



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO:
PASSIVAÇÃO FRONTAL E POSTERIOR COM NITRETO DE SILÍCIO**

JÉSSICA DE AQUINO

QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO: PASSIVAÇÃO FRONTAL E POSTERIOR COM NITRETO DE SILÍCIO

JÉSSICA DE AQUINO

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: Profa. Dra. IZETE ZANESCO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE

Dissertação de mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto intitulado: “Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação”, Convênio ELETROSUL n° 1110140010.

**Porto Alegre
Janeiro, 2017**



**CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR
SELETIVO: PASSIVAÇÃO FRONTAL E POSTERIOR COM
NITRETO DE SILÍCIO**

CANDIDATA: JÉSSICA DE AQUINO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA

DR. ADRIANO MOEHLECKE - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. ARNO KRENZINGER - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

“Jamais deixe seus sonhos de lado por medo ou receio, estabeleça metas, corra atrás dos seus objetivos e não permita que as dificuldades falem mais alto que sua capacidade ou do que a sua vontade”.

Jéssica de Aquino

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho as pessoas mais importantes e as que eu mais amo na vida.

Em memória de Eliomar e Renato, meus avôs queridos que, apesar do pouco tempo de convivência, foram pessoas incríveis que Deus colocou em minha vida, para me mostrar a forma mais simples de amor verdadeiro. Obrigada pelos aprendizados mais simples da vida, mas que hoje formam o que eu sou e no que eu acredito. Fui muito abençoada por tê-los conhecido e apesar da imensa saudade que eu sinto de vocês, eu carrego vocês sempre comigo, no meu coração.

Mãe, obrigada pelo seu amor, pelo seu carinho, por toda sua dedicação e por estar sempre tão presente na minha vida, eu agradeço por ser uma pessoa que eu possa contar e pedir ajuda e ser a minha base, porque sem ela, eu não estaria onde estou e muito menos chegar onde eu cheguei, obrigada por me tornar uma pessoa batalhadora, que não se contenta com pouco, que quer sempre crescer e se tornar uma pessoa cada vez melhor.

Pai, obrigada por sempre me incentivar nos estudos e a mostrar o quanto é importante a gente nunca deixar de aprender algo novo, e que nunca é tarde demais para colocar em prática um projeto que sonhamos. Obrigada pelo seu apoio, pela sua amizade e pelo seu amor. Eu te agradeço por mostrar que temos que lutar pelo que a gente acredita.

Vós, obrigada por dividirem comigo toda a experiência e sabedoria que vocês carregam, eu agradeço por estarem sempre prontas para me ajudar quando preciso. Obrigada por tudo que vocês fazem por mim e por me apoiarem tanto.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço à Deus pela minha vida, pelas minhas conquistas, pela minha saúde, pela vida daqueles que eu amo e admiro tanto, e por me rodear de pessoas tão maravilhosas. Obrigada pela minha fé, porque é ela que me motiva a querer sempre mais e melhor. Que eu tenha sempre muita sabedoria para poder trilhar os melhores caminhos e que eu sempre aprenda com os meus erros e minhas fraquezas para que eu possa me tornar uma pessoa melhor a cada dia. Amém

Agradeço também à todas as pessoas à qual eu dediquei esse trabalho pois sem vocês eu não teria competência para chegar até aqui.

Irmão, te agradeço pela sua amizade e pela sua ajuda em vários momentos e por ser uma pessoa que eu sempre poderei contar na minha vida.

Amor, obrigada pelas tuas críticas construtivas, por sempre me tirar alguma dúvida ou por me dar alguma explicação. Eu te agradeço por querer sempre o melhor pra mim e a nunca deixar que eu desistisse de um sonho.

Agradeço à família Steinmetz, por me ajudar em diversos momentos e por sempre me apoiar e incentivar nessa caminhada.

Agradeço à PUCRS por me oferecer uma ótima infraestrutura, além de ótimos recursos didáticos para que conseguisse concretizar muitos dos meus sonhos.

Agradeço imensamente à Faculdade de Química por ter me dado toda a base de conhecimento para que eu pudesse me tornar uma profissional. Aos professores maravilhosos que tive nessa Faculdade eu agradeço imensamente por dividirem comigo essa paixão comum pelo universo da química, nas suas mais diversas formas.

Agradeço à Faculdade de Física por ter tantos projetos de pesquisa e desenvolvimento, implementados no TECNOPUC com muitos parceiros que podem beneficiar e custear a realização de muitos sonhos.

Agradeço muito aos meus colegas do NT-Solar: Moussa, Sérgio, Thais, José, Ricardo, Vanessa, Angélica e Marcelo que me ajudaram do começo ao fim na execução teórica e prática desse trabalho. Obrigada pelos bons momentos, no qual compartilhamos histórias, experiências, piadas e comidas. Obrigada por sempre tentarem me ajudar de alguma maneira, porque sem a ajuda de vocês, esse trabalho não teria a mesma qualidade.

Agradeço imensamente aos meus orientadores Prof^o Dra. Izete Zanesco e Prof^o Dr. Adriano Moehlecke, por me oportunizarem condições de realizar o sonho de cursar um mestrado. Obrigada por toda a dedicação de vocês em me orientar, pelos artigos e pelas correções neste trabalho. Também agradeço muito a tudo que eu pude aprender com vocês.

À Eletrosul eu agradeço muito pela bolsa concedida que me permitiu cursar o mestrado, pois sem ela, eu não teria condição alguma de realizar esse sonho.

À HP eu agradeço pela bolsa, que mesmo de curta duração, contribuiu para a concretização do meu sonho de cursar o mestrado.

Agradeço ao Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madrid.

À Prof^o Dra. Sandra Einloft e ao Prof^o. Dr. Arno Krenzinger por aceitarem o convite para participar da minha banca, agradeço muito por todos os comentários, elogios, críticas e sugestões de melhoria e continuidade desse trabalho.

Agradeço por fim, à todos os meus amigos e parentes que, de alguma forma, torcem pela minha felicidade, pelo meu sucesso e pelo meu crescimento pessoal e profissional. Obrigada por poder contar com o apoio de vocês.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	16
RESUMO.....	18
ABSTRACT.....	19
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	20
1.1. Justificativas.....	20
1.2. Objetivos	24
2. CÉLULAS SOLARES.....	26
2.1. Evolução da Célula Solar de Silício.....	26
2.2. O Silício Cristalino	28
2.3. Funcionamento da Célula Solar	29
2.4. Estrutura da Célula Solar e Processo Típico	31
2.5. Emissor e Campo Retrodifusor Seletivo	33
2.6. Filmes Antirreflexo e de Passivação	35
3. METODOLOGIA	39
3.1. Processo de Fabricação	39
3.2. Etapas do Processo de Fabricação	42
3.2.1 Texturação.....	42
3.2.2 Limpeza Química	43
3.2.3 Difusão de Boro, Fósforo e Oxidação.....	43
3.2.4 Passivação da Superfície com Nitreto de Silício	46
3.2.5 Deposição de Pastas por Serigrafia e Queima em Forno de Esteira	48
3.2.6 Isolamento das Bordas	51
3.3. Técnicas de Caracterização de Células Solares.....	52
3.3.1 Resistência de Folha	52
3.3.2 Curva J-V	52
3.3.3 Eficiência Quântica.....	55

3.3.4 Refletância.....	58
3.3.5 Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários	59
3.3.6 Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários ...	60
3.3.7 Espessura do Filme de Nitreto de Silício.....	61
4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE CÉLULAS SOLARES COM PASSIVAÇÃO POR NITRETO DE SILÍCIO	63
4.1. Análise da Refletância e Espessura do Filme.....	63
4.2. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários.....	68
4.2.1 Tempo de Vida Efetivo	68
4.2.2 Distribuição Bidimensional.....	69
4.3. Análise dos Parâmetros Elétricos	78
4.4 Análise do Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários	86
4.5. Análises da Eficiência Quântica	88
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Potência mundial instalada entre os anos de 2004 a 2015 (Adaptado de REN's 21, 2016).....	22
Figura 1.2. Cenário mundial do mercado de energia fotovoltaica com previsões de mercado para os anos de 2014 a 2018. (Adaptado de EPIA, 2014).	23
Figura 2.1. Esquema do forno para obtenção de silício monocristalino pelo método Czochralsky. (Adaptado de Jones, 2011).....	28
Figura 2.2. Representação esquemática da obtenção de um lingote de silício monocristalino pelo método da fusão zonal flutuante (ALCANTARA, 2008).....	29
Figura 2.3. Representação esquemática do: (A) silício tipo n com excesso de elétrons e (B) silício tipo p com excesso de lacunas. (Adaptado de MELLO; BIASI, 1975).....	30
Figura 2.4. Estrutura n^+pp^+ de uma célula solar típica produzida pela indústria.....	31
Figura 2.5. Representação esquemática do abaulamento sofrido pela deposição de pasta de alumínio em células solares de silício. (Adaptado de THICKNESS, 2009-2012).....	32
Figura 2.6. Estrutura típica de uma célula solar com emissor seletivo. (Adaptado de CENTROTERM PHOTOVOLTAICS, 1997-2016).....	33
Figura 2.7. Imagem do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de uma lâmina de silício com emissor e filme de nitreto de silício depositado por PECVD que mostra o efeito das bolhas.	38
Figura 3.1. Estrutura da célula solar n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo desenvolvida nesse trabalho.	39
Figura 3.2. Esquema do processo de produção de células solares com estrutura n^+pp^+ e BSF seletivo desenvolvidas nesse trabalho.	41
Figura 3.3. (a) Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura e (b) esquema da reflexão de um raio solar normal em uma superfície de silício texturada.	43
Figura 3.4. Esquema do processo de deposição do líquido com boro PBF20 por <i>spin-on</i>	44

Figura 3.5. Forno convencional para difusão de boro e fósforo e oxidação.	45
Figura 3.6. Esquema da câmara de processamento e componentes do forno (Garcia, 2009).	46
Figura 3.7. Equipamento PECVD utilizado para deposição do filme de SiNx na UPM.	48
Figura 3.8. (a) Malha metálica na face posterior que forma o campo retrodifusor seletivo e (b) malha metálica frontal.	48
Figura 3.9. Equipamento usado para deposição da malha metálica por serigrafia. ...	49
Figura 3.10. Esquema do processo de serigrafia para deposição de pasta metálica na lâmina de silício (GARCIA, 2016).	49
Figura 3.11. Forno de esteira utilizado para secagem e queima das pastas metálicas.	50
Figura 3.12. Esquema do forno de esteira.	50
Figura 3.13. Porta amostra do sistema laser.	51
Figura 3.14. Equipamento de 4 pontas usado para medida da resistência de folha.	52
Figura 3.15. Simulador solar e sistema automatizado para medição de parâmetros elétricos das células solares, sob condições padrão.	54
Figura 3.16. Eficiência quântica externa e os principais fatores de redução da eficiência. Adaptado de Bowden e Honsberg.	56
Figura 3.17. Equipamento utilizado para medida da resposta espectral.	57
Figura 3.18. Espectrofotômetro lambda 950 usado para medida da refletância.	59
Figura 3.19. Equipamento WCT-100 utilizado para medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.	60
Figura 3.20. Equipamento WT-2000 usado para a medição do tempo de vida e do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários com as técnicas μ -PCD e LBIC, respectivamente.	61
Figura 4.1. Refletância na face frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com R_{sa} de 0,875.	64

- Figura 4.2. Refletância na face frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5..... 66
- Figura 4.3. Refletância frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com razão da vazão dos gases silano e amônia de 2,0 e diferentes tempos de deposição. 67
- Figura 4.4. Refletância frontal depois da queima das amostras produzidas com tempo de deposição de 90 segundos e R_{sa} de 0,875 e 1,5 e de 80 segundos para para célula solar produzida com R_{sa} de 2,0. 67
- Figura 4.5. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima com $R_{\square B} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B..... 70
- Figura 4.6. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B..... 71
- Figura 4.7. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 100 s antes da queima com $R_{\square B} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro. 72
- Figura 4.8. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 1,5 e t_d de 90 s antes da queima com $R_{\square B} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro..... 73
- Figura 4.9. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B; e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B..... 74
- Figura 4.10. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 1,5 e t_d de 100 s antes da queima com $R_{\square B} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro..... 75

- Figura 4.11. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 60 s antes da queima com $R_{\square B} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro..... 76
- Figura 4.12. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 80 s na face frontal e 90 s na face posterior antes da com $R_{\square B} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro. 77
- Figura 4.13. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 80 s na face com fósforo e 90 s na face com boro antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B; e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B. 78
- Figura 4.14. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 0,875$ e $t_d = 90$ s.80
- Figura 4.15. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 0,875$ e $t_d = 100$ s. 80
- Figura 4.16. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 1,5$ e $t_d = 90$ s. 82
- Figura 4.17. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 1,5$ e $t_d = 100$ s.83
- Figura 4.18. Curva J-V do processo E com $R_{sa} = 2,0$ e $t_d = 60$ s e do processo processo D com $R_{sa} = 2,0$ e $t_d = 90$ s P – 80 s F. 84
- Figura 4.19. Curva J-V das melhores células solares processadas em função da R_{sa} .85
- Figura 4.20. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com R_{sa} de 0,875, para (a) $t_d = 90$ s e (b) $t_d = 100$ s. 87
- Figura 4.21. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com a razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5 para (a) $t_d = 90$ s e (b) $t_d = 100$ s. 87
- Figura 4.22. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com R_{sa} de 2,0 para (a) $t_d = 60$ s e (b) $t_d = 80$ s F – 90 s P. 88
- Figura 4.23. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 0,875. 89

- Figura 4.24. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 1,5. 89
- Figura 4.25. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 2,0. 90
- Figura 4.26. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 0,875, 1,5 e 2,0 e os menores tempos de deposição do filme AR de $SiNx$ 91

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1. Refletância média ponderada (ρ_w) e espessura (d) dos filmes finos de SiNx em função de R_{sa} e t_d antes e depois da queima, depositado, em faces dopadas com fósforo (frontal) e boro (posterior)..... 64
- Tabela 4.2. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em amostras de lâminas de silício processadas, medidos inicialmente, pós-difusões e antes e depois da queima do filme de SiNx. Onde N é o nível de injeção, isto é, a densidade de portadores de carga minoritários por cm^3 69
- Tabela 4.3. Resistência de folha no emissor ($R_{\square P}$) e no campo retrodifusor de boro ($R_{\square B}$) bem como parâmetros elétricos das células solares em função da razão dos gases silano e amônia (R_{sa}) e do tempo de deposição (t_d).... 79
- Tabela 4.4. Parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência processadas para cada razão da vazão dos gases silano e amônia. 85
- Tabela 4.5. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários médio e V_{oc} para a célula solar com maior eficiência produzida em função de R_{sa} e t_d 86

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área da célula	cm ²
APCVD	Deposição química em fase vapor à pressão atmosférica – <i>atmospheric pressure chemical vapor deposition</i>	-
AR	Filme antirreflexo	-
BSF	Campo Retrodifusor - <i>back surface field</i>	-
C	Velocidade da luz no vácuo	3x10 ⁶ m/s
CVD	Deposição química em fase vapor – <i>chemical vapor deposition</i>	-
Cz	Czochralski	-
EQE	Eficiência quântica externa	-
EQI	Eficiência quântica interna	-
FF	Fator de forma	-
FZ	Método de fusão zonal flutuante - <i>float zone</i>	-
G	Irradiância solar incidente	W/m ²
h	Constante de Planck	6,62x10 ⁻³⁴ m ² kg/s
I _{MP}	Corrente no ponto de máxima potência	mA
I _{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
LBIC	Corrente induzida por feixe de luz – <i>light beam induced current</i>	-
L _n	Comprimento de difusão das lacunas	μm
L _p	Comprimento de difusão dos elétrons	μm
L _D	Comprimento de difusão	μm
η	Eficiência	-
PECVD	Deposição química em fase vapor aprimorada por plasma - <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>	-
PERC	Célula com emissor passivado e contatos posteriores - <i>passivated emitter and rear contacts</i>	-

QSSPC	Decaimento da fotocondutância em estado quase-estacionário - <i>quasi-steady-state photoconductance</i>	-
ρ_w	Refletância ponderada	%
q	Carga do elétron	C
RE	Resposta espectral	A/W
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
R_{sa}	Razão da vazão dos gases silano e amônia	-
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs
T_d	Tempo de deposição	-
V_E	Velocidade de esteira	cm/min
V_{MP}	Tensão no ponto de máxima potência	mV
V_{OC}	Tensão de circuito aberto	mV
λ	Comprimento de onda	μm
μ -PCD	Detecção do decaimento da fotocondutividade por reflexão de micro-ondas – <i>microwave induced photoconductivity decay</i>	-

RESUMO

AQUINO, Jéssica de. **Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo: Passivação Frontal e Posterior com Nitreto de Silício**. Porto Alegre. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A maioria das células solares de silício fabricadas em escala industrial é processada em substratos de Si-Cz tipo p e possuem estrutura n⁺pp⁺. Na última década, intensificou-se a busca por melhores eficiências e redução dos custos de fabricação. Como as células são limitadas pelas perdas ópticas e pela recombinação nas superfícies, a passivação da superfície posterior, além da superfície frontal, é uma alternativa para aumentar a eficiência dos dispositivos. O objetivo dessa dissertação é desenvolver e avaliar células solares com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio e passivadas com filme fino de nitreto de silício em ambas as faces. Os filmes de nitreto de silício foram depositados por PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) com a razão da vazão dos gases silano e amônia de 0,875, 1,5 e 2,0 e tempos de deposição de 60 a 100 segundos, ajustados para formar o filme antirreflexo. Analisaram-se e compararam-se a espessura do filme, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, os parâmetros elétricos, o comprimento de difusão e a eficiência quântica. Os resultados indicaram que quanto menor a razão entre o fluxo dos gases silano e amônia e menor tempo de deposição, maior a eficiência das células solares fabricadas. Devido a maior passivação, principalmente na face frontal provocada pelo filme de nitreto de silício depositado com a menor razão da vazão dos gases silano e amônia e menor tempo de deposição, observou-se um aumento da eficiência quântica interna, principalmente para menores comprimentos de onda e alcançou-se a eficiência de 16,0 %, similar à eficiência das células solares com emissor homogêneo de alumínio.

Palavras-Chaves: células solares, passivação, nitreto de silício.

ABSTRACT

AQUINO, Jéssica de. **Solar Cells with Back Surface Field: Front and Rear Passivation with Silicon Nitride**. Porto Alegre. 2017. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The majority of silicon solar cells manufactured in an industrial scale is processed in Si-Cz p-type substrates and has the n^+pp^+ structure. In the last decade, the search for efficiency improvements and fabrication cost reductions has been intensified. Since the cell efficiency is limited by optical losses and surface recombination, the rear and front surface passivation is an alternative for the enhancement of the efficiency. The goal of this dissertation is to develop and analyze solar cells with selective back surface field of boron and aluminum and silicon nitride thin films for the passivation of both surfaces. The silicon nitride thin films were deposited by PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition), with ratios of silane to ammonia gas flow of 0.875, 1.5 and 2.0, and deposition time of 60 to 100 seconds, adjusted to form the anti-reflection coating. The thickness of the SiN_x films, minority carrier lifetime, electrical parameters, minority carrier diffusion length and quantum efficiency were analyzed and compared. The results indicate that the lower the ratio between the silane and ammonia gas flows and the shorter the deposition time, the higher the efficiency of the solar cells manufactured. Due to the passivation, mainly in the front face, caused by the silicon nitride film deposited with the lower ratio of silane and ammonia gas flow and lower deposition time, we observed an increasing on the internal quantum efficiency, mainly in shorter wavelength. The efficiency reached was 16.0 %, similar to the efficiency of solar cells with aluminium homogeneous back surface field.

Key-words: solar cells, passivation, silicon nitride.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Justificativas

A energia sempre foi e sempre será necessária à humanidade. Pode-se citar a descoberta do fogo, o qual os homens primitivos não só o utilizavam para cozinhar e assar seus alimentos, mas também para se manterem aquecidos. Ao longo de alguns séculos, aqueles homens primitivos se organizaram em sociedades mais sistematizadas. Sendo assim, pode-se perceber que a demanda de energia tornou-se importante e significativa para a evolução destas sociedades.

