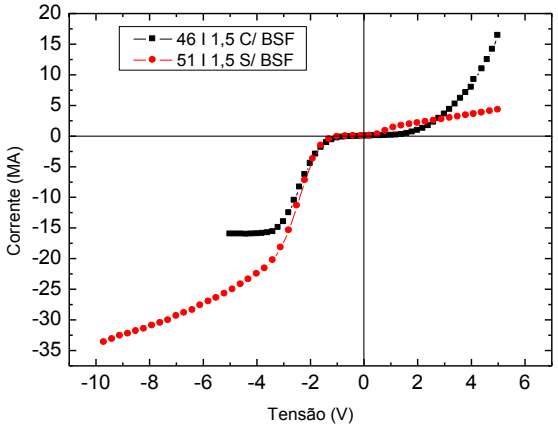



**Gráfico 5.31 - Comparação entre as amostras 46 (c/ BSF) e 51 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.31 compara as amostras 46 e 51 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime iluminado. A amostra 51 apresenta uma elevada resistência série (declive pouco acentuado) e uma região de saturação não linear. Verifica-se ainda o desvio da curva da amostra 51 (linha vermelha) para o 3º quadrante.

Amostras 47 e 52 (mesma dopagem, presença ou não de BSF)

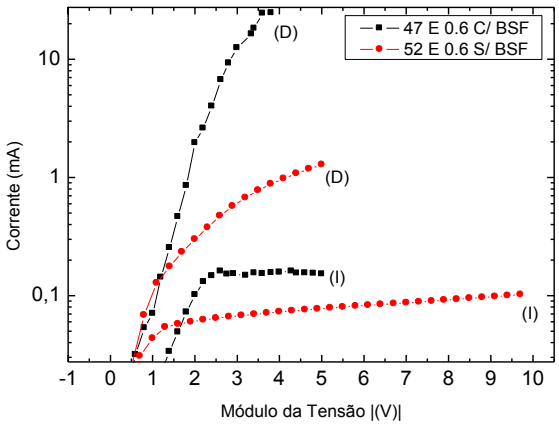



**Gráfico 5.32 - Comparação entre as amostras 47 (c/ BSF) e 52 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.32 compara as amostras 47 e 52 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime escuro. A amostra 47 tem uma razão de retificação de duas ordens de grandeza atingindo valores máximos de corrente direta de 24mA. Já a amostra 52 apresenta uma razão de retificação inferior, com apenas uma ordem de grandeza. Tem, no entanto, uma resistência paralela bastante elevada (declive reduzido que se traduz numa corrente de saturação linear) e uma resistência série também elevada verificando-se um declive pouco acentuado. Verificam-se ainda valores máximos de correntes direta de 2mA para a amostra 52, muito inferiores aos obtidos para a amostra 47.

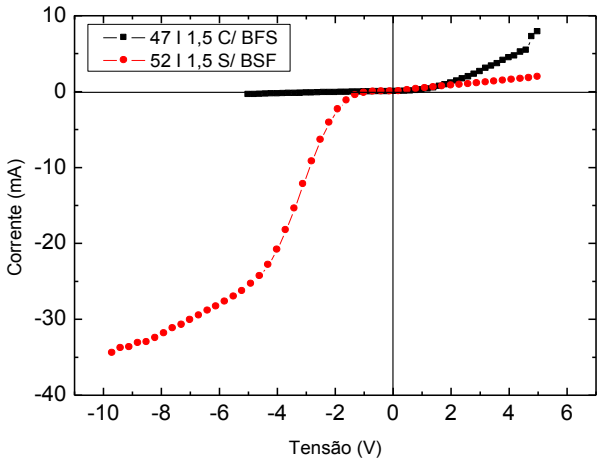



**Gráfico 5.33 - Comparação entre as amostras 47 (c/ BSF) e 52 (s/ BSF), com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.33 compara as amostras 47 e 52 que foram produzidas com e sem BSF respetivamente, em regime iluminado. A amostra 52 apresenta uma elevada resistência série e uma região de saturação não linear. Verifica-se mais uma vez o desvio da curva da amostra 52 (linha vermelha) para o 3º quadrante.