As grandes potências mundiais e mercados consumistas desenvolveram diferentes métodos de obtenção de energia, não medindo esforços para buscar maneiras de atender as necessidades da sociedade global, contribuindo significativamente ao longo do tempo para um desequilíbrio ambiental que altera os parâmetros dos ecossistemas terrestres.

Sendo assim, pode-se citar o aumento da temperatura média da terra, que é ocasionado principalmente pela emissão de gases do efeito estufa e pela emissão de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis, e a demanda energética cada vez maior. Deste modo, faz-se necessária a busca por tecnologias menos poluidoras, como as energias renováveis, a fim de minimizar os impactos ambientais.

Dentre as fontes de energias renováveis, existe a energia solar que se divide em duas áreas: energia solar térmica, que está relacionada com o aquecimento da água ou outro fluido e a energia solar fotovoltaica, que trata da conversão da energia solar diretamente em energia elétrica.

A energia elétrica produzida por células solares é proveniente da conversão da radiação solar incidente, isto é, fótons são absorvidos pelas células fotovoltaicas produzindo pares elétron-lacuna e por meio de um campo elétrico interno são separados, gerando corrente e a tensão elétrica.

Nas últimas décadas, o silício e suas ligas atraíram consideravelmente a atenção de pesquisadores devido às suas excelentes propriedades elétricas e ópticas, tornando o material adequado para aplicações em dispositivos no campo de semicondutores. Além disso, por exemplo, células solares de silício apresentam outras vantagens como baixo impacto ambiental e podem produzir grande oferta de energia, já que a energia solar sobre a terra chega a $3,4 \times 10^{24}$ J, o que representa milhares de vezes o consumo de energia atual no mundo (SOUZA; PATROCINIO, 2014).

Na indústria de semicondutores, as lâminas de silício são classificadas como grau eletrônico ou grau solar. O silício grau solar possui da ordem de 99,999% de pureza (comumente chamado de 5 N ou 5 noves de pureza) em comparação com o silício grau eletrônico com 99,9999999% (9 N ou 9 noves de pureza). O percentual de impurezas, tais como titânio (Ti), alumínio (Al), ferro (Fe) e carbono (C) deve ser de parte por trilhão (ppt) a parte por bilhão (ppb). O efeito destas impurezas atinge principalmente a eficiência da célula solar (AMENDOLA, 2011), (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

O funcionamento de uma célula solar de silício está baseado na junção pn, formada entre uma região com excesso de elétrons e outra com excesso de lacunas. Quando há incidência de radiação solar na célula solar de silício ocorre a produção de tensão e corrente elétrica. Nas células de silício cristalino, a junção pn pode ser formada por meio da difusão de uma camada de fósforo na lâmina que inicialmente está dopada com boro. Essa camada de fósforo é denominada de emissor (LORENZO, 1994).

O emissor é uma das regiões mais importantes de uma célula solar. Os emissores homogêneos são obtidos mediante uma difusão em alta temperatura (800 °C a 1000 °C). Uma das desvantagens do uso de um emissor homogêneo é a alta

resistência de contato entre o emissor e as trilhas metálicas, formadas na metalização por serigrafia, podendo causar perdas de potência e de eficiência. Para reduzir a resistência em série, pode-se aumentar a concentração do dopante em superfície. Contudo este aumento pode incrementar a recombinação dos portadores de carga minoritários na região altamente dopada, diminuindo a eficiência da célula solar. Uma alternativa é a formação de emissor seletivo nas células solares (LORENZO, 1994), (VÁSQUES *et al.*, 2010).

Atualmente grande parte das células solares industriais de silício são fabricadas com contatos frontais formados por pasta de prata e campo retrodifusor produzido com pasta de alumínio. Este tipo de célula tem sido muito usada, pois apresenta alta eficiência e produtividade. A formação do campo retrodifusor p^+ , também denominado de *back surface field* (BSF), por serigrafia, é uma técnica comum e rápida na indústria e, ao mesmo tempo, é a mais viável economicamente (URUENA *et al.*, 2012), (PHAM; ZHANG, 2010).

Para se ter uma ideia do crescimento do mercado de células solares, bem como o crescimento industrial anual, na Figura 1.1 é apresentada a potência instalada no mundo desde 2004. Observa-se que a potência mundial instalada foi de 227 GW (gigawatts) em 2015, e em 2004, este valor era de apenas 3,7 GW. Conseqüentemente, a energia solar fotovoltaica foi a tecnologia de produção de energia elétrica que mais cresceu mundialmente nos últimos anos (REN 21's, 2016).

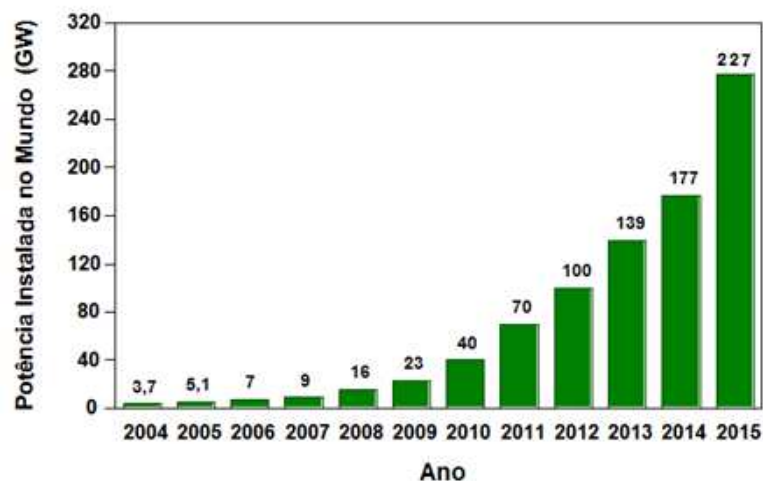


Figura 1.1. Potência mundial instalada entre os anos de 2004 a 2015 (Adaptado de REN's 21, 2016).

A Figura 1.2 apresenta a projeção de crescimento do mercado mundial de módulos fotovoltaicos entre os anos de 2014 a 2018. Apresenta tanto um cenário de baixo crescimento quanto um cenário de alto crescimento mundialmente, bem como um crescimento mundial intermediário para 2018. Neste ano, o mercado pode variar de 39 GW a 69 GW.

Para um baixo crescimento da produção de energia elétrica a partir da energia solar, entre 2014 a 2018, o mercado europeu assumiria um baixo crescimento. Essa queda só não seria mais expressiva porque haveria um crescimento do mercado nas regiões emergentes. Já para um cenário de alto crescimento, o mercado mundial de produção de energia elétrica a partir da solar poderia crescer 17 GW entre os anos de 2014-2018. Nesse caso, chegando em torno de 69 GW em 2018, conforme ilustra a Figura 1.2 (EPIA, 2014).

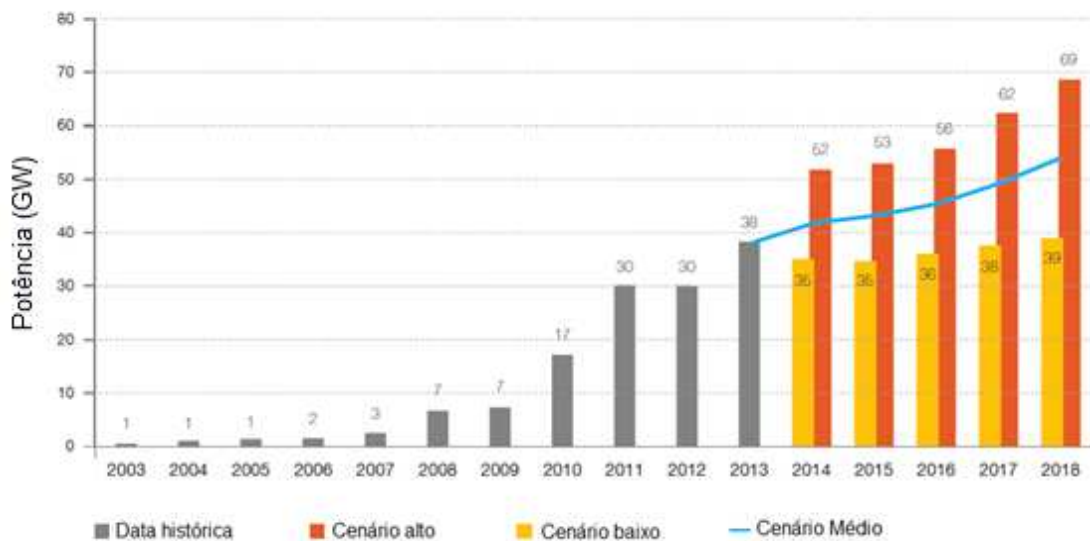


Figura 1.2. Cenário mundial do mercado de energia fotovoltaica com previsões de mercado para os anos de 2014 a 2018. (Adaptado de EPIA, 2014).

Em nível mundial, o Brasil praticamente não participa das estatísticas de produção de energia por meio de módulos fotovoltaicos. Portanto, para aumentar a participação brasileira na produção de energia elétrica a partir da energia solar, é necessário reduzir os custos de produção de células solares, bem como aumentar a

eficiência desses dispositivos e escolher a tecnologia de fabricação de células solares mais adequada.

A redução de custo nos processos de fabricação pode ocorrer por: uso de sistemas de concentração da radiação solar, aperfeiçoamento do processo de texturação, melhoria da qualidade do emissor e dos processos de metalização, a fim de obter emissores mais finos e com excelentes propriedades elétricas, e implementação de filmes finos para passivação desses dispositivos. Como as células solares são limitadas pelas perdas ópticas e pela recombinação nas superfícies, a passivação da superfície posterior é uma solução para aumentar a eficiência das células solares (COTTER *et al*, 2006), (METZ *et al*, 2014), (RAHMAN, 2012). Neste sentido, o objetivo desta dissertação enquadra-se na passivação das superfícies de células solares com filmes finos de nitreto de silício.

1.2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi desenvolver e avaliar células solares com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio com passivação nas duas faces com filmes finos de nitreto de silício. Especificamente, analisou-se a influência da razão da vazão de gases (amônia e silano) e do tempo da deposição por deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (PECVD - *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) na espessura e refletância do filme antirreflexo (AR) bem como na passivação e nos parâmetros elétricos das células solares.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Avaliar a espessura e a refletância do filme AR de nitreto de silício por PECVD em função da razão da vazão de gases silano e amônia e do tempo da deposição.

- Analisar a passivação do filme AR de nitreto de silício em função da razão da vazão de gases silano e amônia e do tempo da deposição, por meio do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

- Comparar os parâmetros elétricos e o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários de células solares com filme AR de nitreto de silício depositado com diferentes razões de vazão de gases silano e amônia e do tempo da deposição.

- Analisar a passivação do filme AR de nitreto de silício em função da razão da vazão de gases silano e amônia e do tempo da deposição, por meio da eficiência quântica interna das células solares.

Esse trabalho está baseado em patente solicitada junto ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012) que tem como diferencial a deposição do dopante boro por *spin-on* e difusão do dopante em forno de quartzo convencional.

Atualmente, na indústria de células solares utiliza-se o filme de nitreto de silício depositado por PECVD para formar o filme AR e a passivação no emissor de fósforo frontal. A inovação deste trabalho de mestrado é avaliar a passivação deste filme na face posterior de células solares com emissor seletivo de boro e alumínio.

2. CÉLULAS SOLARES

2.1. Evolução da Célula Solar de Silício

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 pelo físico francês Edmund Becquerel, quando observou uma diferença de potencial entre dois eletrodos em uma célula eletroquímica sob iluminação. No entanto, somente em 1883 que C. E. Fritz percebeu o potencial de uma célula fotovoltaica como um meio para a conversão de irradiação solar em energia elétrica. Apesar dos processos ao longo de 60 anos com a descoberta de uma gama de materiais, a eficiência desses dispositivos permaneceu menor que 1% até a rápida evolução da tecnologia do silício em 1950 (WENHAM; GREEN, 1996).

Em 1953, os laboratórios Bell fabricaram as primeiras células solares de silício cristalino, alcançando eficiências de 4,5% e, em 1954, a eficiência das células solares chegou a 6%. Por volta de 1961, foi desenvolvida uma célula de 14,5% de eficiência, a qual foi fabricada a partir do substrato dopado com fósforo (NELSON, 2003; GREEN, 2009).

Em 1956 iniciou-se a produção industrial de células fotovoltaicas seguindo o desenvolvimento da microeletrônica. Houve então, um avanço significativo na tecnologia fotovoltaica, aprimorando o processo de fabricação, a eficiência das células e a redução de preço, permitindo assim que sistemas fotovoltaicos pudessem ser utilizados em instalações residenciais e comerciais (FERREIRA; SILVA, 2010).

Atualmente, o silício é o material mais utilizado na fabricação de células solares, não somente pelo fato de ser o material mais abundante e praticamente inesgotável na Terra, mas pela larga experiência alcançada pela indústria de

microeletrônica e fotovoltaica, por seu baixo índice de contaminação e por sua alta durabilidade. As células solares de silício cristalino detêm de 85% a 95% do mercado (REN 21's, 2015).

Existem três tipos de células solares de silício: as constituídas de material monocristalino, multicristalino ou de silício amorfo. As células solares de silício monocristalino são produzidas a partir de lingotes de silício de cristal único e cortadas em forma de lâminas finas. Sua eficiência na conversão da energia solar em energia elétrica é da ordem de 18% na indústria e são as segundas mais comercializadas, detendo aproximadamente 30% do mercado mundial (GARRETT, 2011; CHANDER *et al.*, 2015).

As células processadas em lâminas de silício multicristalino são produzidas a partir de blocos de silício obtidos pela fusão de silício purificado e resfriamento lento para solidificação. Neste processo, os átomos não se organizam em um único cristal, formando assim uma estrutura multicristalina com grãos de diferentes orientações cristalinas. O custo de produção destas células é um pouco menor que o custo de produção das células de silício monocristalino porque a energia necessária para produzi-las é menor. Estas células solares detêm aproximadamente 60% do mercado. Em 2014, as indústrias de células solares de silício multicristalino com campo retrodifusor de alumínio obtiveram eficiências maiores que 18%, e até 20,8% de eficiência para células solares multicristalinas com emissor e face posterior passivada (PERC - *passivated emitter and rear contacts*) (GARRETT, 2011; SCHINDLER *et al.*, 2015).

O silício amorfo apresenta um alto grau de desordem na estrutura dos átomos, e as células solares são produzidas por meio da deposição de camadas muito finas de silício sobre superfícies de vidro, metal ou outro substrato. Sua eficiência na conversão da energia solar em energia elétrica varia entre 5% e 7%. Sua utilização para uso em células solares tem mostrado vantagens no processo de fabricação e no baixo custo. Porém apresenta duas desvantagens: 1) baixa eficiência de conversão comparada às células de silício mono e multicristalino e 2) são afetadas por um processo de degradação a curto prazo, relacionado

principalmente com a estabilidade do material, reduzindo assim a eficiência ao longo da vida útil (NIEDZIALKOSKI, 2013).

2.2. O Silício Cristalino

Os principais métodos de obtenção de lâminas de em silício monocristalino são:

- Método Czochralsky (Cz)
- Método da fusão zonal flutuante (FZ)

O método Czochralsky é mais barato que o método de fusão zonal flutuante e forma lingotes, conforme esquematizado na Figura 2.1. Em um forno, silício policristalino é fundido num cadinho e um pequeno cristal de silício monocristalino com a orientação desejada, normalmente (100), é introduzido girando lentamente em uma haste. Ao entrar em contato com o silício fundido, solidifica-se na estrutura cristalina da semente. A haste sobe lentamente formando um único cristal cilíndrico de silício, denominado de lingote. A espessura do lingote vai depender do controle da temperatura e a velocidade da haste (SWART, 2003).



Figura 2.1. Esquema do forno para obtenção de silício monocristalino pelo método Czochralsky.
 (Adaptado de Jones, 2011).

Já o método FZ ilustrado na Figura 2.2 é realizado a partir de um cilindro vertical de silício policristalino suspenso em seus extremos por dois suportes. Ao redor dessa coluna, circula uma bobina de radiofrequência que produz a fusão do silício na seção da bobina. O procedimento inicia na extremidade inferior onde existe uma semente de silício monocristalino. Ao subir lentamente a bobina de radio frequência, a região fundida move-se para o topo. A zona fundida, que está flutuando entre duas regiões sólidas, se cristaliza com a estrutura cristalina da semente.

Lingotes de silício obtidos por este método tem menos impurezas que lingotes obtidos com o método Cz. Entretanto, as propriedades elétricas da célula solar podem ser limitadas por defeitos, que são criados durante o processamento da célula solar ou na formação do lingote de silício (LEO, 2012; DUCHAMP *et al.*, 2013).

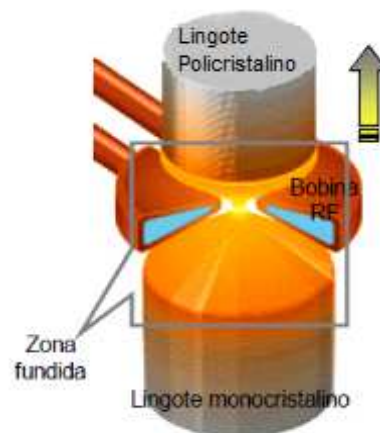


Figura 2.2. Representação esquemática da obtenção de um lingote de silício monocristalino pelo método da fusão zonal flutuante (ALCANTARA, 2008).

2.3. Funcionamento da Célula Solar

A célula solar geralmente é fabricada em silício cristalino, que se caracteriza por possuir uma banda de valência totalmente preenchida por elétrons e uma banda de condução sem elétrons na temperatura absoluta de 0 K. Uma característica importante dos semicondutores é o aumento da condutividade com a temperatura

que permite que alguns elétrons possam ser excitados termicamente para a banda de condução deixando na banda de valência lacunas, que se comportam como cargas positivas (GREEN, 1992).

Quando o silício é dopado com algum elemento que possui mais elétrons que o silício na sua banda de valência, tal como fósforo (P), arsênio (As), antimônio (Sb), chamados de impurezas doadoras de elétrons, ou dopantes tipo n, ou impurezas tipo n, elétrons ficam livres para se movimentar na lâmina de silício. Já um dopante do tipo p como: boro (B), alumínio (Al), gálio (Ga), índio (In), possuem menos elétrons na camada de valência que o silício, conforme ilustrado na Figura 2.3.

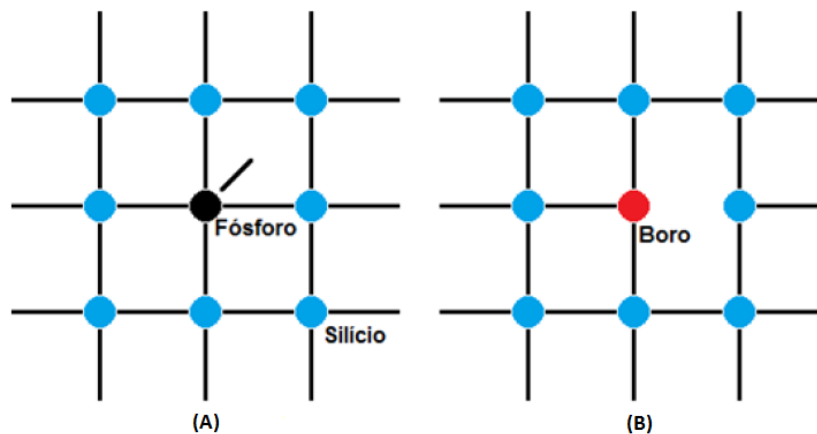


Figura 2.3. Representação esquemática do: (A) silício tipo n com excesso de elétrons e (B) silício tipo p com excesso de lacunas. (Adaptado de MELLO; BIASI, 1975).

Cada excitação térmica que promove um elétron para a banda de condução forma um par elétron-lacuna. Se os portadores de carga recombinam, então, o par elétron-lacuna gerado é perdido e nenhuma energia elétrica pode ser produzida. Em uma célula solar, o campo elétrico interno formado pela junção pn é responsável pela separação dos portadores de carga minoritários. Para formar a junção pn é necessário introduzir na lâmina de silício pequenas quantidades de material dopante (tipo p ou tipo n) que mudam as propriedades elétricas do material.

O tempo de vida (τ) dos portadores de carga minoritários é o tempo médio que esses portadores podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna e está diretamente relacionado com a eficiência da

célula solar. Quanto maior o tempo de vida, maior será o tempo em que os portadores de carga minoritários estarão em movimento, e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade de serem coletados pela junção pn (GREEN, 1992).

2.4. Estrutura da Célula Solar e Processo Típico

A Figura 2.4 ilustra a estrutura n^+pp^+ que representa a célula solar de silício típica produzida pela indústria. É formada por um emissor frontal de fósforo, região n^+ , e um campo retrodifusor posterior de alumínio, região p^+ . Ambas as regiões altamente dopadas são homogêneas. Na indústria, o emissor frontal de fósforo é passivado com nitreto de silício, que forma uma camada antirreflexo (AR).

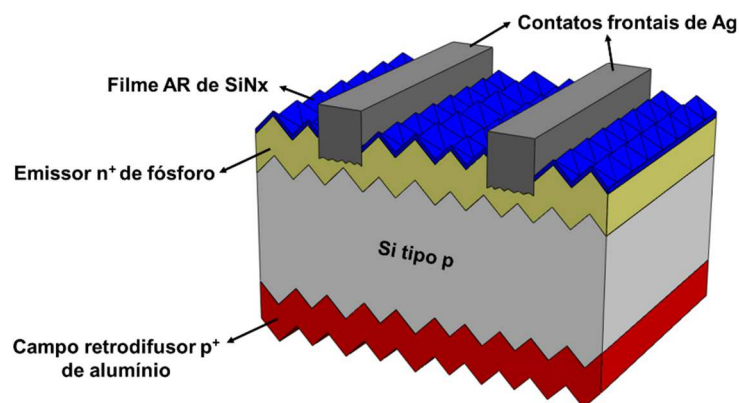


Figura 2.4. Estrutura n^+pp^+ de uma célula solar típica produzida pela indústria.

Geralmente, a passivação é realizada com o nitreto de silício, depositado por PECVD em baixa temperatura ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$) que resulta em baixa velocidade de recombinação em superfície em ambos tipos de células solares, tipo p e tipo n, bem como em baixa absorção em comprimentos de onda curta. A passivação com nitreto de silício para o emissor n^+ fornece cargas positivas na interface, causando uma passivação de efeito de campo. Foi alcançada baixa velocidade de recombinação, de superfície de $1,6\text{ cm/s}$, em células solares tipo p com passivação por SiNx depositado a $290\text{ }^\circ\text{C}$ (ABERLE, 2001; RAHMAN *et al.*, 2013).

O campo retrodifusor tem por objetivo diminuir a recombinação dos portadores de carga minoritários. Este efeito é obtido por meio da difusão de boro ou deposição de pasta de alumínio em lâminas de silício tipo p. Desse modo, há a formação de um campo elétrico que repele os portadores de carga minoritários que se aproximam da superfície posterior, impedindo que se recombinem (YANG, *et al.*, 2011; ZANESCO *et al.*, 2012). Geralmente, o BSF é formado pela deposição de pasta de alumínio por serigrafia e a difusão de alumínio ocorre durante o processo de queima das pastas metálicas em forno de esteira.

As pastas metálicas depositadas na face frontal e posterior são processadas termicamente em forno de esteira, ocorrendo simultaneamente a difusão do alumínio e a queima das pastas de prata (Ag) e prata/alumínio (Ag/Al) para estabelecer o contato metal-semicondutor. Com esse processo, foram obtidas células solares que atingiram eficiências de 15% a 17% em silício monocristalino e com um processo pré-industrial foi obtida eficiência de $(15,0 \pm 0,1)\%$ (GOODRICH *et al.*, 2013; ZANESCO *et al.*, 2014).

Geralmente, quanto maior for a espessura da camada da pasta de alumínio melhor será a eficiência das células solares porque produz um BSF mais profundo. Contudo, provoca o abaulamento das células solares, conforme ilustrado na Figura 2.5. Esse abaulamento é provocado devido a tensões na lâmina associadas aos diferentes coeficientes de dilatação do alumínio e do silício durante a rampa de resfriamento, após o processo de queima em forno de esteira (GU *et al.*, 2011; HILALI *et al.*, 2007).

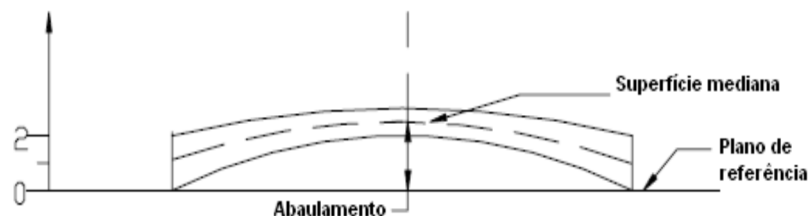


Figura 2.5. Representação esquemática do abaulamento sofrido pela deposição de pasta de alumínio em células solares de silício. (Adaptado de THICKNESS, 2009-2012).

2.5. Emissor e Campo Retrodifusor Seletivo

A redução do custo de produção depende do desenvolvimento de células solares de primeira geração. Considerando a tendência para estes dispositivos de silício, uma alternativa é o uso de emissores seletivos.

O conceito de emissor seletivo consiste na formação de regiões altamente dopadas e profundas sob a área metalizada e regiões pouco dopadas e rasas na área iluminada do dispositivo. As indústrias atuais de células solares de silício monocristalino produzido pelo método Czochralsky (Si-Cz) estão baseadas na tecnologia de serigrafia para a formação do BSF e no emissor homogêneo, com um potencial de eficiência de cerca de 18,4%. Limitações na parte posterior da célula solar pela cobertura total com alumínio pode ser evitada pela formação do campo retrodifusor seletivo, que permite uma dissociação e otimização separada das áreas metalizadas e não metalizadas (RAHMAN, 2012).

A Figura 2.6 ilustra a estrutura típica de uma célula solar industrial com a implementação de emissor seletivo.

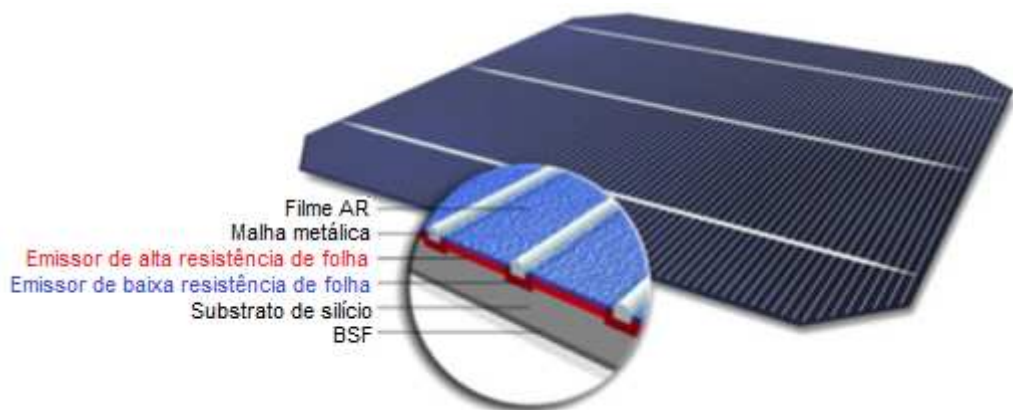


Figura 2.6. Estrutura típica de uma célula solar com emissor seletivo. (Adaptado de CENTRO THERM PHOTOVOLTAICS, 1997-2016).

A estrutura do emissor seletivo oferece vantagens tanto para as regiões altamente dopadas sob as trilhas da malha metálica, quanto para as regiões pouco dopadas entre as trilhas metálicas. Células solares com emissor seletivo podem ter

valores de resistência de folha elevada, da ordem de $200 \Omega/\square$, entre os contatos, enquanto que a resistência de folha sob os contatos pode ser da ordem de $50 - 60 \Omega/\square$, para garantir um excelente contato ôhmico. O emissor seletivo pode proporcionar uma melhora na eficiência da célula solar, de 0,3% a 2% (absoluto), dependendo da estrutura da célula solar e do processo de fabricação. Portanto, a eficiência das células solares de silício é aumentada pela formação do emissor seletivo (MOON *et al.*, 2009; RAHMAN, 2012).

Estudos de células solares bifaciais com BSF seletivo formado por radiação laser resultaram na eficiência de 15,9%. Antes da difusão com radiação laser, a face posterior das células solares foi submetida à uma difusão de boro em forno convencional. A etapa adicional no processo para formação do BSF seletivo, juntamente com a otimização da difusão, aumentou a eficiência das células solares em aproximadamente 1,0% (absoluto) em comparação com células solares bifaciais processadas em forno convencional para difusão de dopantes (DURAN *et al.*, 2009).

Células solares de alta eficiência foram produzidas com campo retrodifusor e contato formado em pontos por radiação laser (LFC – *laser fired contact*). Com esta técnica pode-se aumentar a eficiência, devido a passivação na face posterior e evitar o problema do abaulamento provocado pela pasta de alumínio que forma o BSF homogêneo em toda superfície. Em trabalhos recentes, dispositivos desenvolvidos em substratos de Si-Cz, com passivação na face posterior formada por uma camada composta de 10 nm de Al_2O_3 e de 120 nm de SiN_x , atingiram a eficiência de 20,7%. A malha metálica frontal foi formada pela deposição de Ni/Cu/Ag (CORNAGLIOTTI *et al.*, 2015).

No que diz respeito às células solares bifaciais com BSF dopado localmente com pasta de Al, com a análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, foi evidenciado que a difusão de fósforo produz *gettering*. Porém o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, obtido a partir de medições LBIC (*light beam induced current*), foi menor que a espessura das células solares e a bifacialidade (fator de simetria entre a corrente elétrica de curto-circuito frontal e posterior) foi baixa. Portanto, a estrutura não é adequada para dispositivos bifaciais. Com a finalidade de formar um campo retrodifusor seletivo na região p^+ foi

acrescentado ao processo de fabricação a difusão de boro e foi formado um BSF seletivo de boro e alumínio. Em lâminas finas, com espessura da ordem de 150 μm , a eficiência alcançada foi de 13,7% na face com o emissor e de 8,9% na face com o BSF seletivo, sem passivação e sem filme antirreflexo (MOEHLECKE *et al.*, 2014).

2.6. Filmes Antirreflexo e de Passivação

Dentre os filmes depositados sobre a face frontal de células solares para formar o filme antirreflexo pode-se citar o dióxido de silício (SiO_2), o dióxido de titânio (TiO_2) e o nitreto de silício (Si_3N_4). A formação de uma camada de SiO_2 pela oxidação térmica seca ou oxidação térmica úmida é um método de passivação eficaz e, o mais comum utilizado em laboratório (RICHARDS, 2004; MARKVART *et al.*, 2005).

Filmes de SiO_2 passivam a superfície da célula solar, são estáveis às altas temperaturas e podem atuar como barreira de difusão de fósforo. As ligações na superfície do cristal estão incompletas devido ao corte pela serra ou ataque químico resultando em alta taxa de recombinação. O SiO_2 crescido completa as ligações interrompidas na superfície reduzindo a densidade de defeitos. Dentre as desvantagens, o SiO_2 possui um baixo índice de refração ($n = 1,46$) (DAO *et al.*, 2010).

Filmes de TiO_2 são utilizados para diminuir a refletância da célula solar. Além disso, uma característica muito importante é a resistência química do TiO_2 , que depende diretamente da fase de sua estrutura cristalina. Os filmes depositados nas temperaturas abaixo de 350 $^\circ\text{C}$ são principalmente amorfos, mas acima desta temperatura, possuem uma fase meta-estável (anatase), obtendo-se filmes policristalinos e à temperaturas acima de 800 $^\circ\text{C}$ apresentam uma fase cristalina estável (rutila) (RICHARDS, 2002; PÉREZ-SÁNCHEZ, *et al.*, 2005).

O óxido de titânio pode não fornecer uma passivação superficial eficiente, mas é usado para formar o revestimento antirreflexo porque apresenta baixa absorção em comprimentos de onda curtos e tem um alto índice de refração. Este material é mais apropriado para passivar as superfícies dopada com boro, mas a

técnica utilizada para depositar a camada influencia a passivação. Uma camada de TiO_2 realizada por deposição química em fase vapor a pressão atmosférica (APCVD – *atmospheric pressure chemical vapour deposition*) resulta em uma velocidade de recombinação em superfície inferior a 30 cm/s, quando a resistência de folha é de em torno de $200 \Omega/\square$ no emissor de boro. Por outro lado, filmes de óxido de titânio depositados por camada atômica em lâminas de silício FZ, resultaram em velocidades de recombinação em superfície de 2,8 cm/s e 8,3 cm/s para substratos tipo n e tipo p, respectivamente (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015; THOMSON; MCINTOSH, 2012; LIAO *et al.*, 2014).

A passivação de células solares por óxido de alumínio (Al_2O_3) tem vantagens sobre o filme de SiNx quando usada para a região p^+ , porque o Al_2O_3 apresenta uma alta densidade de cargas fixas negativas. A velocidade de recombinação em superfície de 90 cm/s foi obtida com uma camada dielétrica de Al_2O_3 e este valor foi semelhante ao filme de SiO_2 crescido termicamente (PAWLIK *et al.*, 2014; SAYNOVA *et al.*, 2013; SCHMIDT *et al.*, 2008).

O nitreto de silício (Si_3N_4) é o material mais usado atualmente pelas indústrias de células solares para passivação e filme antirreflexo, porque possui características favoráveis para melhorar a eficiência das mesmas. Possui índice de refração adequado para filmes AR, proporciona boa passivação e é uma excelente barreira para difusão de dopantes. Além disso, pode-se obter uma alta taxa de deposição e uma boa homogeneidade do filme, tornando essa técnica uma boa alternativa para obtenção de filmes AR (PREU *et al.*, 2000).

Amostras de filmes com nitreto de silício hidrogenado (SiNx:H), de maior densidade de ligações Si-H, são adequados para a passivação de superfície em lâminas de silício do tipo n e pode-se obter uma excelente passivação de superfície com uma maior fixação de cargas elétricas positivas (RICHARDS, 2004; ABERLE, 2000).

No entanto, os filmes de nitreto de silício apresentam alguns inconvenientes tais como: o uso de silano (gás pirofórico) na técnica PECVD, necessidade de processos em alto vácuo e não proporciona boa passivação de superfícies

altamente dopadas com boro, necessitando-se do crescimento de uma camada de SiO₂ para proporcionar a passivação (THOMSON; MCINTOSH, 2012).

Os filmes de nitreto de silício amorfo hidrogenado (a-SiN_x:H) são amplamente usados na fabricação de células solares e dependendo das condições do processo de deposição tais como temperatura do substrato, tempo de deposição e composição da mistura de gases silano (SiH₄) e amônia (NH₃) pode atuar como filme antirreflexo e/ou filme passivador de superfícies (BLECH *et al.*, 2009).

Filmes de nitreto de silício depositados por PECVD frequentemente são produzidos com alta concentração de hidrogênio, resultando em alta densidade de *pinhole* devido a polimerização do plasma. O hidrogênio indesejado em um filme de nitreto de silício pode degradar o dispositivo se o hidrogênio migrar para a interface entre o nitreto de silício e o silício (substrato). O hidrogênio pode também ocasionar diminuição da densidade do filme, maior porosidade e menor estabilidade térmica. (Di FRANCO *et al.*, 2008).

Conforme Hauser *et al.* (2003) a incorporação de hidrogênio na camada de nitreto de silício forma o complexo H-Si que forma microfissuras e pressão de gás H₂ dentro das microfissuras. Esse fato pode resultar em bolhas ou até mesmo descamação do filme de nitreto de silício como se pode ver na Figura 2.7. Essas microfissuras aparecem em imagens no microscópio óptico e eletrônico com tamanho variando de 2-20 μm.

Para aumentar os efeitos de passivação de filmes de nitreto de silício depositados por PECVD, realiza-se uma etapa anterior a deposição do filme, chamada de pré-plasma, que consiste em passar gases como NH₃, Ar, N₂, O₂ e H₂ na câmara de deposição, onde as lâminas estão posicionadas para a deposição do filme fino por PECVD (Do KIM *et al.*, 2011).

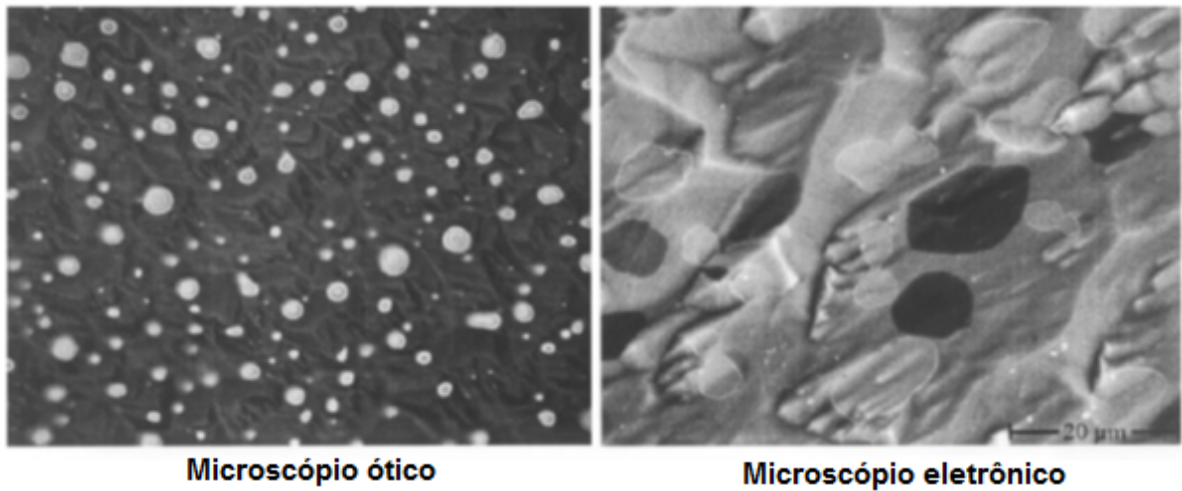


Figura 2.7. Imagem do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de uma lâmina de silício com emissor e filme de nitreto de silício depositado por PECVD que mostra o efeito das bolhas.

Bose *et al.* (2001) observaram que a etapa de pré-plasma com NH_3 resultou em uma redução pequena na densidade de carga no isolante e uma grande redução no mínimo da densidade de estados na interface resultando em uma melhoria na qualidade da interface nitreto de silício e silício.

3. METODOLOGIA

3.1. Processo de Fabricação

Neste trabalho, foram utilizadas lâminas de silício crescidas pela técnica Czochralski tipo p, grau solar, orientação dos planos $\langle 100 \rangle$, espessura de (200 ± 30) μm , diâmetro de $(100 \pm 0,5)$ mm e resistividade de base variando de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. As células solares processadas foram pseudoquadradas com área de 61,58 cm^2 .

As células solares desenvolvidas possuem estrutura n^+pp^+ , com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio, conforme ilustrado na Figura 3.1. O boro foi depositado a partir de solução líquida de PBF20 e o alumínio foi depositado pelo método de serigrafia.

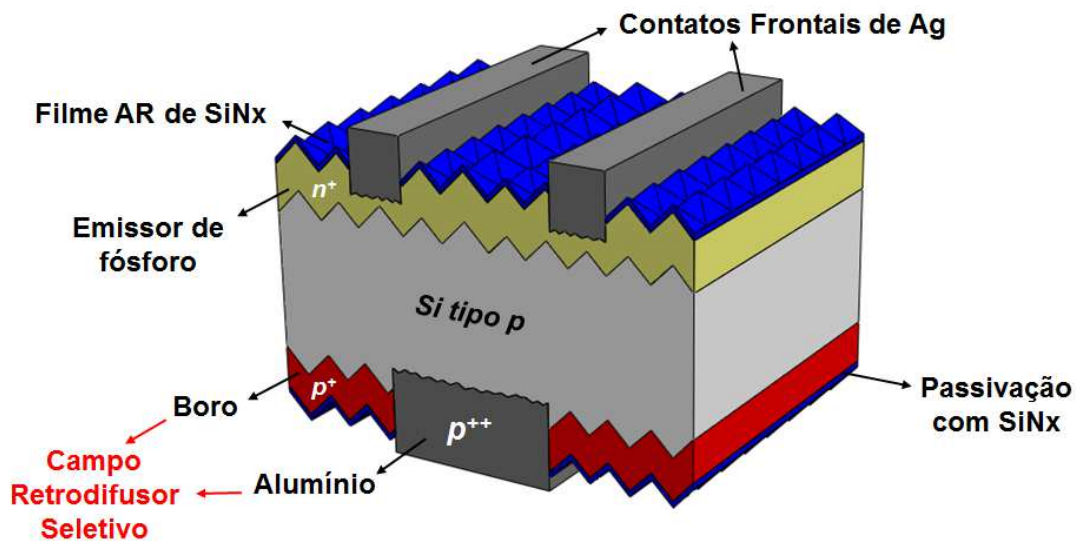


Figura 3.1. Estrutura da célula solar n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo desenvolvida nesse trabalho.