Em apreciação geral, verifica-se que para as amostras 49 e 50 (heterojunções $n^+ip$ [$PH_3$] = 1,5 e 0,15%) ambas as curvas no escuro e iluminadas apresentam comportamentos caraterísticos de células solares (retificante) sendo que apenas as curvas iluminadas denotam o efeito de rectificação inversa por parte dos contactos. Estas apresentam resistências séries baixas (com declives relativamente acentuados) e resistências em paralelo relativamente altas (com declives pouco acentuados) resultando em correntes de saturação lineares. As correntes máximas para estas duas amostras em regime iluminadas são superiores a 50mA.

Quanto às amostras 51 e 52 (heterojunções $p^+in$ [$B_2H_6$] = 1,5 e 0,6%), não foram obtidos os resultados esperados sendo que nenhuma das curvas apresenta o comportamento descrito anteriormente. Nas curvas em regime escuro embora as resistências em paralelo sejam altas, as resistências série são também elevadas. Nas curvas em regime iluminado as resistências série são bastante altas e as resistências em paralelo baixas. As correntes máximas atingidas para ambos os regimes não ultrapassam os 15mA. A ausência de BSF não se revelou eficaz para estas células, com problemas nos contactos mais uma vez. São ainda evidenciadas as razões de retificação obtidas que são inferiores às apresentadas pelas mesmas amostras com BSF.

***COM RECOZIMENTO***

As amostras sem BSF foram posteriormente recozidas durante 1h a 200ºC em vácuo, uma vez que se verificou um comportamento retificante em alguns contactos. Não é um procedimento padrão recozer os contactos nas heterojunções uma vez que tal pode implicar uma interdifusão de índio não desejada. No entanto, pretendia-se verificar se era obtida alguma diferença evidente ao nível do comportamento dos contactos.

Amostras 49 (amostras sem BSF com a mesma dopagem, sem ou com recozimento)

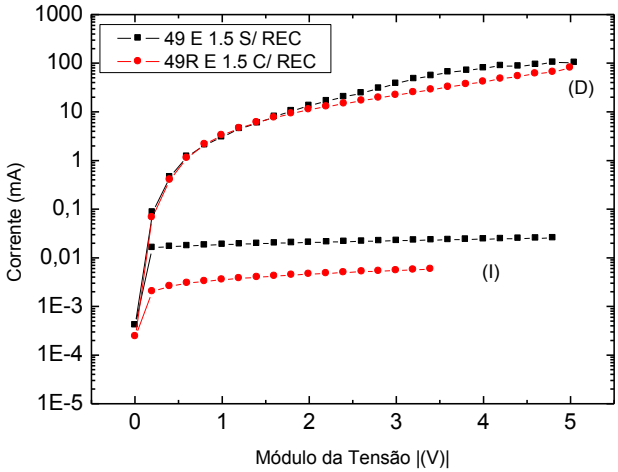



**Gráfico 5.34 - Comparação entre a amostra 49 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.34 compara a amostra 49 antes e depois do recozimento, em regime escuro. Verifica-se que a razão de retificação da amostra recozida aumenta ligeiramente, no entanto o andamento da curva é semelhante.

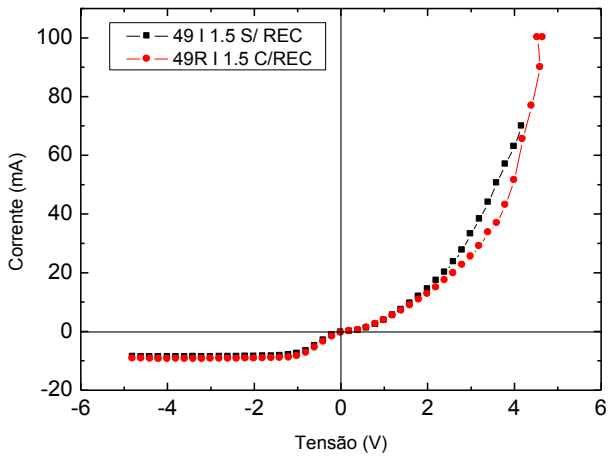



**Gráfico 5.35 - Comparação entre a amostra 49 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 1,5%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.35 compara a amostra 49 antes e depois do recozimento, em regime iluminado. Verifica-se que o andamento das curvas é semelhante, no entanto atinge valores de correntes direta superiores.