A Figura 3.2 ilustra as etapas de processamento para obtenção dessas células solares. O processo de difusão dos dopantes está baseado na solicitação de patente junto ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012). O processo iniciou com a texturação das superfícies para formar micropirâmides. Em seguida passou por etapa de limpeza química RCA com o objetivo de preparar a superfície posterior para a deposição de boro a partir do líquido dopante PBF20 e difusão e oxidação do dopante em forno com tubo de quartzo. Em sequência foi realizada outra etapa de limpeza para preparar a superfície frontal da lâmina para difusão de fósforo e novamente mais uma etapa de limpeza para remoção de óxidos e silicatos formados durante os processos de difusão.

A próxima etapa realizada foi o diferencial desse trabalho, na qual foi depositada um filme fino de nitreto de silício na face frontal, com o objetivo de formar a camada de passivação e antirreflexo e outra camada de nitreto de silício foi depositada na face posterior da lâmina com a finalidade de passivar a superfície posterior. A deposição do filme fino de nitreto de silício em ambas as faces foi realizado por PECVD na Universidade Politécnica de Madri. Após a deposição do filme de SiNx foi realizada a metalização das lâminas pelo processo de serigrafia e a queima das pastas metálicas com o objetivo de formar os contatos metálicos entre as malhas metálicas e o substrato de silício.

O processo termina isolando as bordas das células solares com o propósito de isolar o emissor frontal do contato posterior. Todo processo de fabricação das células solares foi otimizado experimentalmente em trabalhos anteriores (ZANESCO; MOEHLECKE, 2016; CRESTANI, 2016). Então, foi realizada a caracterização do filme fino depositado em amostras específicas, bem como foram medidos os parâmetros elétricos das células solares fabricadas.

As amostras e as células solares foram igualmente processadas até a etapa pós difusão de fósforo e limpeza química, onde cada lâmina de silício foi dividida em 4 partes iguais e, em cada amostra formada por um quarto da lâmina de Si, foram depositados os filmes de nitreto de silício em ambas as faces das amostras e das células solares com diferentes razões de gases silano e amônia e diferentes tempos

de deposição. Portanto, foram produzidas amostras em lâminas de Si texturadas dos filmes finos AR e células solares. Após a deposição do filme, as amostras foram caracterizadas e posteriormente queimadas em forno de esteira a fim de submetê-las ao mesmo processo de queima das pastas metálicas das células solares e novamente foram caracterizadas.

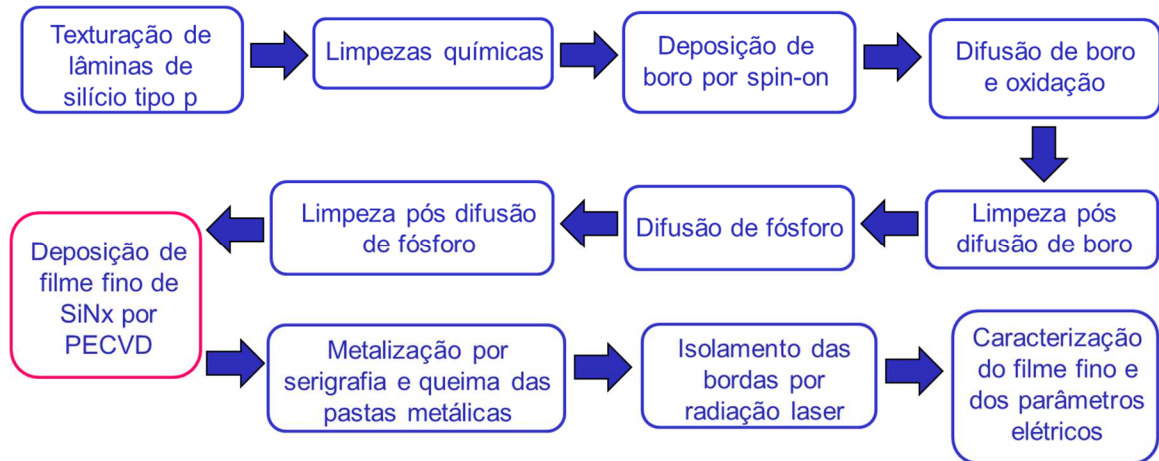


Figura 3.2. Esquema do processo de produção de células solares com estrutura n⁺pp⁺ e BSF seletivo desenvolvidas nesse trabalho.

Foram depositados filmes finos de SiN_x por PECVD, com o objetivo de passivar ambas as superfícies das células solares. Variou-se a relação entre a vazão de silano e amônia (R_{sa}). Os filmes foram depositados com $R_{sa} = 0,875$, $R_{sa} = 1,5$ e $R_{sa} = 2,0$. Dessa forma, variou-se a espessura do filme e, para cada valor de R_{sa} , ajustou-se o tempo de deposição de 60 a 100 segundos, para obter um filme antirreflexo adequado.

A concentração máxima de alumínio na região do BSF é efetivamente limitada pela sua solubilidade no silício e o campo retrodifusor de alumínio forma-se a uma temperatura de queima acima de 800 °C. Como alternativa à baixa solubilidade do alumínio no silício, é possível difundir boro na lâmina de silício para criar um BSF dopado com boro (B-BSF). O B-BSF deve ter um desempenho superior em comparação com Al-BSF, devido à sua maior solubilidade no silício. Assim, é necessário desenvolver uma nova técnica para formar o BSF para que a indústria fotovoltaica possa utilizar para a fabricação de células solares (GU *et al.*, 2012).

O BSF seletivo possibilita a passivação na face posterior, além da face frontal. A difusão de boro forma a região dopada entre as trilhas metálicas e a pasta de alumínio forma a região altamente dopada sob as trilhas metálicas. A difusão de boro foi realizada em forno com tubo de quartzo, após a deposição do líquido com o dopante por spin-on, e a difusão de alumínio foi implementada em forno de esteira.

A comparação e análise dos resultados das células solares passivadas nas duas faces com filme fino de SiNx foi um dos objetivos desse trabalho. As amostras foram caracterizadas pela medição da refletância, refletância média ponderada, espessura do filme, tempo de vida efetivo e bidimensional dos portadores de carga minoritários. As células solares foram analisadas por meio dos parâmetros elétricos, do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e da eficiência quântica interna e externa.

3.2. Etapas do Processo de Fabricação

3.2.1 Texturação

O processo de fabricação de células solares com BSF seletivo de boro e alumínio inicia com o processo de texturação. Destaca-se que para obtenção de uma célula solar de alta eficiência é necessário fazer o controle da refletância da célula. A texturação da superfície de silício tem sido utilizada para diminuir a refletância da lâmina de silício de 33% para 11% (GREEN, 1992).

As lâminas de silício monocristalino foram submetidas a um ataque anisotrópico, cuja velocidade de ataque é maior nos planos {100}, expondo os planos com orientação {111}. Este é um ataque químico exotérmico em solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio na temperatura de 80 a 90°C que deve ser controlada. Esse ataque químico tem como objetivo eliminar alguns micrômetros da superfície do material, danificado pelo processo de corte das lâminas e, também formar na superfície da lâmina, micropirâmides de base quadrada de altura em torno de 5 a 7 μm , com ângulos de 70,4° definidos pelas orientações dos planos do cristal {111}, como ilustra a Figura 3.3 (CENCI, 2012; GONÇALVES, 2013).

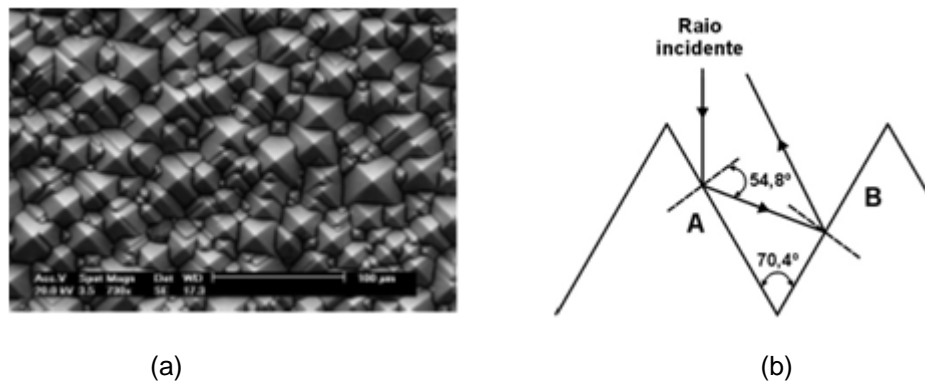


Figura 3.3. (a) Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura e (b) esquema da reflexão de um raio solar normal em uma superfície de silício texturada.

3.2.2 Limpeza Química

A superfície do silício é a região do dispositivo que entra em contato com as mais distintas fontes contaminantes, como ferramentas de corte das lâminas, processos químicos e térmicos, ferramentas de transporte, dentre outras. Sua contaminação pode causar problemas nos dispositivos que serão fabricados. Um reflexo direto do excesso de contaminantes em lâminas é uma redução do tempo de vida dos portadores de carga minoritários (OHMI *et al.*, 1992).

O objetivo de uma limpeza química é remover impurezas sem danificar ou modificar demasiadamente a superfície. Foi utilizada uma solução de ácido fluorídrico diluído ultra puro e uma solução RCA-2, composta de água deionizada, ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), na proporção de 5:1:1.

3.2.3 Difusão de Boro, Fósforo e Oxidação

O processo de difusão ocorre quando impurezas atômicas adquirem mobilidade suficiente para penetrar dentro da estrutura cristalina do sólido. Esta mobilidade pode ser obtida pela elevação da temperatura do material. Normalmente, utilizam-se fornos térmicos para realizar os processos de difusão de dopantes em semicondutores (SWART, 2003).

O fósforo, o alumínio e o boro são respectivamente os elementos dopantes mais utilizados na indústria de células solares de silício. A difusão desses elementos

é necessária para formar a estrutura n^+pp^+ estudada neste trabalho. As fontes de dopantes que foram usadas nesse trabalho são o *Polyboron* PBF20 para a difusão de boro e oxicloreto de fósforo ($POCl_3$) para a difusão de fósforo. O campo retrodifusor seletivo foi formado pela deposição de pasta de alumínio nas trilhas metálicas sobre a região posterior previamente dopada com boro.

A deposição do PBF20 foi realizada por *spin-on* na face posterior da lâmina de silício para formar a região p^+ entre as trilhas metálicas. Consiste em verter o líquido com boro no centro da superfície da lâmina, rotacioná-la a 1000 rpm por 30 s para espalhar o dopante, criando um filme fino do fluido na superfície. Após a deposição foi realizada a secagem em uma estufa térmica a uma temperatura de 200 °C por 20 minutos para evaporação do solvente.

Na Figura 3.4 pode-se observar um esquema do processo de deposição do líquido com o dopante PBF20 por *spin-on*, cujo equipamento é denominado spinner.

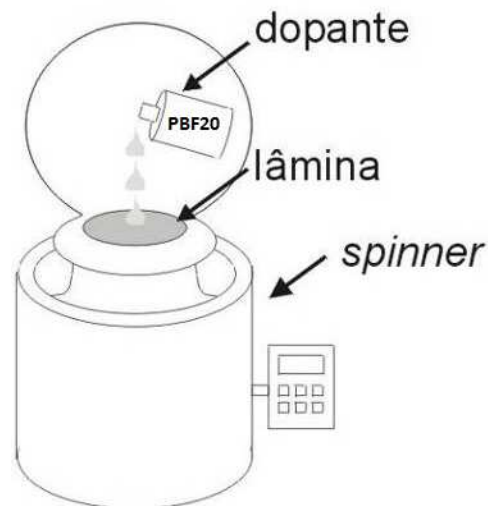


Figura 3.4. Esquema do processo de deposição do líquido com boro PBF20 por *spin-on*.

A espessura final do filme e outras propriedades dependem de algumas informações do dopante a ser depositado, como a viscosidade do dopante e os parâmetros escolhidos para o processo de rotação (aceleração, velocidade final de rotação, entre outros) (BRUSCHI *et al.*, 2011).

Após a secagem do dopante líquido, a difusão de boro e oxidação foram realizadas em um forno convencional com tubo de quartzo a temperatura de 970 °C (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012; MOEHLECKE; ZANESCO, 2015). O forno utilizado é mostrado na Figura 3.5.

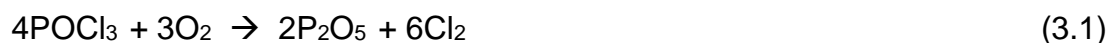


Figura 3.5. Forno convencional para difusão de boro e fósforo e oxidação.

Após o processo de difusão de boro e oxidação em forno de quartzo, as lâminas foram submetidas à limpeza do silicato de boro, que consiste em um ataque em HF e limpeza RCA-2.

Para formação da região n⁺ foi realizada a difusão de fósforo para formar a junção pn em um forno convencional com tubo de quartzo. Neste forno circulam gases como nitrogênio, oxigênio e há um recipiente com uma solução líquida de POCl₃, conforme mostra a Figura 3.6.

As moléculas de POCl₃ são conduzidas pelo gás portador (N₂) para a câmara de processamento, onde reagem com o oxigênio (O₂) formando o composto pentóxido de fósforo (P₂O₅), que em contato com o silício e sob temperaturas adequadas proporciona a difusão do fósforo no volume do substrato, conforme as reações químicas 3.1 e 3.2 (BENTZEN, 2006):



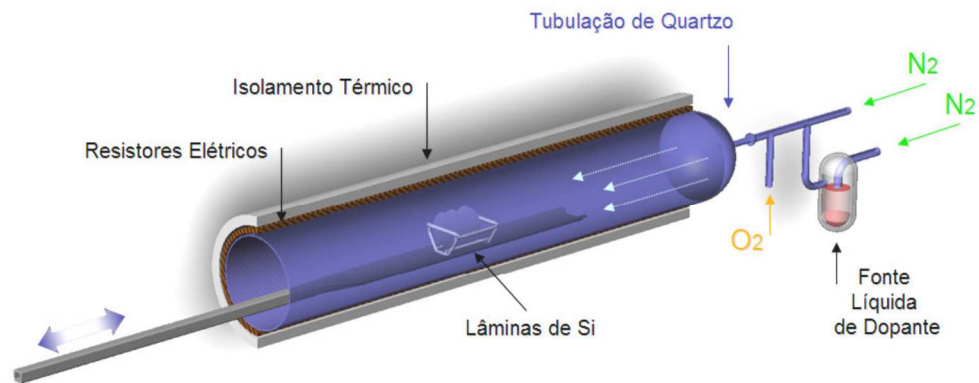


Figura 3.6. Esquema da câmara de processamento e componentes do forno (Garcia, 2009).

A difusão de fósforo ocorreu na temperatura de 845 °C (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012; MOEHLECKE; ZANESCO, 2015). Após a etapa de difusão de fósforo as lâminas passaram pela limpeza do silicato de fósforo por ataque em ácido fluorídrico e limpeza RCA-2.

3.2.4 Passivação da Superfície com Nitreto de Silício

A principal vantagem de se acrescentar um plasma ao processo de deposição química em fase vapor (*chemical vapor deposition* – CVD) é a possibilidade de criar espécies quimicamente ativas, independentemente da temperatura. Isto permite depositar filmes finos a temperaturas bastante baixas e utilizar substratos sensíveis a altas temperaturas e/ou incompatíveis com as técnicas convencionais de CVD (FREUND; SURESH, 2003).

A técnica de PECVD consiste na ionização de gases por meio de uma descarga elétrica aplicada entre dois eletrodos localizados no interior da câmara de vácuo. A técnica PECVD utiliza a energia elétrica para criar uma descarga gasosa (plasma) e, deste modo, a energia é transferida para uma mistura de gases. O plasma é obtido por aplicação de corrente elétrica alternada entre dois eletrodos em rádio frequência, gerando descargas elétricas. A ionização dos gases gera luminescência que é obtida por processos envolvendo colisões não-elásticas de elétrons com espécies gasosas presentes no reator, pois os elétrons adquirem energia devido ao campo elétrico. Os gases ionizados são reativos e podem se

combinar no próprio plasma ou no substrato durante o processo de deposição. Uma vez que a formação das espécies reativas e energéticas na fase gasosa ocorre por colisões, o substrato pode ser mantido a uma temperatura baixa (LONGEWAY, 1984; PEREZ E LEONG, [2009]).

Para se ter uma passivação eficiente com filmes finos de SiNx, é necessário determinar os parâmetros de deposição específicos para o sistema. As propriedades ópticas tais como espessura do filme antirreflexo e índice de refração, são ajustadas, a partir da temperatura e do tempo de processo e da vazão dos gases. A otimização das propriedades elétricas é realizada medindo-se o tempo de vida dos portadores minoritários ou a velocidade de recombinação em superfície nas lâminas de silício com o filme (EL AMRANI *et al.*, 2015).

A técnica de PECVD apresenta vantagens em relação a outras técnicas de deposição CVD como por exemplo: deposição de filmes finos com boas propriedades dielétricas, baixo estresse mecânico, evitando que os filmes se deformem e excelente uniformidade na cobertura e na espessura do filme (PEREZ E LEONG, [2009]).

O filme de SiNx foi depositado em ambas as faces da lâmina de silício (amostras e células solares) por PECVD no Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madrid (UPM). O equipamento utilizado, ilustrado na Figura 3.7, foi fabricado pela empresa Roth & Rau, modelo AK400. Variou-se a razão entre as vazões dos gases SiH₄ e NH₃ de 0,85 a 2,0 e o tempo de deposição entre 60 e 100 segundos e a temperatura foi mantida a 400 °C.

As células solares foram analisadas por meio dos parâmetros elétricos, do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e da eficiência quântica interna e externa. Já as amostras foram caracterizadas por meio da medição da refletância, da refletância média ponderada, da espessura do filme, do tempo de vida efetivo e, da distribuição bidimensional dos portadores de carga minoritários. A seguir, as amostras passaram por um processo de queima no forno de esteira à 870 °C com uma velocidade de 300 cm/min e foram novamente

caracterizadas. A finalidade foi submetê-las ao mesmo processo de queima das pastas metálicas das células solares.



Figura 3.7. Equipamento PECVD utilizado para deposição do filme de SiNx na UPM.

3.2.5 Deposição de Pastas por Serigrafia e Queima em Forno de Esteira

O campo retrodifusor seletivo na região sob as trilhas metálicas foi implementado pela deposição de pasta de Al pelo método de serigrafia. Consiste em depositar uma malha metálica de pasta de Ag/Al na região p^+ com difusão de boro. Usou-se uma tela de serigrafia com a malha metálica a ser reproduzida na célula. A Figura 3.8 (a) ilustra a malha metálica posterior que forma a região do campo retrodifusor seletivo p^{++} . Utilizou-se a pasta PV3N1 da Dupont.



Figura 3.8. (a) Malha metálica na face posterior que forma o campo retrodifusor seletivo e (b) malha metálica frontal.

No lado frontal das células solares foi usada a pasta a base de Ag PV17F, também da Dupont, para formar a malha metálica mostrada na Figura 3.8 (b). Todas as pastas foram depositadas pelo processo de serigrafia.

Para a implantação dessa técnica foi utilizado o equipamento denominado de *screen printer*, ilustrado na Figura 3.9. O funcionamento deste equipamento consiste em colocar a lâmina em um porta amostra com sistema de vácuo. A Figura 3.10 ilustra o porta amostra, o qual é deslocado para baixo da máscara de metalização e um rodo distribui uniformemente a pasta metálica sobre a tela para depositá-la sobre a lâmina de silício através das regiões permeáveis da máscara de serigrafia.



Figura 3.9. Equipamento usado para deposição da malha metálica por serigrafia.