Amostras 50 (amostras sem BSF com a mesma dopagem, sem ou com recozimento)

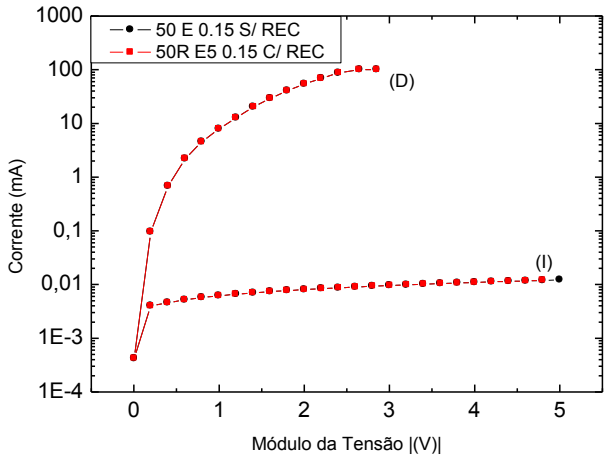



**Gráfico 5.36 - Comparação entre a amostra 50 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.36 compara a amostra 50 antes e depois do recozimento, em regime escuro. Verifica-se que o andamento das curvas é muito semelhante.

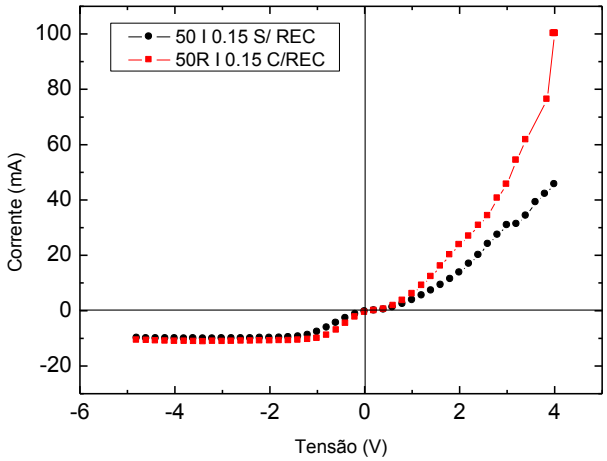



**Gráfico 5.37 - Comparação entre a amostra 50 antes e após recozimento, com dopagem de [$PH_3$] = 0,15%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.37 compara a amostra 50 antes e depois do recozimento, em regime iluminado. Verifica-se que após o recozimento o comportamento da amostra foi melhorado atingindo agora correntes diretas bastante superiores e evidenciando uma resistência série inferior.

Amostras 51 (amostras sem BSF com a mesma dopagem, sem ou com recozimento)

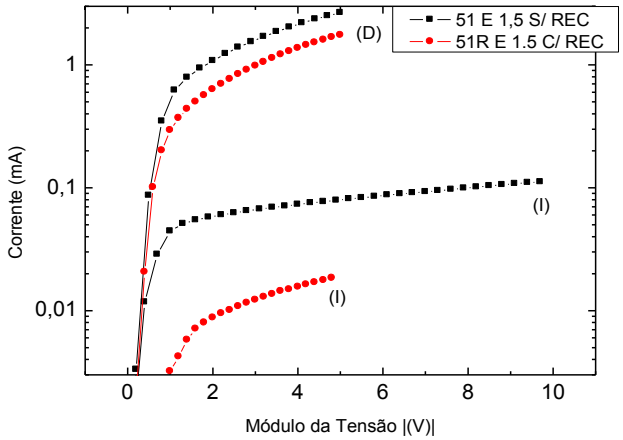



**Gráfico 5.38 - Comparação entre a amostra 51 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$] = 1,5%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.38 compara a amostra 51 antes e depois do recozimento, em regime escuro. Verifica-se que após o recozimento a amostra apresenta uma razão de retificação superior, no entanto ambas apresentam baixos valores de correntes direta máximas (2mA, para 5 V).