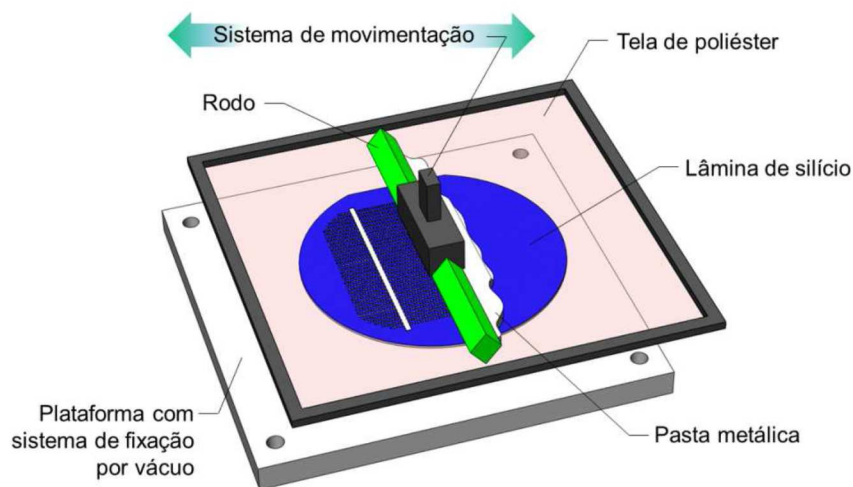


Figura 3.10. Esquema do processo de serigrafia para deposição de pasta metálica na lâmina de silício (GARCIA, 2016).

Para secagem e queima das pastas metálicas de Ag/Al e Ag foi utilizado o forno de esteira da marca RTC, ilustrado na Figura 3.11. A pasta de Ag/Al foi seca a temperatura de 150 °C com velocidade da esteira de 33 cm/min. Já a pasta de Ag foi seca a uma temperatura de 300 °C e velocidade da esteira de 33 cm/min. Após a etapa de secagem das pastas, todas as células solares foram submetidas ao processo de queima a temperatura de 870 °C e velocidade da esteira de 300 cm/min, que foram otimizados em trabalhos anteriores (ZANESCO; MOEHLECKE, 2016; CRESTANI, 2016).



Figura 3.11. Forno de esteira utilizado para secagem e queima das pastas metálicas.

Neste tipo de forno é necessário estabelecer um fluxo de ar com o objetivo de criar uma atmosfera adequada para a queima das pastas metálicas. O sentido desse fluxo de ar é inverso à direção do movimento da esteira, evitando que gases procedentes da combustão fluam até a zona de máxima temperatura modificando as características finais das malhas metálicas. O esquema do forno de esteira é ilustrado na Figura 3.12.

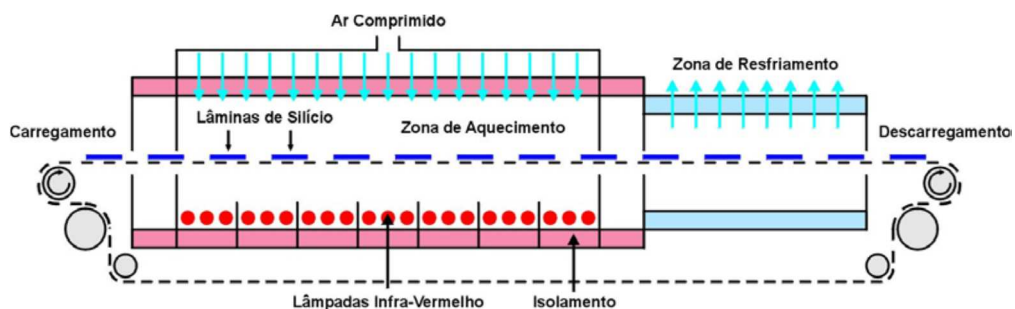


Figura 3.12. Esquema do forno de esteira.

A zona de aquecimento ilustrada na Figura 3.12 é provida de lâmpadas cuja emissão de radiação situa-se no infravermelho e no visível. A zona de aquecimento do forno de esteira é subdividida em 3 zonas:

- 1º zona: opera em temperaturas em torno de 300°C;
- 2º zona: opera em temperaturas em torno de 600°C;
- 3º zona: opera na temperatura de queima das pastas metálicas.

3.2.6 Isolamento das Bordas

É necessário isolar ou cortar as bordas das lâminas de silício após a difusão para separar o emissor frontal do contato posterior. Desta forma, evita-se a fuga de corrente elétrica e aumenta-se a resistência em paralelo.

As bordas das células solares foram cortadas por meio de um sistema com radiação laser da empresa US Laser Corporation, modelo 4000. A Figura 3.13 ilustra o porta amostra onde as células solares foram cortadas em forma pseudoquadrada de 8 cm x 8 cm com área de 61,58 cm².



Figura 3.13. Porta amostra do sistema laser.

3.3. Técnicas de Caracterização de Células Solares

3.3.1 Resistência de Folha

A resistência de folha (R_{\square}) é normalmente expressa em Ω/\square e é medida por meio da técnica de quatro pontas. Neste trabalho, utilizou-se o equipamento da marca Signatone ilustrado na Figura 3.14. Como o próprio nome diz, o sistema de medição tem um cabeçote com quatro pontas conectadas a uma fonte de corrente elétrica controlada. As duas pontas mais externas aplicam uma corrente elétrica determinada previamente pela fonte. Entre as duas pontas mais extremas, mais duas pontas estão conectadas para a medição da tensão elétrica do sistema.



Figura 3.14. Equipamento de 4 pontas usado para medição da resistência de folha.

A resistência de folha de uma região altamente dopada depende da espessura da camada e da concentração do dopante. A medida foi realizada em 13 regiões da face frontal da lâmina de silício com difusão de fósforo e em 13 regiões da face posterior com difusão de boro, e calculou-se a média e o desvio padrão para cada face da lâmina de Si.

3.3.2 Curva J-V

A curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (J-V) é o principal método para a caracterização elétrica de células solares. De modo a permitir a comparação entre dispositivos distintos, a medição da curva J-V deve ser realizada

sob condições internacionalmente padronizadas. As condições padrão de medição são: irradiância incidente de 1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura do dispositivo controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (GREEN, 1992).

O equipamento usado para a medição dos parâmetros elétricos e obtenção da curva J-V, é ilustrado na Figura 3.15, e é denominado de simulador solar. Utilizou-se o equipamento fabricado pela empresa *PET - Photo Emission Tech., Inc* modelo *CT150AAA*. O método de medição empregado por este equipamento consiste na iluminação contínua do dispositivo utilizando uma lâmpada de xenônio.

A célula solar foi posicionada na base onde o contato elétrico entre esta e o equipamento foi estabelecido. O dispositivo foi iluminado enquanto uma diferença de potencial foi aplicada e a corrente elétrica gerada foi medida. Como resultado, obteve-se a curva J-V do dispositivo e os seguintes parâmetros elétricos:

- Tensão de circuito aberto;
- Corrente de curto-circuito;
- Tensão no ponto de máxima potência;
- Corrente no ponto de máxima potência;
- Potência máxima;
- Fator de forma;
- Eficiência.

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) é determinada quando a corrente no dispositivo é nula e a corrente de curto-circuito (I_{sc}) é aquela correspondente ao ponto onde a tensão no dispositivo é igual à zero. A corrente elétrica é um parâmetro que depende da área do dispositivo, de modo que para eliminar esta dependência, a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é comumente utilizada na comparação de células solares. A J_{sc} corresponde à razão entre a I_{sc} e a área do dispositivo.



Figura 3.15. Simulador solar e sistema automatizado para medição de parâmetros elétricos das células solares, sob condições padrão.

Uma aproximação para a I_{SC} pode ser dada pela Equação 3.1, considerando uma superfície perfeitamente passivada e uma geração uniforme:

$$I_{SC} = q \cdot G \cdot (L_n + L_p) \quad (3.1)$$

Onde q é a carga do elétron, G é a taxa de geração e L_p e L_n são, respectivamente, os comprimentos de difusão das lacunas e elétrons (Bowden e Honsberg).

A relação entre o produto dos máximos valores de corrente e tensão e o produto dos valores de corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{MP} e V_{MP} , respectivamente) é expressa por meio do fator de forma, FF , conforme a Equação 3.2:

$$FF = \frac{V_{MP}}{V_{OC}} \cdot \frac{I_{MP}}{I_{SC}} \quad (3.2)$$

O fator de forma é afetado diretamente pela resistência em série e em paralelo. Valores baixos da resistência em paralelo ocasionam a redução da potência em virtude das fugas de corrente incidindo diretamente na V_{OC} . Valores elevados da resistência em série reduzem principalmente o valor da I_{SC} .

O principal parâmetro para a avaliação de um dispositivo é a eficiência. A eficiência, η , é calculada em função da I_{SC} , V_{OC} e FF como expressa a Equação 3.3:

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{G \cdot A} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Os parâmetros A e G correspondem respectivamente à área da célula e irradiância solar incidente, que é de 1000 W/m^2 ou 100 mW/cm^2 .

Após o processamento, mediu-se a curva J-V de cada célula solar produzida para obter a tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, fator de forma e eficiência.

3.3.3 Eficiência Quântica

A partir da medição da resposta espectral, que é definida como a corrente elétrica gerada por um dispositivo fotovoltaico em relação à irradiância solar monocromática incidente, a eficiência quântica de células solares é calculada. A eficiência quântica pode ser definida como eficiência quântica externa que considera as perdas ópticas como transmissão e reflexão ou como eficiência quântica interna, relacionado aos fótons não transmitidos ou refletidos que podem gerar pares elétron-lacuna coletáveis.

A eficiência quântica externa representa o número de pares elétron-lacuna que são produzidos e coletados na célula solar em comparação ao número de fótons incidentes. A Equação 3.4 expressa a relação entre a resposta espectral medida e a eficiência quântica externa (EQE).

$$RE = \frac{q \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot EQE \quad (3.4)$$

onde “q” é a carga do elétron, λ é o comprimento de onda, “h” é a constante de Planck e “c” é a velocidade da luz no vácuo. A resposta espectral é dada em A/W.

Quanto maior o comprimento de difusão no emissor e menor a velocidade de recombinação na face frontal, maior será a eficiência quântica interna para comprimentos de onda curtos. A eficiência quântica interna para valores de comprimento de onda próximos ao limite de sensibilidade da célula no infravermelho será maximizada para elevados comprimentos de difusão na base e baixa velocidade de recombinação na face posterior.

A Figura 3.16 apresenta a curva da eficiência quântica externa de uma célula solar de silício, indicando os principais fatores de redução da eficiência quântica e a condição para a eficiência quântica ideal, onde todos os fótons, para cada comprimento de onda, são absorvidos e os portadores de carga resultantes são coletados.

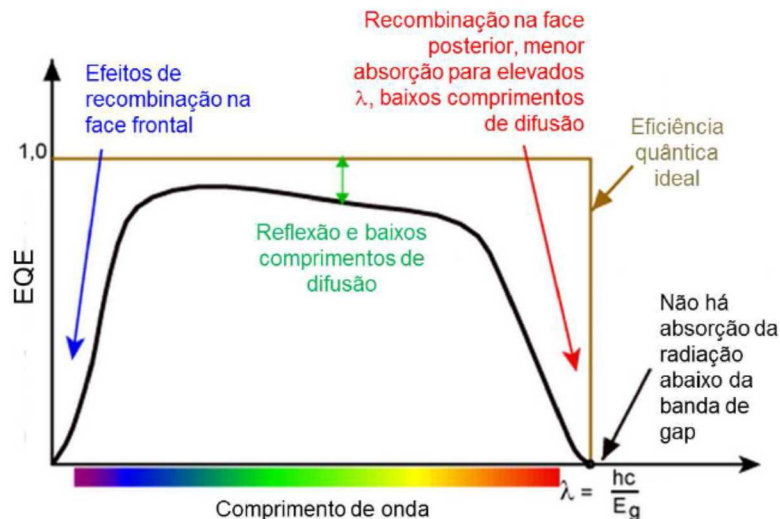


Figura 3.16. Eficiência quântica externa e os principais fatores de redução da eficiência. Adaptado de Bowden e Honsberg.

A Figura 3.17 ilustra o equipamento utilizado para a medição da resposta espectral de uma célula para cada processo de deposição do filme AR de nitreto de

silício. Este equipamento foi fabricado pela empresa Bentham, modelo PVE300. Este equipamento opera com duas fontes de iluminação, sendo uma lâmpada de xenônio e uma lâmpada halógena, conectadas a um monocromador. A medição pode ser realizada no intervalo de comprimento de onda de 300 nm a 1100 nm. A partir da resposta espectral obteve-se a eficiência quântica externa.



Figura 3.17. Equipamento utilizado para medida da resposta espectral.

Com a utilização de uma esfera integradora é possível também realizar a medição da refletância e, deste modo, pode-se calcular a eficiência quântica interna (EQI), que representa a eficiência com que os fótons não transmitidos ou refletidos podem gerar pares elétron-lacuna coletáveis. A EQI é expressa pela Equação 3.5, na qual ρ_r é a refletância da zona não coberta por metal e F_s é o fator de sombra.

$$EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - \rho_r(\lambda) \cdot (1 - F_s)} \quad (3.5)$$

Após o processamento, realizou-se a medição da resposta espectral das células solares para calcular a eficiência quântica externa e, mediu-se também a refletância dessas mesmas células solares para calcular a eficiência quântica interna.

3.3.4 Refletância

Por meio da utilização do equipamento denominado espectrofotômetro é possível medir a transmitância, a refletância e absorbância no ultravioleta, visível e infravermelho de uma amostra. Deste modo, esta técnica permite quantificar os efeitos de processos como a texturação e a deposição de camadas dielétricas em substratos de silício (filmes finos antirreflexo ou filmes finos para passivação).

A análise da refletância de uma superfície pode ser realizada por meio do cálculo da refletância média ponderada (ρ_w), representada na Equação 3.6. Neste cálculo são considerados além da refletância [$\rho_r(\lambda)$], o espectro de irradiância, por meio do fluxo de fótons $F(\lambda)$ e a resposta espectral da célula que está inserida no cálculo da EQI(λ) (ZHAO; GREEN, 1991), como segue:

$$\rho_w = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\rho_r(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda \quad (3.6)$$

Para medição da refletância foi usado o espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 950 representado na Figura 3.18. Este equipamento permite a medição da refletância em um intervalo de comprimento de onda compreendido entre 190 nm e 3000 nm, nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. O equipamento possui também uma esfera integradora de 150 mm de diâmetro revestida internamente por sulfato de bário ($BaSO_4$) que tem refletância de 99,8% (PERKIN-ELMER, 2004).

Este aparelho trabalha com duas redes de difração, que têm a função de decompor a radiação em vários intervalos de comprimento de onda, obtendo um feixe de radiação quase monocromático. Este espectrofotômetro está conectado a um computador para a automatização das medidas e armazenamento os dados medidos.



Figura 3.18. Espectrofotômetro lambda 950 usado para medida da refletância.

Usando o espectrofotômetro, mediu-se a refletância das amostras com o filme AR de nitreto de silício e calculou-se a refletância média ponderada.

3.3.5 Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

Para a medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, foi usado o equipamento da Sinton *Consulting* modelo WCT-100, ilustrado na Figura 3.19. Este equipamento possui dois métodos para a medição: método do decaimento transiente de fotocondutância e método QSSPC (estado quase-permanente da fotocondutância).

Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de rádio-frequência. Então, a lâmina é irradiada e, ao gerar portadores de carga, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial. Ao retirar a radiação visível e infravermelha, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombinam na amostra.

A medição do tempo de vida é influenciada pelos efeitos no volume e na superfície. Assim, mede-se um tempo de vida efetivo que engloba a superfície e o volume da lâmina de silício. Para reduzir ao mínimo a recombinação em superfície e poder medir o tempo de vida o mais próximo possível daquele que caracteriza o interior do semiconductor, submerge-se a amostra em um líquido passivante, como por exemplo, ácido fluorídrico 48%.



Figura 3.19. Equipamento WCT-100 utilizado para medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários pode aumentar ou diminuir após uma etapa do processamento em alta temperatura, como oxidação, difusão ou queima das pastas de metalização. A partir da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários é possível avaliar a qualidade da passivação da superfície com nitreto de silício. Este parâmetro foi medido nas amostras com o filme de nitreto de silício depositado em ambas as faces.

3.3.6 Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários

O equipamento WT-2000PV, da Semilab, permite obter a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores minoritários pela técnica chamada de μ -PCD (*microwave induced photoconductivity decay*), isto é, detecção do decaimento da fotocondutividade por reflexão de micro-ondas. O equipamento, apresentado na Figura 3.20, também possui um dispositivo para a medição da corrente de curto-circuito induzida por um feixe de radiação monocromática (LBIC - *light beam induced current*), e do comprimento de difusão dos portadores de carga

minoritários para quatro diferentes comprimentos de onda da radiação laser: 973 nm, 953 nm, 845 nm e 648 nm.

Utilizou-se este equipamento para medir a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores minoritários, em amostras com filmes de SiN_x em ambas as faces, e do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, em células solares.



Figura 3.20. Equipamento WT-2000 usado para a medição do tempo de vida e do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários com as técnicas μ -PCD e LBIC, respectivamente.

3.3.7 Espessura do Filme de Nitreto de Silício

A elipsometria é uma técnica óptica não destrutiva utilizada para a medição de propriedades ópticas e espessura de um filme fino. Este método proporciona uma medição absoluta, pois não requer qualquer tipo de referencial, porém necessita de modelos matemáticos para a determinação dos parâmetros físicos, tais como índice de refração, coeficiente de extinção, espessura e composição de filmes finos, etc.

O elipsômetro GES – 5E, fabricado pela Semilab – Sopra é composto por uma lâmpada de xenônio, que produz radiação policromática não-polarizada, um colimador, um polarizador rotatório, que determina a polarização inicial da radiação incidente, um analisador estacionário, que determina a polarização final da radiação refletida e um detector CCD (*charge-coupled device*), que determina a intensidade do feixe refletido. Este equipamento pode ser utilizado para a medição da espessura

dos filmes depositados na superfície de lâminas de silício texturadas. Porém, este método não é adequado para superfícies não polidas.

Para estimar a espessura (d) do filme de nitreto de silício foi utilizado o valor do comprimento de onda que corresponde a refletância mínima obtido na medida da refletância com o espectrofotômetro, como indica a Equação 3.7:

$$n \cdot d = \frac{\lambda_0}{4} \quad (3.7)$$

onde n é o índice de refração do material (assumiu-se o valor fixo de 1,9), d é a espessura e λ_0 é o comprimento de onda correspondente à refletância mínima.

Teoricamente, o índice de refração do nitreto de silício é de 1,9, contudo o filme depositado não segue rigorosamente essa estequiometria e, portanto, o valor do índice de refração pode ser variável, de 1,9 a 2,5, segundo o processo de deposição.

4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE CÉLULAS SOLARES COM PASSIVAÇÃO POR NITRETO DE SILÍCIO

As células solares passivadas em ambas as faces com nitreto de silício depositado por PECVD foram divididas em 5 grupos: A, B, C, D, E e F compostos de duas células solares cada, com exceção dos grupos D e E, que são formados por uma célula solar. A razão da vazão dos gases silano e amônia (R_{sa}) foi de 0,875, 1,5 e 2,0 e o tempo de deposição (t_d) variou entre 60 e 100 segundos. Amostras texturadas foram produzidas no mesmo processo que as células solares, para avaliar o filme AR depositado em ambas as faces.

4.1. Análise da Refletância e Espessura do Filme

A refletância média ponderada (ρ_w) e a espessura (d) dos filmes finos antirreflexo antes e depois da queima no forno de esteira são apresentadas na Tabela 4.1. A refletância foi medida em dois ou três pontos de cada lado das amostras texturadas e apresentam-se os valores médios.

A Figura 4.1 mostra a refletância na face frontal e posterior para as amostras com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 e 100 segundos, antes e depois do processo de queima. Observa-se na Figura 5.1 (a) que a refletância do filme de nitreto de silício da face frontal da amostra, com t_d de 90 segundos, é maior que a refletância da face posterior da mesma amostra. Esperava-se uma proximidade maior entre as curvas de refletância da face frontal e da face posterior, conforme observa-se nas curvas para t_d de 100 s. Este fato demonstra que o filme depositado com o mesmo processo pode variar.

Tabela 4.1. Refletância média ponderada (ρ_w) e espessura (d) dos filmes finos de SiNx em função de R_{sa} e t_d antes e depois da queima, depositado, em faces dopadas com fósforo (frontal) e boro (posterior).

Processo	R_{sa}	t_d (s)	Face Dopada	Antes da Queima		Depois da Queima	
				ρ_w (%)	d (nm)	ρ_w (%)	d (nm)
A	0,875	90	P	5,1	65	3,2	70
			B	4,1	74	2,2	77
B		100	P	4,7	73	2,8	77
			B	4,0	76	1,9	79
C	1,5	90	P	3,7	76	2,0	84
			B	4,7	73	2,8	79
F		100	P	3,9	75	2,2	83
			B	4,8	79	3,1	90
E	2,0	60	P	5,5	65	4,3	87
			B	4,1	74	5,2	91
D		80	P	4,5	78	4,7	98
			90	B	5,5	96	6,9

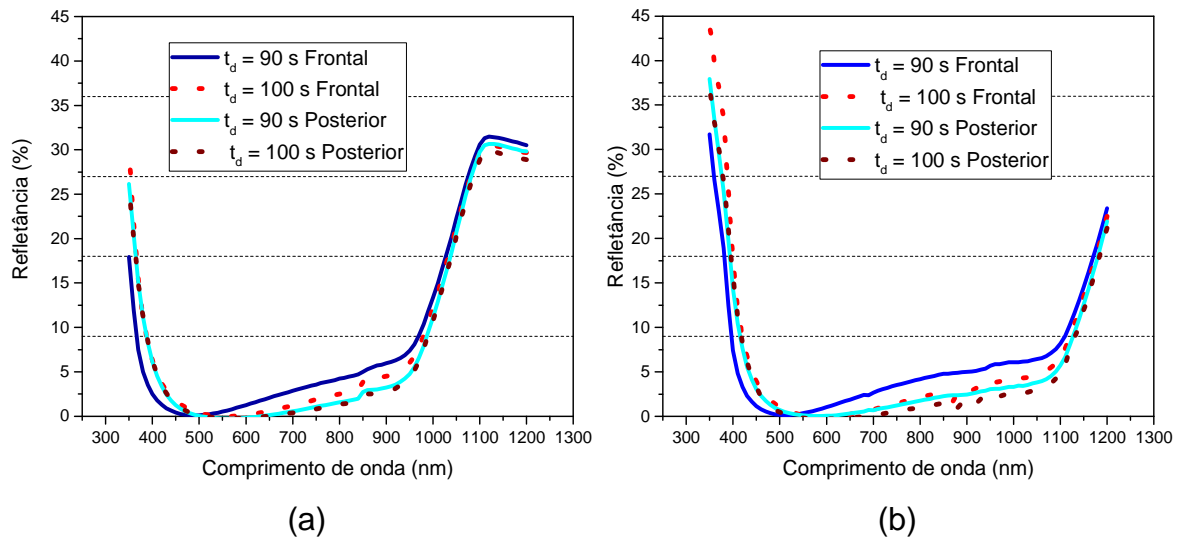


Figura 4.1. Refletância na face frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com R_{sa} de 0,875.

Isso se justifica pelo fato da espessura do filme de nitreto de silício depositado na face frontal da amostra com $t_d = 90$ s ser menor, de 65 nm, e na face posterior ser de 74 nm, conforme descrito na Tabela 4.1. Essa diferença foi de 9 nm,

acarrentando em uma diferença nas curvas de refletâncias e na refletância média ponderada. Para a R_{sa} de 0,875, os melhores resultados foram obtidos com amostras com $t_d = 100$ s nas quais a espessura dos filmes depositados variou entre 77 nm e 79 nm, após o processo de queima das pastas metálicas.

Porém, os valores da espessura e da refletância média ponderada para a face posterior foram similares para os dois tempos de deposição. Este resultado indica que a variação entre um processo e outro é maior que a variação proporcionada pelo tempo de deposição de 10 segundos.

A menor refletância média ponderada antes da queima, de 4 %, foi obtida para o filme depositado na face posterior (B), independente do tempo de deposição. Depois da queima, o menor ρ_w , de 1,9 %, foi obtido na face posterior para amostra com tempo de deposição de 100 segundos.

Comparando a Figura 4.1 (a) com a Figura 4.1 (b), nota-se que com o processo de queima a refletância diminuiu para comprimentos de onda maiores que 900 nm. Por exemplo, para $\lambda = 1050$ nm, a refletância antes da queima foi de aproximadamente 30 % e após o processo de queima, a refletância foi da ordem de 8 %. Da Tabela 5.1 pode-se notar que a refletância média ponderada diminuiu após o processo de queima. Também se observa que com o processo de queima a espessura do filme aumentou. Este resultado não é o esperado, pois o processo de queima geralmente não afeta o filme de nitreto de silício. Conforme observado em filmes de SiNx depositados pela técnica de canhão de elétrons (LY *et al.*, 2007). Pode haver ocorrido uma mudança no índice de refração. Neste caso, considerou-se o índice de refração de 1,9 para os filmes finos antes e após o processo de queima.

Na Figura 4.2 (a) e (b) mostra-se a refletância de filmes produzidos com R_{sa} de 1,5. Comprova-se que com o processo de queima, a refletância diminuiu para comprimentos de onda maiores que 800 nm, principalmente a partir de 950 nm.

Antes da queima, a refletância cresce rapidamente a partir de 950 nm e a partir da Figura 4.2 (b), observa-se que a refletância começa a crescer rapidamente

a partir de 1100 nm. Este fato, provoca a redução da refletância média ponderada da ordem de 1,9 % (absoluto) após o processo de queima.

É possível observar novamente que os dois tempos de deposição podem produzir filmes AR similares. Antes da queima, a menor refletância média ponderada foi de 3,7 % - 3,9 % e ocorreu na face frontal (P). A espessura variou de 73 a 76 nm para o t_d de 90 s e de 75 a 79 nm para t_d de 100 s. Da mesma forma que para R_{sa} de 0,875, com o processo de queima a espessura do filme aumentou para valores entre 79 – 84 nm e entre 83 – 90 nm para t_d de 90 s e 100 s, respectivamente. O menor valor de ρ_w foi de 2 % e foi obtido com o tempo de deposição de 90 s.

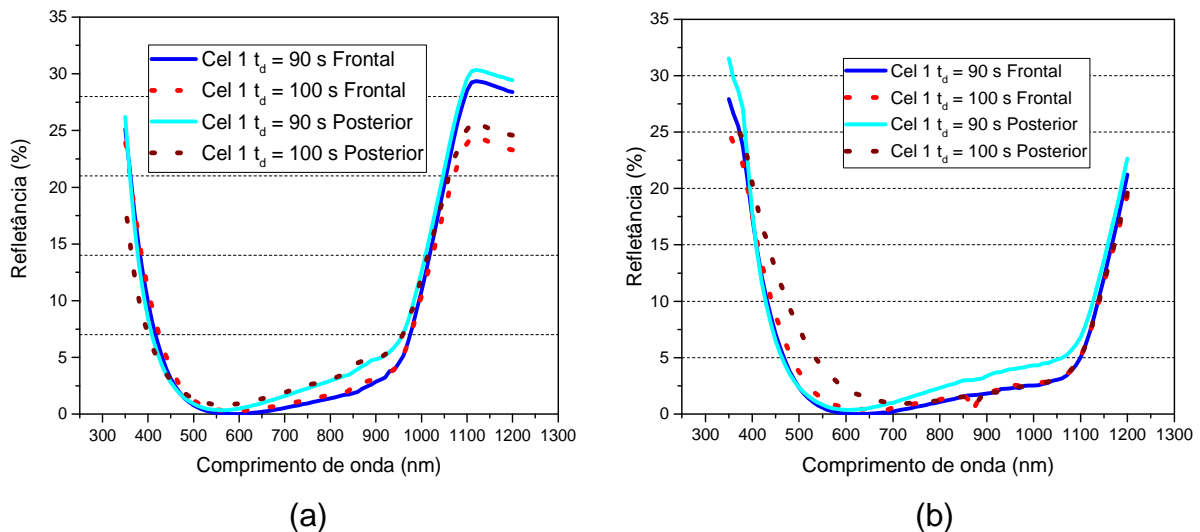


Figura 4.2. Refletância na face frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5.

A Figura 4.3 apresenta a refletância de amostra com SiN_x depositada com $R_{sa} = 2,0$. Na Figura 4.3 (a) nota-se que com o aumento do tempo de deposição de 60 s para 80 – 90 s, o mínimo da refletância se desloca para comprimentos de onda maiores. A espessura obtida com o maior tempo de deposição foi de 78 - 96 nm. Com o processo de queima a refletância aumenta para os menores comprimentos de onda. Novamente, verifica-se que com o processo de queima, a refletância diminui a partir de $\lambda = 950$ nm. Com este valor de R_{sa} obteve-se um filme mais grosso e com a maior refletância média ponderada. Após o processo de queima, os menores valores de ρ_w foram obtidos para a face frontal das duas mostras, 4,3 % para o $t_d = 60$ s e de 4,7 % para o $t_d = 80$ s.

As Figuras 4.1 (b), 4.2 (b) e 4.3 (b) estão resumidas na Figura 4.4 e nota-se que o comprimento de onda que corresponde a mínima refletância se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento da razão da vazão dos gases silano e amônia. Conseqüentemente a espessura do filme aumenta de 70 nm para 98 nm com o aumento da R_{sa} de 0,875 para 2,0. Também se verifica da Tabela 5.1 que para a $R_{sa} = 2,0$ a refletância aumenta para todos os comprimentos de onda, resultando na maior refletância média ponderada.

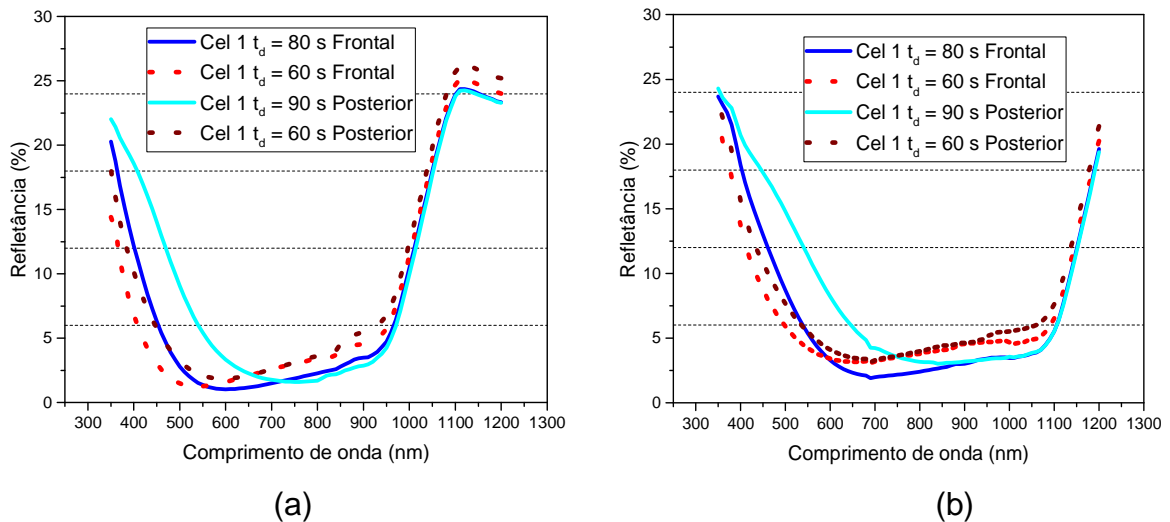


Figura 4.3. Refletância frontal e posterior (a) antes da queima e (b) depois da queima das amostras produzidas com razão da vazão dos gases silano e amônia de 2,0 e diferentes tempos de deposição.

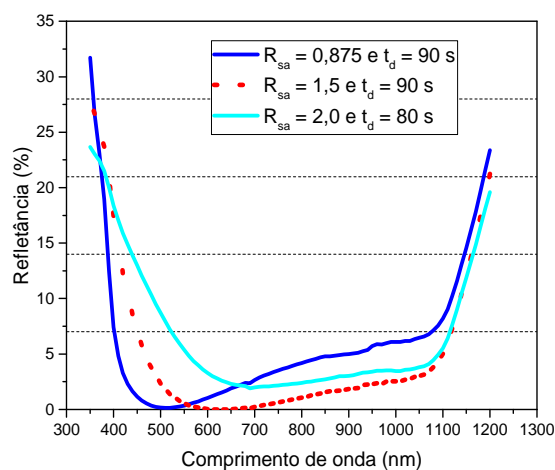


Figura 4.4. Refletância frontal depois da queima das amostras produzidas com tempo de deposição de 90 segundos e R_{sa} de 0,875 e 1,5 e de 80 segundos para para célula solar produzida com R_{sa} de 2,0.

4.2. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

4.2.1 Tempo de Vida Efetivo

Os resultados do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pelo método QSSPC em amostras texturadas e com filme AR de SiNx em ambas as faces, são apresentadas na Tabela 4.2. As amostras de lâminas de silício foram processadas junto com as células solares até a etapa das difusões de boro e fósforo e limpeza química. A resistência de folha medida no emissor frontal de fósforo ($R_{\square P}$) variou de $(68 \pm 4) \Omega/\square$ a $(68 \pm 7) \Omega/\square$ e na região do campo retrodifusor de boro ($R_{\square B}$) de $(44 \pm 2) \Omega/\square$ a $(55 \pm 3) \Omega/\square$. O filme de SiNx foi depositado no mesmo processo de PECVD que foram depositados os filmes nas células solares.

Conforme descrito na metodologia, para a medição do tempo de vida inicial dos minoritários e após as difusões de boro e fósforo, utilizou-se a lâmina de silício inteira imersa em HF 48 % para passivar as superfícies. Para a medida do tempo de vida dos minoritários com filme AR nas duas faces, antes e depois da queima, foi utilizado um quarto de lâmina de silício como amostra.

As medidas foram realizadas inicialmente, após as etapas de difusão de boro e fósforo e com filme AR nas duas faces antes e depois da queima. Nas medidas com o filme AR, foram realizadas duas medições com cada amostra, uma com o emissor de fósforo para cima, onde incide a radiação, e outra medição com a região de boro voltada para cima. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2. O tempo de vida dos minoritários praticamente não foi afetado pelas difusões para formar a junção pn e o campo retrodifusor. Ao avaliar os resultados antes da queima, observa-se que a deposição do filme praticamente não afeta o tempo de vida dos minoritários.

Após a queima, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários aumentou para todas as amostras, com exceção da amostra do processo B. O aumento mais expressivo ocorreu nas amostras do processos A atingindo 34 μs , correspondendo a um aumento de 100 %, do processo F com 48 μs também atingindo 100% de aumento e do processo D com 41 μs .

Portanto, se constata que o filme AR de SiNx passiva a superfície das lâminas de Si com dopagem de fósforo para formar o emissor e do boro para formar o BSF somente após o processo de queima das pastas metálicas. Porém, não se observa uma influência clara da razão da vazão dos gases silano e amônia na passivação.

Tabela 4.2. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em amostras de lâminas de siício processadas, medidos inicialmente, pós-difusões e antes e depois da queima do filme de SiNx. Onde N é o nível de injeção, isto é, a densidade de portadores de carga minoritários por cm³.

P	R _{sa}	t _d (s)	τ inicial (μs) (N= 1x10 ¹⁵ cm ⁻³)	τ difusão (μs) (N= 1x10 ¹⁵ cm ⁻³)	R _{□B} R _{□P} (Ω/□)	τ antes da Queima (μs) Filme SiNx (N= 1x10 ¹⁴ cm ⁻³)		τ depois da Queima (μs) Filme SiNx (N= 1x10 ¹⁵ cm ⁻³)	
						Frontal (P)	Posterior (B)	Frontal (P)	Posterior (B)
A	0,875	90	13	13	44 ± 2 68 ± 7	17	20	34	33
B		100				14	17	16	17
C	1,5	90	27	-	55 ± 3 68 ± 4	17	19	27	27
F		100				24	26	48	46
E	2,0	60	27	-	55 ± 3 68 ± 4	23	25	33	30
D		80F- 90P				-	-	41	37

4.2.2 Distribuição Bidimensional

A distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários medida pela técnica μ-PCD, para cada amostra antes e depois da queima, é ilustrada nas Figuras 4.5 até 4.13.

O resultado da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s é apresentada na Figura 4.5. Antes da queima, a variação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi de 8,0 μs a 13,0 μs. Com o processo de queima,

tanto os valores mínimos quanto os máximos aumentaram. Os valores mínimos tiveram um aumento de 38 % e os valores máximos aumentaram entre 31 e 42 %.

Observa-se que a distribuição bidimensional mudou com o processo de queima. Antes da queima, a distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários é similar, quando medido na face com fósforo e na face com boro. Depois da queima, não se observa o mesmo resultado, indicando que a distribuição bidimensional da passivação do filme AR de SiNx é diferente para a região dopada com boro e com fósforo.

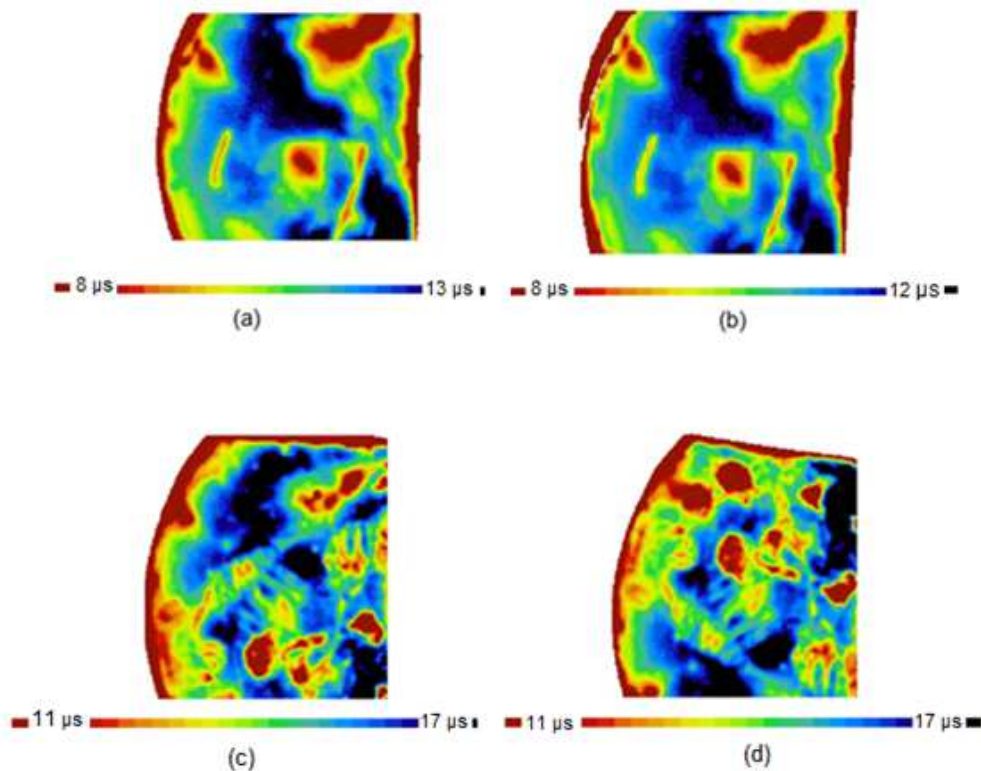


Figura 4.5. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima com $R_{\square B} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B.

A Figura 4.6 ilustra a frequência do tempo de vida dos portadores minoritários da amostra representada na Figura 4.5. Para a medição antes da queima, observa-se na Figura 4.6 (a) que a maior frequência na face depositada com fósforo ocorre para o tempo de vida entre 11 μs e 12 μs, além dos valores mínimos e máximos.

Para a medição na face com boro, Figura 4.6 (b), a maior frequência ocorre nos valores de tempo de vida dos portadores minoritários entre 10 e 11 μs .