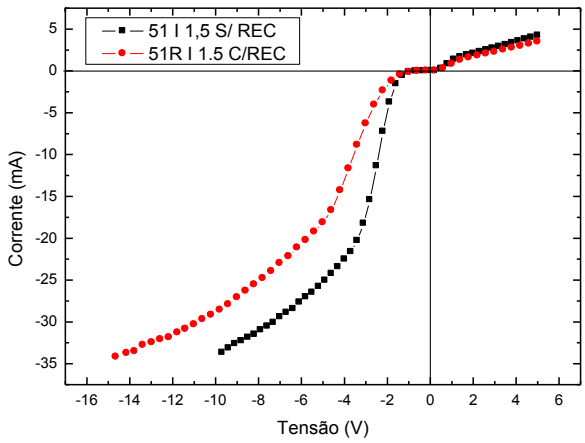



**Gráfico 5.39 - Comparação entre a amostra 51 antes e após recozimento, com dopagem de $[B_2H_6]$=1,5%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.39 compara a amostra 51 antes e depois do recozimento, em regime iluminado. No geral a curva após recozimento (linha vermelha) é bastante semelhante à anterior ao recozimento (linha preta), continuando a não existir corrente de saturação.

Amostras 52 (amostras sem BSF com a mesma dopagem, sem ou com recozimento)

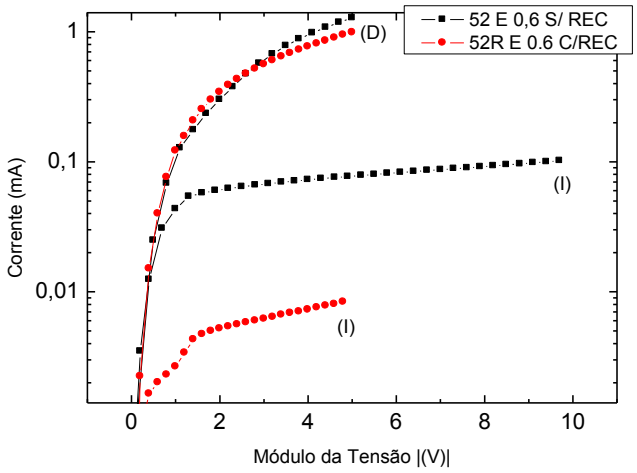



**Gráfico 5.40 - Comparação entre a amostra 52 antes e após recozimento, com dopagem de $[B_2H_6]$ = 0,6%, em regime escuro com escala logarítmica.**

O gráfico 5.40 compara a amostra 52 antes e depois do recozimento, em regime escuro. Verifica-se que após o recozimento a amostra apresenta uma razão de retificação superior, no entanto ambas apresentam baixos valores de corrente direta (1mA, para 5V).

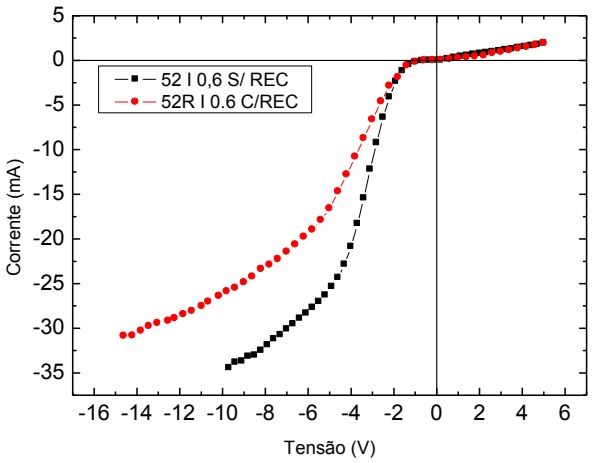



**Gráfico 5.41 - Comparação entre a amostra 52 antes e após recozimento, com dopagem de [$B_2H_6$] = 0,6%, em regime iluminado.**

O gráfico 5.41 compara a amostra 52 antes e depois do recozimento, em regime iluminado. Mais uma vez, no geral a curva após recozimento é bastante semelhante à curva obtida sem recozimento embora a corrente continue a não saturar.

As heterojunções $n^+ip$ após recozimento apresentam no geral razões de retificação superiores, bem como correntes máximas que agora têm valores aproximados de 100mA, para tensões entre 3 e 5 V. Já as heterojunções $p^+in$ embora também apresentem razões de retificação superiores às medidas previamente, apresentam valores de corrente máxima reduzidos (2mA), devido sobretudo ao bloqueio de corrente exercido pelo contacto Al/Si(n). A resistência em paralelo é bastante baixa, não havendo saturação da corrente e a resistência série muito alta com declives pouco acentuados.