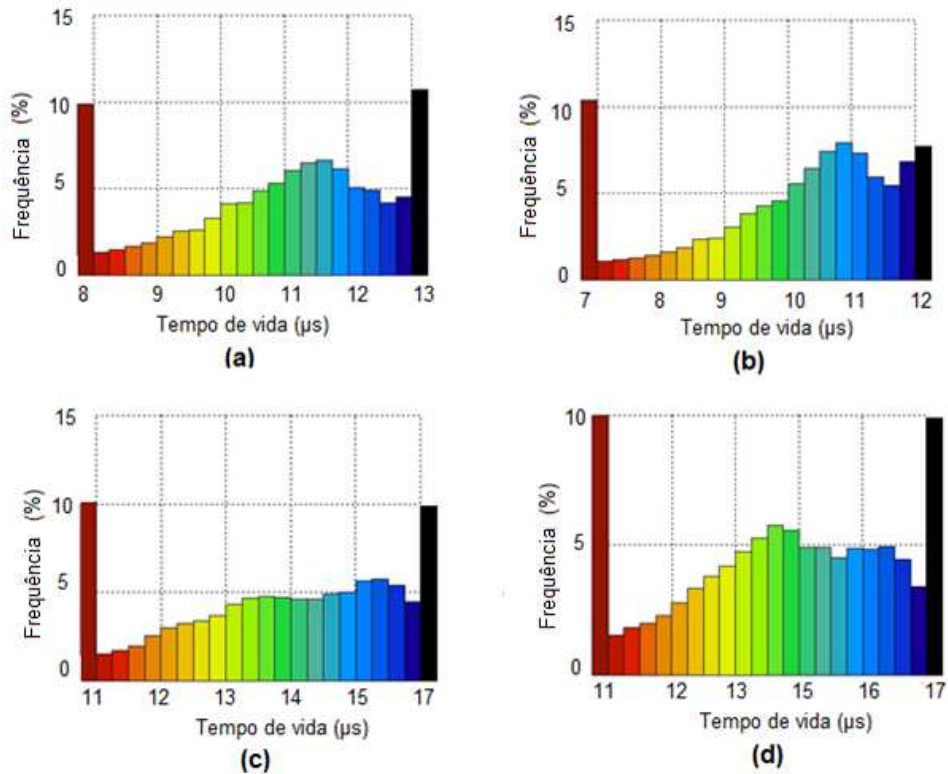


Figura 4.6. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B.

Porém, após a queima, para a face com fósforo a maior frequência de tempo de vida está entre 15 e 16 μs , além dos extremos. Pode-se notar que as regiões com tempo de vida da ordem de 8 μs aumentaram para 11 μs e as regiões com tempo de vida da ordem de 13 μs aumentaram para 17 μs . Portanto, comparando-se as Figuras 4.5 (a), 4.5 (c), 4.6 (a) e 4.6 (c), tanto as regiões com baixo tempo de vida quanto as regiões com os maiores valores aumentaram com o processo de queima. Também nota-se que a frequência dos valores de tempo de vida está distribuída mais uniformemente.

Na face com boro, observa-se um comportamento similar que na face com fósforo. Após o processo de queima, a maior frequência ocorre entre 13 e 15 μs , além dos valores mínimos e máximos. Antes do processo de queima, a maior

frequência ocorre no intervalo de 10 - 11 μs . De qualquer forma, os valores do tempo de vida dos portadores minoritários em toda a região da lâmina são baixos.

Os resultados para o tempo de deposição de 100 s e $R_{\text{sa}} = 0,875$ são mostrados na Figura 4.7. Comprova-se que antes da queima a distribuição do tempo de vida na face com fósforo e na face com boro é similar. Porém, com o processo de queima, a distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários muda de forma diferente para a região dopada com boro e para a região dopada com fósforo. Não se observou variação dos valores mínimos e máximos do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com o processo de queima.

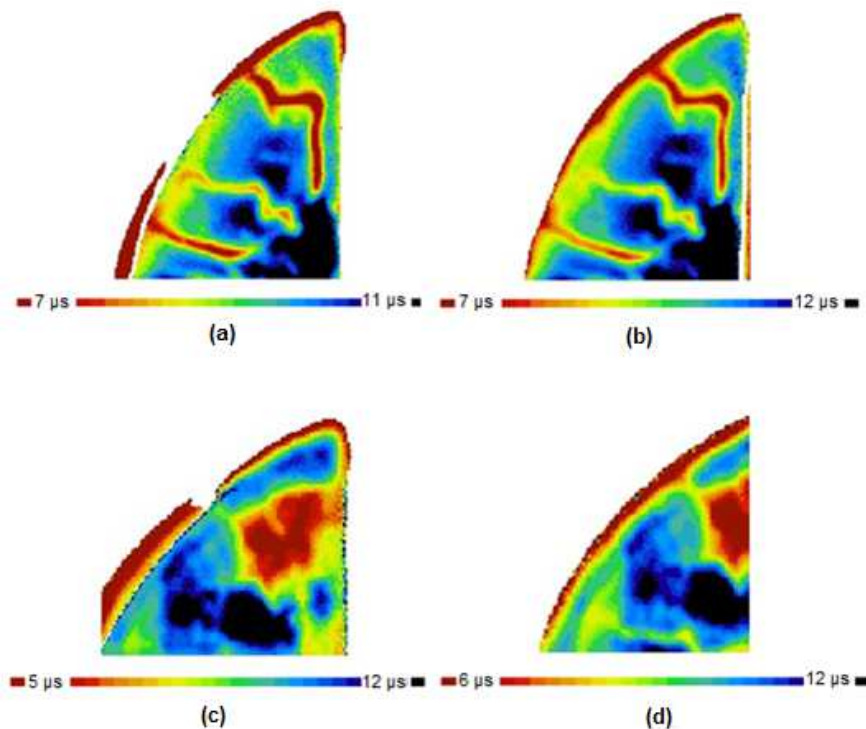


Figura 4.7. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 100 s antes da queima com $R_{\square\text{B}} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\square\text{P}} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro.

O resultado obtido da amostra com R_{sa} de 1,5 e t_d de 90 s está ilustrado na Figura 4.8. Da mesma forma que para os resultados com $R_{\text{sa}} = 0,875$, antes da queima a distribuição bidimensional do tempo de vida é similar quando medida na face com fósforo e na face com boro. Neste caso, com o processo de queima, a

distribuição do tempo de vida dos minoritários mudou, porém de forma similar para a face com fósforo e com boro. Antes da queima, os valores mínimos e máximos são similares aos valores obtidos com a razão da vazão dos gases silano e amônia de 0,875. Porém, com o processo de queima, os valores mínimos não foram alterados. Somente nota-se o aumento dos valores máximos de 13 – 14 μs para 16 μs . Este resultado é similar ao encontrado para $R_{\text{sa}} = 0,875$ e $t_d = 90$ s.

É possível observar que em ambas as faces após a etapa de queima, ocorreu um aumento no valor máximo da distribuição do tempo de vida, correspondendo a 14 % para a face com fósforo e 23 % para face com boro.

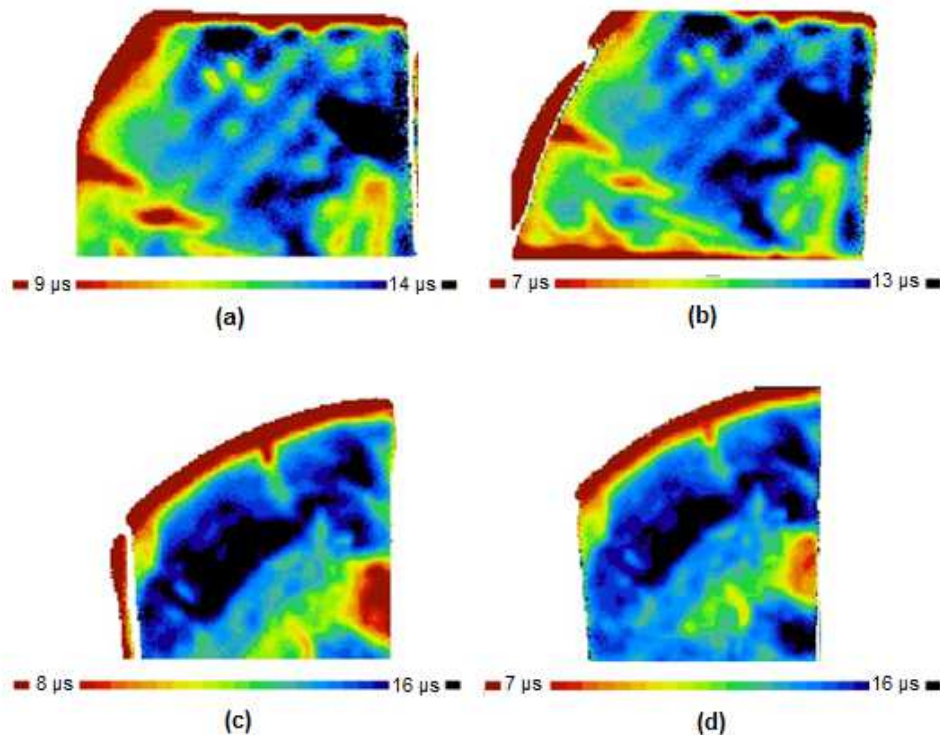


Figura 4.8. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 1,5 e t_d de 90 s antes da queima com $R_{\text{B}} = (44 \pm 2) \Omega/\square$ e $R_{\text{P}} = (68 \pm 7) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro.

A frequência do tempo de vida dos portadores minoritários para $R_{\text{sa}} = 1,5$ e $t_d = 90$ s, está ilustrada na Figura 4.9. Antes da queima, observa-se na face com deposição de fósforo, Figura 4.9 (a), que a maior frequência do tempo de vida dos minoritários ocorre no intervalo em torno de 13 μs além dos valores mínimos e

máximos. Para a face posterior, com deposição de boro, o intervalo de maior frequência ocorre, além dos valores mínimos e máximos entre 12 e 13 μs , onde a frequência não passa de 7 %. Estes resultados são similares aos encontrados para $R_{sa} = 0,875$ e $t_d = 90$ segundos.

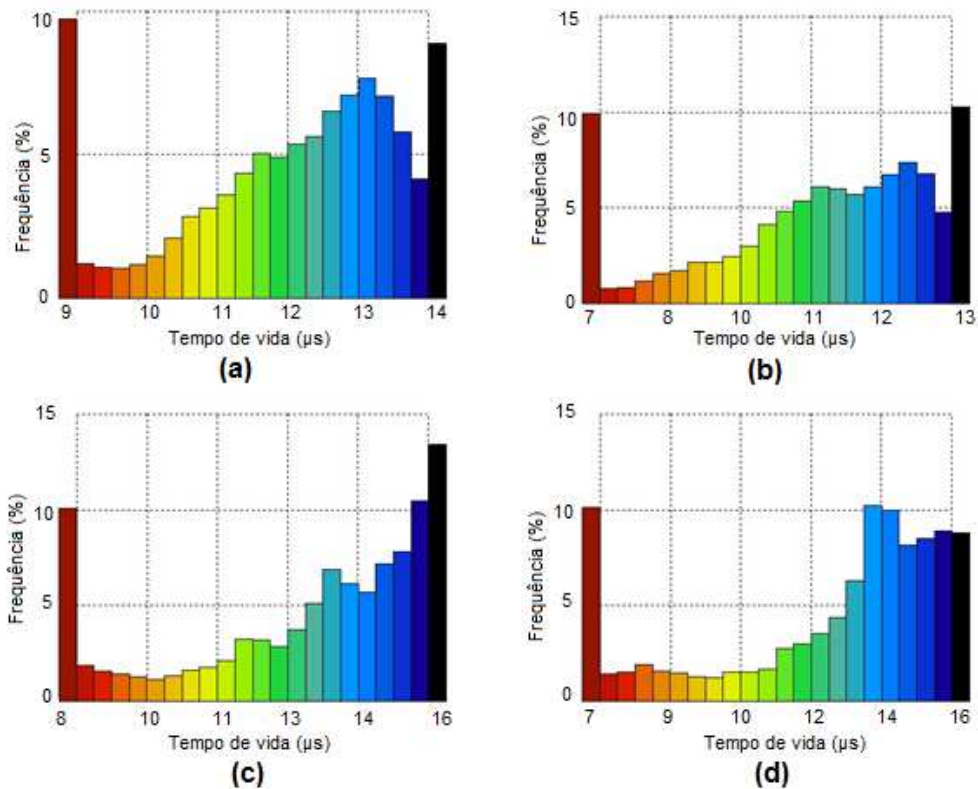


Figura 4.9. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B; e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B.

Após a etapa de queima, observa-se um comportamento diferente entre a frequência do tempo de vida dos minoritários para cada face da amostra dopada com fósforo e boro. Para a face com fósforo, na Figura 4.9 (c), percebe-se um aumento da frequência no tempo de vida máximo e uma redução da frequência para o tempo de vida de 13 μs . Porém a frequência da ordem de 10 % para os menores valores de tempo de vida (da ordem de 8 μs) permanece. Na face com boro ocorre também um aumento do percentual da frequência para o tempo de vida máximo.

Da Figura 4.9 (d), nota-se que o tempo de vida dos minoritários de 14 μs foi o que apresentou maior percentual de frequência, de 10 %. Da mesma forma que na

face com fósforo, a frequência dos menores valores de tempo de vida (em torno de 7 μs) não foi alterada pelo processo de queima. Novamente, observam-se baixos valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários depois da etapa de queima.

A Figura 4.10 ilustra a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para a amostra produzida com razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5 e tempo de deposição de 100 segundos.

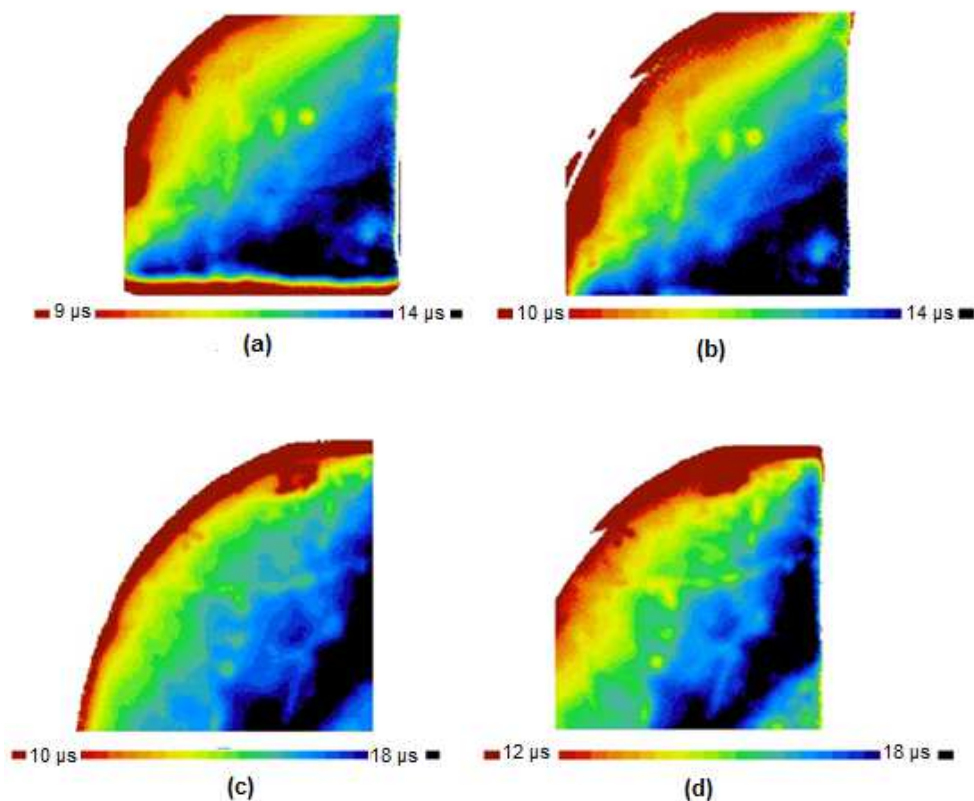


Figura 4.10. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{Sa} de 1,5 e t_d de 100 s antes da queima com $R_{\text{OB}} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\text{OP}} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro.

Observa-se um aumento nos valores mínimos e máximos após a queima nas duas faces da amostra. Na face com fósforo, o tempo de vida aumentou de 9 – 14 μs para 10 – 18 μs após a etapa de queima e na face com boro, o tempo de vida dos minoritários aumentou de 10 – 14 μs para 12 – 18 μs .

A distribuição do tempo de vida dos portadores minoritários para a amostra com $R_{sa} = 2,0$ e tempo de deposição de 60 s está ilustrada na Figura 4.11. O valor mínimo da distribuição do tempo de vida para a face com fósforo aumentou de 7 μs para 11 μs depois da etapa de queima. Para a face com boro após a queima, os valores mínimos e máximos de tempo de vida foram respectivamente de 8 μs e 15 μs . A distribuição bidimensional foi pouco afetada pelo processo de queima.

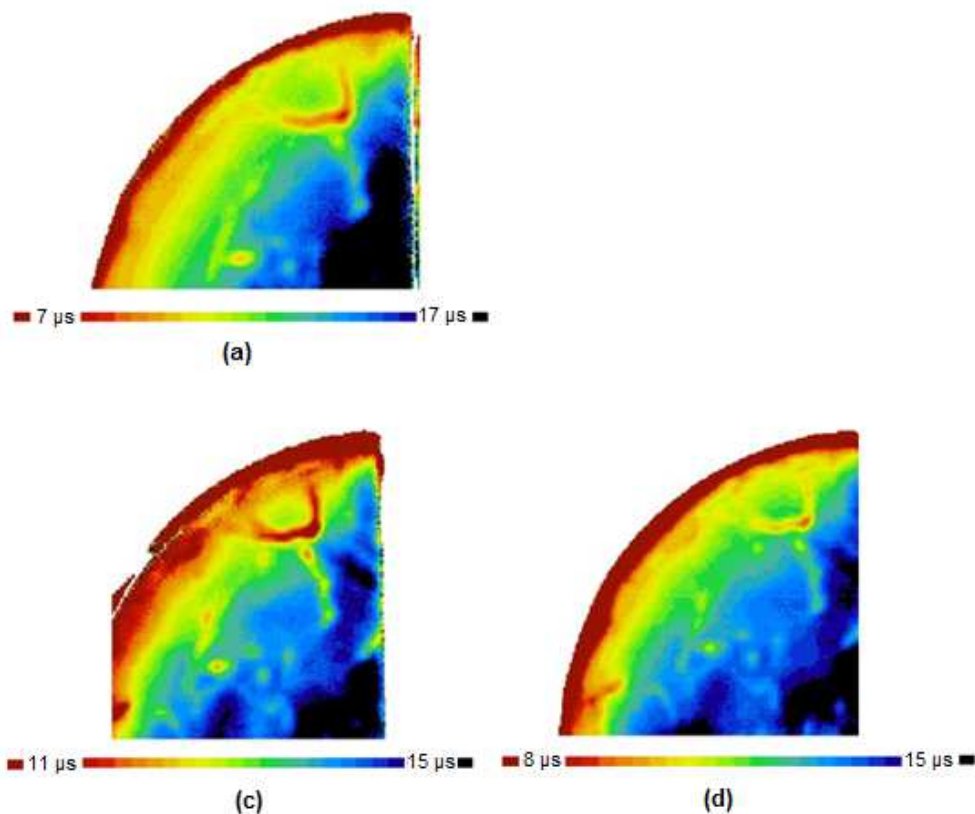


Figura 4.11. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 60 s antes da queima com $R_{\square B} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro.

A Figura 4.12 ilustra a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para a amostra no qual a deposição do filme de nitreto de silício ocorreu com a razão dos gases silano e amônia de 2,0 e tempo de deposição na face frontal de 80 segundos e na face posterior de 90 segundos. Após o processo de queima, percebe-se um pequeno aumento no valor mínimo e máximo no intervalo do tempo de vida dos minoritários para ambas as faces. Na face com fósforo, esse aumento correspondeu a 37 % para o valor mínimo e 7 % para o valor

máximo e, 10 % de aumento para o valor mínimo e 14 % para o valor máximo na face com boro.