# 6. Conclusão e Perspetivas Futuras

No decorrer deste trabalho, procedeu-se à produção e estudo de homojunções $n^+p$, $p^+n$ e heterojunções.

No primeiro caso, pretendeu-se produzir células fotovoltaicas de homojunção $n^+p$ e estudar a variação da concentração gasosa de dopante ($[PH_3]$ = 0,025-1,5%) cruzando-a com a variação de duas condições de processamento: tempo (1h ou 2h) e temperatura (900 e 1000ºC).

Verificou-se que todas as junções apresentavam comportamento fotovoltaico e que as amostras que apresentavam maiores valores (elevadas correntes) e uma curva o mais semelhante possível à curva ideal são as obtidas para as mais dopagens de $[PH_3]$ = 0,6 e 1,5%. Dentro destas verificou-se ainda que as amostras difundidas durante mais tempo (2h) e a mais alta temperatura (1000ºC) apresentam os maiores valores de $I_{sc}$ e $V_{oc}$. Comprovou-se ainda que os contactos beneficiaram do recozimento do Al-Si produzindo uma melhoria significativa nas curvas das células exibidas.

Após análise dos valores obtidos para os parâmetros $I_{sc}$ e $V_{oc}$, foi escolhida a melhor amostra produzida, a amostra 32B ($[PH_3]$ = 1,5% difundida durante 2h a 1000ºC), e calcularam-se alguns dos parâmetros caraterísticos da célula. Concluiu-se que esta apresenta um rendimento de 8,5% e um fator de forma de 0,37. Este rendimento apresenta uma melhoria de 5 pontos percentuais em relação às células produzidas em [35], que foram o ponto de partida para este trabalho. No panorama geral e tendo em conta que o método utilizado é inovador e portanto está ainda em desenvolvimento, obtiveram-se resultados promissores, provando o sucesso da produção de junções por esta nova técnica de prédeposição de dopante.

No segundo caso, pretendia-se produzir células fotovoltaicas de homojunção $p^+n$ e também estudar a variação da concentração gasosa de dopante ($[B_2H_6]$ = 0,13-1,5%) cruzando-a mais uma vez com as mesmas condições de processamento: tempo (1h ou 2h) e temperatura (900 e 1000ºC).

Verificou-se que as amostras apresentavam curvas de junção díodo com comportamentos retificantes, no entanto, apenas uma apresentou comportamento esperado quando traçadas sobre iluminação e mesmo após recozimento dos contactos Al-Si. As curvas obtidas revelam problemas na maioria das células, este comportamento pode ser justificado pelas interfaces entre o Al e o Si tipo-n (fracamente dopado), pela ineficácia dos recozimentos efetuados ou ainda por possíveis problemas ainda não identificados nas etapas de fabrico.

De entre todas as amostras foi escolhida a melhor tendo em conta os maiores valores encontrados para $I_{sc}$ e $V_{oc}$, sendo esta a única que apresentou de facto um comportamento interessante. Com a amostra 40A ($[B_2H_6]$ = 0,25% difundida durante 1h a 900ºC) foi calculado o rendimento.

Conclui-se então que esta apresenta um rendimento de 8,1% e um fator de forma de 0,42. Estes valores são semelhantes aos obtidos para as homojunções $n^+p$. Mais uma vez um resultado promissor, no entanto para ser um resultado mais confiável e reprodutível deveriam produzir-se mais amostras, uma vez que apenas uma das junções produzidas funcionou como esperado.

No terceiro caso, pretendia-se produzir células solares HIT e estudar a influência de dopante na camada superior (tipo-$n^+$ e tipo-$p^+$) e ainda a influência do tipo de substrato (c-Si tipo-p ou c-Si tipo-n, respetivamente). Após a produção das primeiras células verificou-se que embora algumas tenham razões de retificação com duas ordens de grandeza, os valores de correntes máximas diretos atingidos são bastante reduzidos (15mA para 4/5V).

Uma vez que as amostras não apresentaram os resultados esperados, com curvas deslocadas para o 3º quadrante devido a possíveis problemas de contactos e para demonstrar qual dos contactos, posterior ou anterior, estaria a causa-los produziram-se heterojunções sem BSF. Estas evidenciariam em que contato estariam as falhas na retificação das amostras.

As curvas obtidas para as amostras sem BSF continuaram ligeiramente deslocadas para o 3º quadrante. Verificou-se ainda que as heterojunções $n^+ip$ (amostras 49 e 50) apresentam curvas bastante semelhantes às ideais com comportamento retificante e correntes diretas máximas de aproximadamente 50mA. Em comparação as heterojunções $p^+in$ não apresentaram comportamento retificante, com resistências série elevadas, resistências em paralelo baixas e baixos valores de corrente direta máxima.

Todas as amostras foram recozidas com o intuito de tentar melhorar os contactos. Esta melhoria foi mais efetiva nas amostras $n^+ip$ (49 e 50) em relação às amostras $p^+in$ (51 e 52). As curvas obtidas revelam para as amostras 49 e 50 razões de retificação superiores e correntes diretas máximas de aproximadamente 100mA, para tensões de 3 a 5 V. No entanto, embora as amostras 51 e 52 evidenciarem curvas retificantes apresentam correntes que não saturam e elevadas resistências série.

As heterojunções beneficiariam de novos estudos, tendo em conta que ainda não apresentam uma curva I-V sob iluminação satisfatória, apesar de em regime escuro mostrarem um bom comportamento retificante. Retirando o BSF verificou-se ainda um deslocamento das curvas para o 3º quadrante, ou seja, ocorrem problemas em ambos os contactos frontal e posterior.

Como perspetivas de trabalho futuro, aponta-se a necessidade de otimização das células de homojunção produzidas de modo a atingirem rendimentos mais próximos dos valores para células atualmente fabricadas pelo processo convencional, em silício cristalino.

Quanto às homojunções $p^+n$ especificamente, deveria ainda ser refeito o estudo das amostras com recurso a um recozimento dos contactos mais agressivo, uma vez que é provável que os recozimentos tal como foram feitos até agora, não tenham sido eficientes. Todas as amostras $p^+n$ produzidas devem ser recozidas a 450ºC durante, pelo menos, 1 hora. Os problemas de contactos ao silício (frontais ou posteriores) podem também ser resolvidos utilizando outro tipo de contactos metálicos, com uma função-trabalho mais próxima do silício. Um bom exemplo são os contactos empilhados de titânio/paládio/prata, embora uma das camadas seja bastante dispendiosa, devido ao custo do paládio. No entanto, não seria possível depositar as primeiras duas camadas no LMSCE uma vez que não existe equipamento de pulverização catódica ou canhão de eletrões.

As heterojunções beneficiariam também de novos estudos, tendo em conta os resultados obtidos até agora. As amostras produzidas têm a camada de alumínio depositada sobre o óxido de índio e, como se demonstrou neste trabalho, o $InO_x$ não promove um bom contacto ao silício amorfo, sendo talvez preferível inverter a ordem das deposições e colocar o Al sobre o silício.

# 7. Bibliografia


[1] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F.G. Montoya, A. Zapata-Sierra, and C. Gil, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 134–143, 2013.

[2] V. Devabhaktuni, M. Alam, S. Depuru, R. C. Green, D. Nims, and C. Near, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, pp. 555–564, Mar. 2013.

[3] L. A. Dobrzański and A. Drygała, *Journal of achievements in materials and manufacturing engeneering*, vol. 31, pp. 77–82, 2008.

[4] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M. a. Alghoul, O. Saadatian, and S. H. Zaidi, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5834–5847, Oct. 2012.

[5] R. de Robert M. Eisberg, "Física Quântica" in *Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Editora Campus, Ed. Rio de Janeiro, 1994, pp. 563–569.

[6] Imagem retirada de:"Semicondutors." [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor. [Accessed: 30-Nov-2013].

[7] A. Sproul, "Understanding the p-n Junction," [Online]. Available:. http://www2.pv.unsw.edu.au/nsite-files/pdfs/UNSW_Understanding_the_p-n_Junction.pdf . [Accessed: 30-Nov-2013].

[8] R. W. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Second Edit. Upper Saddle River, New Jersey: Hall, Prentice, 1988.

[9] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit. A John Wiley & Sons, Inc, 2007.

[10] Imagem retirada de: "Ohmic Contacts." [Online]. Available: http://www.stanford.edu/class/ee311/NOTES/Ohmic_Contacts.pdf. [Accessed: 31-Jan-2013].

[11] R. Martins, I. Ferreira, and E. Fortunato, "Materiais e dispositivos fotovoltaicos - Textos de apoio para Materiais Semicondutores", 1987.

[12] E. Dâmaso, "Estado-da-Arte e Perspectivas de Desenvolvimento Engenharia e Gestão Industrial", MSc in IST-UTL, 2007.

[13] M.A. Green, *Phys. E*, vol. 14, no. 1–2, pp. 65–70, Apr. 2002.

[14] A. Shalav, B. S. Richards, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 9, pp. 829–842, May 2007.

[15] I. Sakata, M. Yamanaka, and H. Kawanami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 737–741, Jun. 2009.

[16] L.Gomes, “Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro / Nanocristalino” MSc in FCT-UNL, 2009.

[17] M. Jeon, S. Yoshira, and K. Kamisako, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 194–199, 2009.

[18] R. Santana, “Desenvolvimento de filme fino de a-Si:H por pulverização catódica para aplicações fotovoltaicas” MSc in UFOP, 2011.

[19] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, and E. Maruyama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 18–21, Jan. 2011.

[20] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, and M. Tanaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 670–673, Jun. 2009.

[21] S. Q. Hussain, W.-K. Oh, S. Ahn, A. H. T. Le, S. Kim, Y. Lee, and J. Yi, *Vacuum*, vol. 101, pp. 18–21, Mar. 2014.

[22] Imagem retirada de: “HIT: Panasonic Corporation.” [Online]. Available: http://panasonic.net/ecosolutions/solar/hit/ . [Accessed: 05-Jan-2013].

[23] P. S. Priambodo, D. Sukoco, W. Purnomo, and H. Sudibyo, in *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, Indonésia, 2013, pp. 3–5.

[24] L. W. Turner, *Circuitos e Dispositivos Eletrónicos,* Hemius, 2004, pp. 9–42.

[25] T. Teixeira, “Influência da temperatura em aglomerados auto-reconfiguráveis de células solares fotovoltaicas” MSc in Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Ciências Exatas, 2008.

[26] G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K. L. Chopra, X. Mathew, and H. Takakura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 4, pp. 371–373, Apr. 2008.

[27] J. Mason, “The Physics of Solar Cells”, Chapter 1, Imperial College, UK, 2003.

[28] A. J. Bühler, “Determinação de Parametros Fotovoltaícos a partir de Ensaios de Curvas Características sem Iluminação,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

[29] Imagem retirada de: “Solar Cells Operation.” [Online]. Available: http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/shunt-resistance. [Accessed: 18-Dec-2013].

[30] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College of London, UK, 2003.

[31] Imagem retirada de: “Processo de Czochralski.” [Online]. Available: http://www.imagesco.com/articles/photovoltaic/photovoltaic.html. [Accessed: 20-Jan-2013].

[32] Imagem retirada de: “Float Zone.” [Online]. Available: http://pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/float-zone-silicon. [Accessed: 20-Jan-2013].

[33] C. C. Rodrigues Pinto, “Estudo de um processo de formação de fitas de silício por CVD para aplicações fotovoltaicas” MSc in Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 2009.

[34] Imagem retirada de: “Implantação Iónica.” [Online]. Available: http://gnmd.webgrupos.com.br/arquivo_disciplinas_download/1-2-Revisao-Microeletronica-2a-Aula-2.pdf. [Accessed: 12-Jan-2013]

[35] A. de Calheiros Velozo, “Crystalline Silicon Photovoltaic Solar Cells using Amorphous Silicon as Dopant Source” MSc in Technical University of Lisbon - Engineering, Science and Technology, 2012.

[36] A. de Calheiros Velozo, G. Lavareda, A. Amaral, and C. Nunes de Carvalho, *Thin Solid Films*, vol. 543, pp. 48–50, 2013.

[37] A. de Calheiros Velozo, G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, and A. Amaral, *Phys. Status Solidi*, vol. 9/10, no. November, pp. 2198–2202, 2012.

[38] Imagem retirada de: “Fotolitografia.” [Online]. Available: http://gnmd.webgrupos.com.br/arquivo_disciplinas_download/1-2-Revisao-Microeletronica-2a-Aula-2.pdf. [Accessed: 20-Jan-2013].

[39] N. Stem and M. Cid, *Materials Research*, vol. 4, no. 2, pp. 143–148, 2001.

[40] J. Durán, G. Venier, and R. Weht, *Sol. Cells*, no. 31, pp. 497–503, 1991.

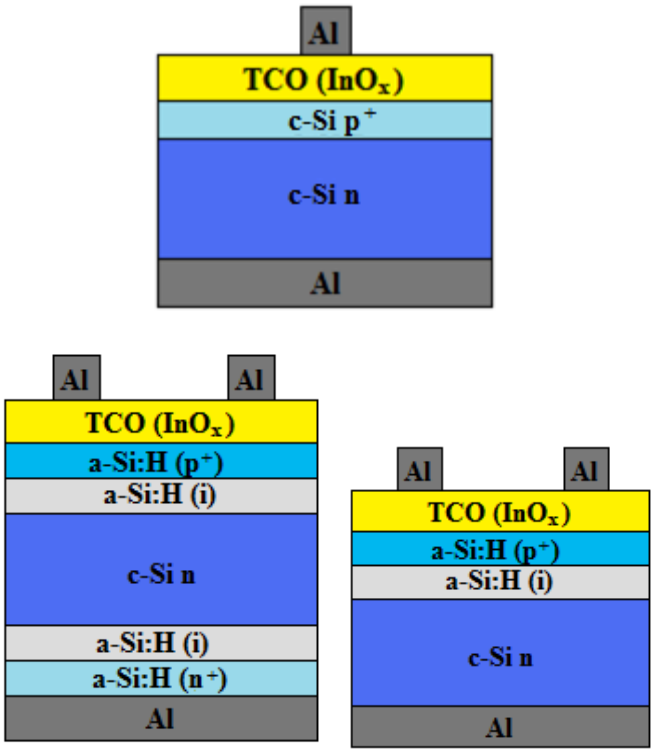
[41] A. Rehman and S. H. Lee, The Scientific World Journal **2013** (2013), Article ID 470347

# 8. Anexos

Anexo 1 – Tabela de constantes para o cálculo de B e B/A.

| *<100>* | *Wet* | *Dry* |
|---|---|---|
| $C_1(\mu m^2/hr)$ | 386 | 772 |
| $C_2(\mu m/hr)$ | $1{,}63x10^8$ | $3{,}71x10^6$ |
| $E_1$(eV) | 0,78 | 1,23 |
| $E_2$(eV) | 2,05 | 2,00 |

Anexo 2 – Imagem representativa das células de homojunção $p^+n$ produzidas e das heterojunções produzidas com BSF e sem BSF para o substrato c-Si.



Anexo 3 – Cálculo de A e B para determinar o tempo de oxidação

<100> @ 900ºC:

$$B = C_1 \cdot exp^{\frac{-E_1}{k_B \cdot T}} \qquad \frac{B}{A} = C_2 \cdot exp^{\frac{-E_2}{k_B \cdot T}}$$

$$B = 386 \cdot exp^{\frac{-0,78}{8,617\times10^{-5}\cdot1173}} \quad \Rightarrow \quad B = 0,172\mu m^2/h$$

$$\frac{B}{A} = 9,7\times10^7 \cdot exp^{\frac{-2,05}{8,617\times10^{-5}\cdot1173}} \quad \Rightarrow \quad \frac{B}{A} = 0,151\mu m$$

$$t_{oxi} = \frac{0,11^2}{0,172} + \frac{0,11}{0,151} \quad \Rightarrow \quad t_{oxi} = 0,798\ h \approx 48min$$

<100> @ 1000ºC:

$$B = 386 \cdot exp^{\frac{-0,78}{8,617\times10^{-5}\cdot1273}} \quad \Rightarrow \quad B = 0,315\mu m^2/h$$

$$\frac{B}{A} = 9,7x10^7 \cdot exp^{\frac{-2,05}{8,6\times10^{-5}\cdot1273}} \quad \Rightarrow \quad \frac{B}{A} = 0,742\mu m$$

$$t_{oxi} = \frac{0,11^2}{0,315} + \frac{0,11}{0,742} \quad \Rightarrow \quad t_{oxi} = 0,187h \approx 11min$$