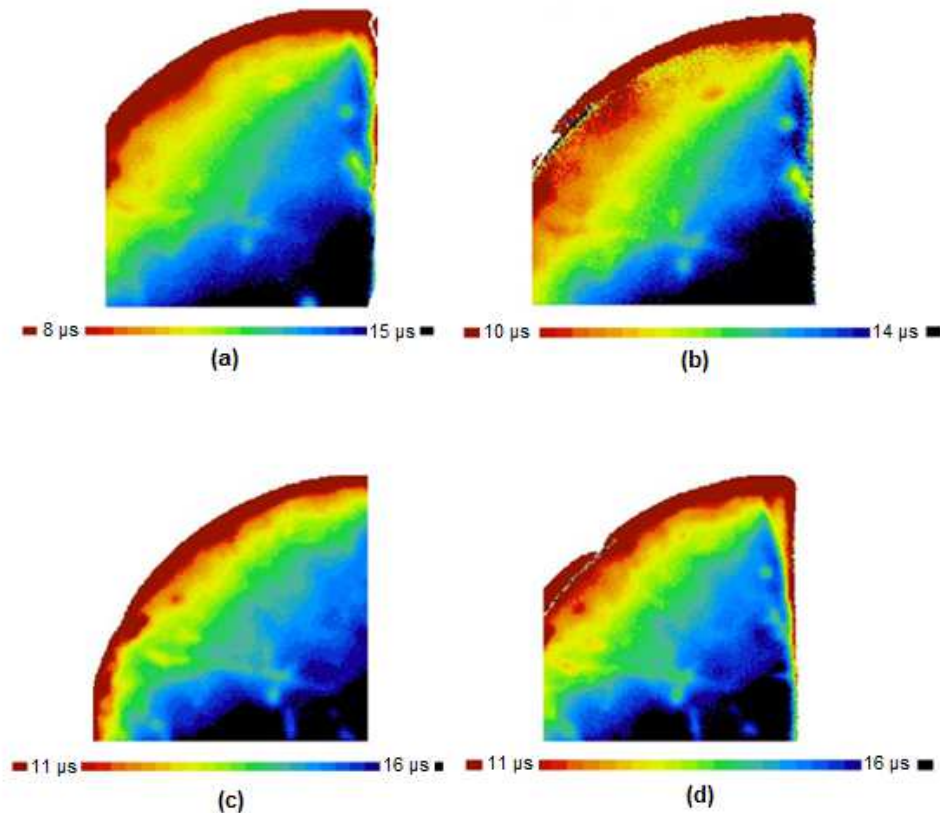


Figura 4.12. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 80 s na face frontal e 90 s na face posterior antes da com $R_{\square B} = (55 \pm 3) \Omega/\square$ e $R_{\square P} = (68 \pm 4) \Omega/\square$, medido (a) na face dopada com fósforo e (b) na face dopada com boro; e depois da queima medido (c) na face dopada com fósforo e (d) na face dopada com boro.

Portanto, pode-se constatar que a espessura do filme AR de SiNx depositado por PECVD afeta um pouco a passivação. Para $R_{sa} = 2,0$, o aumento do filme de ordem de 90 nm ($t_d = 60$ s) para 100 nm ($t_d = 80/90$ s) (Tabela 5.1) resultou em uma pequena melhora na passivação das regiões dopadas com fósforo e boro. Também se verificou que a distribuição do tempo de vida dos minoritários é afetada pelo processo de queima de forma similar na face com fósforo e na face com boro.

A Figura 4.13 ilustra a frequência do tempo de vida dos portadores minoritários da amostra processada com $R_{sa} = 2,0$ e t_d de 80 segundos na face frontal e 90 segundos na face posterior. Comparando-se as Figuras 4.13 (a) e 4.13 (b), para a face dopada com fósforo antes e depois da queima, respectivamente da

mesma forma que nos processos anteriores, nota-se que ocorre um deslocamento da frequência no tempo de vida para maiores valores com o processo de queima.

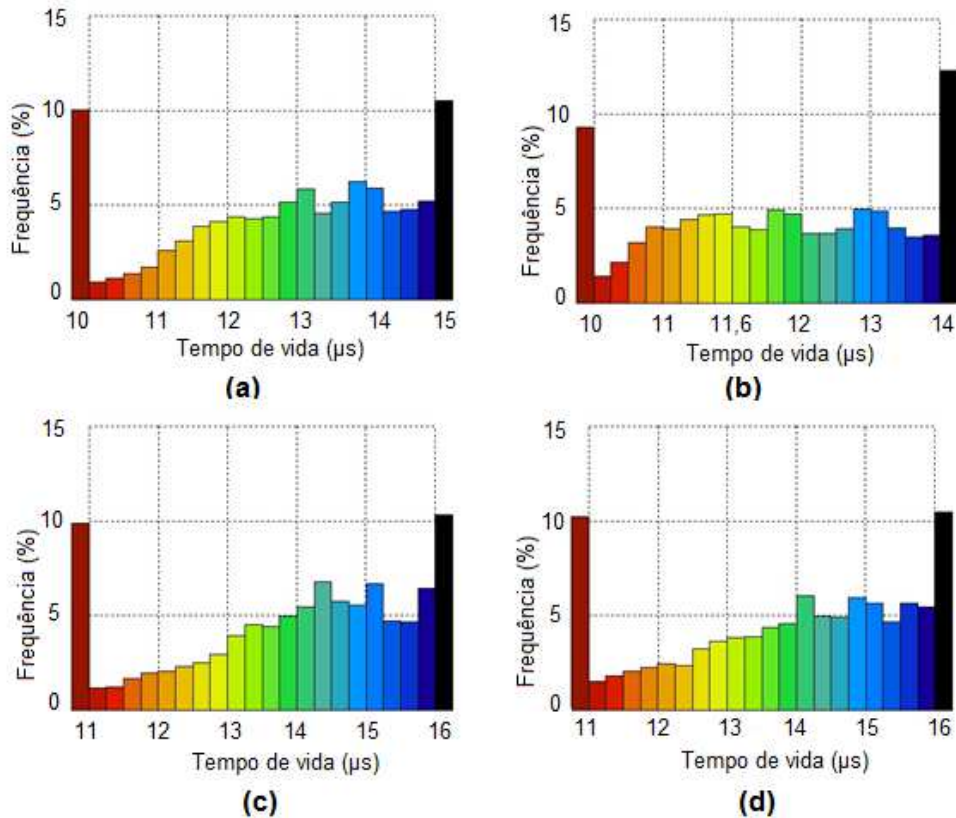


Figura 4.13. Frequência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com R_{sa} de 2,0 e t_d de 80 s na face com fósforo e 90 s na face com boro antes da queima medido (a) na face dopada com P e (b) na face dopada com B; e depois da queima medido (c) na face dopada com P e (d) na face dopada com B.

Para a face com boro, observa-se essa mesma tendência após a queima. Nota-se que a frequência da ordem de 10 % para os menores valores de tempo de vida (10 – 11 μ s) permanece, tanto para a região dopada com boro como para a região dopada com fósforo.

4.3. Análise dos Parâmetros Elétricos

Na Tabela 4.3 mostram-se os valores da resistência de folha no emissor ($R_{\square P}$) e no campo retrodifusor de boro ($R_{\square B}$) bem como a tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares dos processos A, B, C, D, E e F. Em cada processo, destaca-se a

célula solar com maior eficiência e que foi analisada por outras técnicas de caracterização. Nota-se que a resistência de folha no emissor frontal de fósforo variou de $(63 \pm 7) \Omega/\square$ a $(107 \pm 6) \Omega/\square$ e no campo retrodifusor de boro a variação foi de $(38,3 \pm 0,7) \Omega/\square$ a $(43,9 \pm 1,5) \Omega/\square$.

Tabela 4.3. Resistência de folha no emissor ($R_{\square P}$) e no campo retrodifusor de boro ($R_{\square B}$) bem como parâmetros elétricos das células solares em função da razão dos gases silano e amônia (R_{sa}) e do tempo de deposição (t_d).

Proc	Cél	R_{sa}	t_d (s)	$R_{\square B}$ $R_{\square P}$ (Ω/\square)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
A	1	0,875	90	$40,7 \pm 0,6$ 70 ± 11	33,9	597,2	0,789	16,0
	2			$41,0 \pm 0,4$ 66 ± 6	33,8	597,9	0,786	15,9
Média					33,8	597,6	0,788	15,9
B	1	0,875	100	$38,8 \pm 0,7$ 61 ± 5	33,8	596,4	0,788	15,9
	2			$38,7 \pm 0,7$ 67 ± 4	33,8	594,7	0,772	15,5
Média					33,8	595,6	0,780	15,7
C	1	1,5	90	$39,0 \pm 1,2$ 61 ± 8	33,8	598,8	0,756	15,3
	2			$39,3 \pm 0,3$ 63 ± 7	33,5	596,8	0,737	14,7
Média					33,7	597,8	0,750	15,0
F	1	1,5	100	$41,3 \pm 1,0$ 65 ± 5	33,0	596,0	0,746	14,7
	2			$42,3 \pm 1,3$ 87 ± 6	31,8	582,9	0,733	13,6
Média					32,4	589,5	0,740	14,1
E	1	2,0	60	$43,9 \pm 1,5$ 107 ± 6	31,1	592,0	0,731	13,5
D	1	2,0	80F	$38,3 \pm 0,7$ 65 ± 2	29,8	587,4	0,693	12,2
			90P					

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 indicam que as células solares com maior eficiência foram obtidas com a razão dos gases silano e amônia de 0,875 e com tempo de deposição variando entre 90 e 100 segundos. A maior eficiência alcançada foi de 16,0 % com o menor tempo de deposição.

Para o tempo de deposição de 90 s, as duas células solares apresentaram parâmetros elétricos similares. Na Figura 4.14 mostram-se as curvas J-V das células solares do processo A, na qual observa-se a similaridade entre as curvas J-V da

célula 1 e da célula 2. Os valores do fator de forma (FF) são próximos e, por consequência, a eficiência (η) também. A célula 1 possui $FF = 0,789$ e $\eta = 16\%$ e a célula 2, $FF = 0,786$ e $\eta = 15,9\%$.

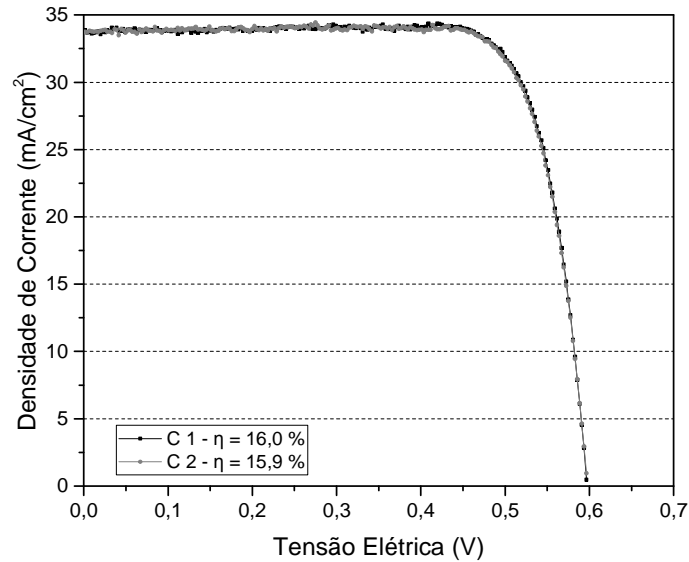


Figura 4.14. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 0,875$ e $t_d = 90$ s.

As curvas J-V das células solares do processo B, com aumento de t_d para 100 s são mostradas na Figura 4.15. Observa-se que a curva da célula 1 possui maior FF. Da Tabela 4.3 nota-se que a célula 1 apresenta também maior tensão de circuito aberto (V_{oc}) que atingiu o valor de 596,4 mV.

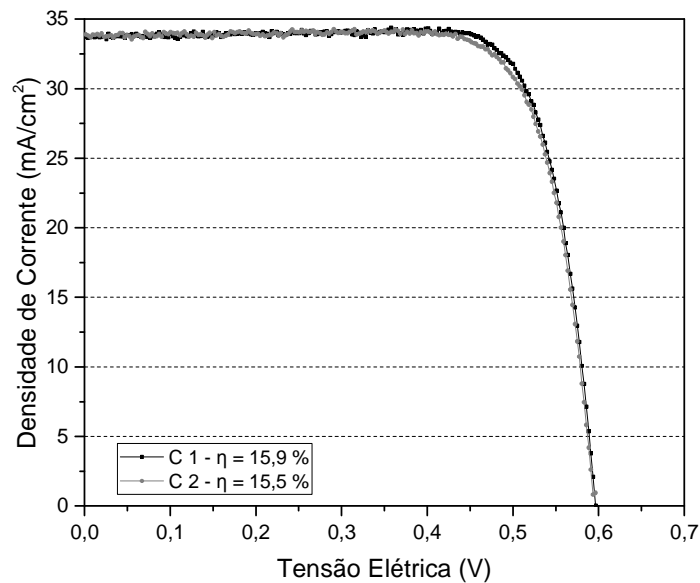


Figura 4.15. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 0,875$ e $t_d = 100$ s.

Comparando os processos A e B, verifica-se que com o aumento de t_d e, conseqüentemente, das diferentes espessuras do filme de nitreto de silício na face frontal, 70 nm e 77 nm, respectivamente, conforme Tabela 4.1, há uma tendência de diminuição do FF e da V_{oc} . A J_{sc} praticamente não foi afetada, apesar da ρ_w ser maior, 3,2 %, para as células solares com $t_d = 90$ segundos. A eficiência média obtida com o tempo de deposição de 90 e 100 segundos foi de 15,9 % e 15,7 % respectivamente.

A Figura 4.16 compara as curvas J-V das células solares do processo C, produzido com razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5 e tempo de deposição de 90 segundos. Nota-se que a corrente de curto-circuito (J_{sc}) da célula 1 é um pouco maior que a J_{sc} da célula 2 apresentando valores de 33,8 mA/cm² e 33,5 mA/cm² respectivamente. O mesmo ocorre com os outros dois parâmetros elétricos e, conseqüentemente, a diferença da eficiência da célula 1 e da célula 2 é de 0,6 % (absoluto).

Comparando as células solares do processo C com as do processo A, observa-se que o aumento da razão da vazão dos gases silano e amônia de 0,875 para 1,5 diminuiu a eficiência média de 15,9 % para 15,0 %. Esta redução é causada principalmente, pela redução do fator de forma. Provavelmente o FF foi afetado pelo aumento da espessura do filme de SiNx, que aumenta de 70 nm para 84 nm na face frontal, com o aumento da R_{sa} de 0,875 para 1,5. Ressalta-se que a refletância média ponderada diminuiu de 3,2 % para 2,0 % com o aumento da R_{sa} , conforme apresentado na Tabela 4.1.

Nota-se que com o aumento da R_{sa} , ocorre uma maior variação dos parâmetros elétricos entre as duas células solares. Este resultado indica que processos com maiores valores da razão da vazão dos gases silano e amônia são menos repetitivos.

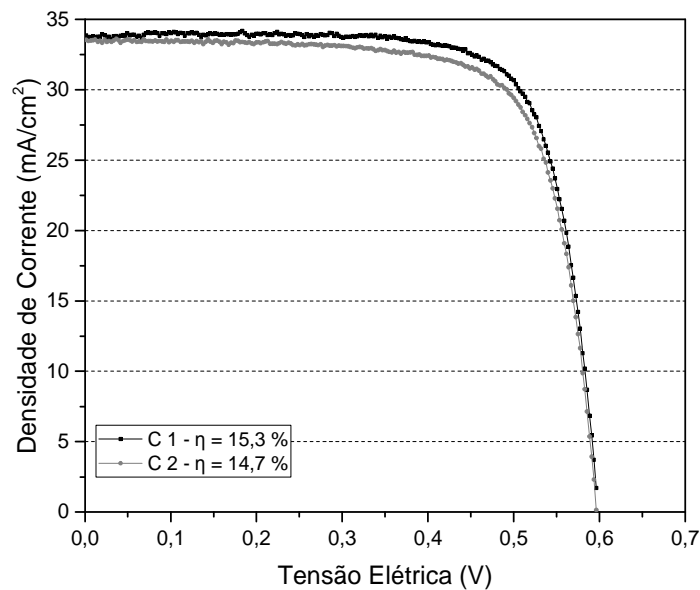


Figura 4.16. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 1,5$ e $t_d = 90$ s.

As curvas J-V das células solares do processo F, com $R_{sa} = 1,5$ e $t_d = 100$ segundos estão ilustradas na Figura 4.17. Observa-se que a corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto da célula 1 são maiores que os valores da célula 2. Neste caso, os parâmetros elétricos da célula 2 foram influenciados pela elevada resistência de folha no emissor de fósforo.

Pode-se constatar que o aumento do tempo de deposição para razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5, reduz a η média de 15,0 % para 14,1 %. Comparando a célula 1 do processo C, pode-se verificar que o aumento do tempo de deposição provoca uma redução em todos os parâmetros elétricos, principalmente na densidade de corrente de curto-circuito, que diminui de 33,8 mA/cm² para 33,0 mA/cm². Neste caso, a espessura do filme de SiNx e a refletância média ponderada foram similares na face frontal. Porém a espessura aumentou de 79 nm para 90 nm na face posterior dopada com boro. A diminuição do FF pode ter sido causado pela resistência de contato na região posterior devido provavelmente a pasta de Al/Ag não ter perfurado de forma adequada o filme de nitreto de silício.

A redução da tensão de circuito aberto provavelmente foi provocada pelo aumento da resistência em série, pois da Tabela 4.2 concluiu-se que a razão da vazão dos gases silano e amônia e o tempo de deposição não afetam claramente o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. O tempo de vida após a queima

foi de 27 μs e 46 μs para a amostra que corresponde a $t_d = 90$ s e $t_d = 100$ s, respectivamente.

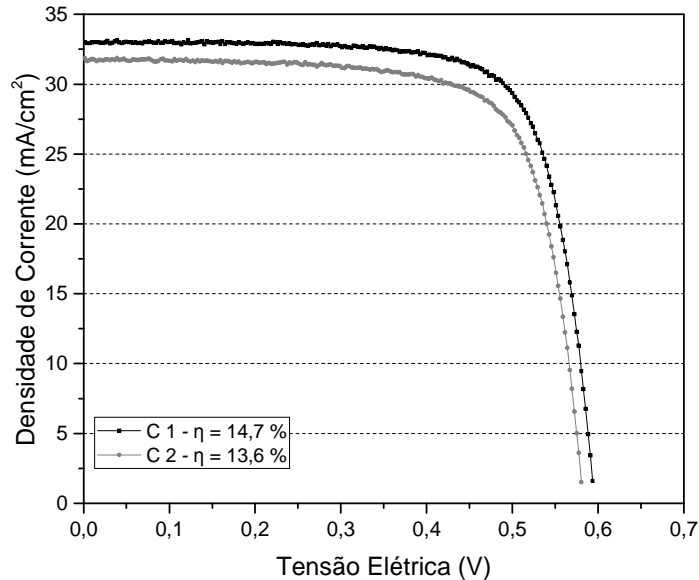


Figura 4.17. Curva J-V das células solares processadas com $R_{sa} = 1,5$ e $t_d = 100$ s.

Na Figura 4.18 apresenta-se a curva J-V da única célula solar do processo E e D. A R_{sa} dos filmes das duas células solares é o mesmo, 2,0, diferenciando-se apenas no t_d que foi de 60 s para o processo E e 90 s na face posterior e de 80 s na face frontal para o processo D.

Observa-se na Figura 4.17 que a célula solar processada com tempo de deposição de 60 segundos apresenta J_{sc} maior em relação a célula solar do processo D, sendo esses valores de 31,1 mA/cm^2 e 29,8 mA/cm^2 respectivamente. Além desse parâmetro elétrico, a V_{oc} , o FF e, por consequência o η foram reduzidos com o aumento do tempo de deposição e, conseqüentemente, com o aumento da espessura do filme.

Da Tabela 4.1 pode-se ver que a espessura do filme na face frontal e posterior aumentou de 87 nm para 98 nm e de 91 nm para 115 nm, respectivamente. Na face frontal a ρ_w aumentou pouco, 4,3 % para 4,7 % com o aumento do t_d . Portanto, o fator de forma para $R_{sa} = 2,0$, diminuiu de 0,731 para 0,693, com o aumento do t_d de 60 s para 80/90 segundos. Esta redução deve-se a um aumento da

resistência em série e diminuição da resistência em paralelo, afetando a J_{sc} e a V_{oc} e por consequência, a η .

Comparando-se o processo D ($R_{sa} = 2,0$) com o processo C ($R_{sa} = 1,5$), ambos com tempo de deposição de 90 segundos, constata-se que o aumento da razão da vazão dos gases silano e amônia, e consequente aumento da espessura do filme de nitreto de silício na face posterior de 79 nm para 115 nm e na face frontal de 84 nm para 98 nm, provocou uma redução no fator de forma de 0,750 para 0,693. Neste caso, a eficiência de 15,0 %, para $R_{sa} = 1,5$, caiu para 12,2 %, para a $R_{sa} = 2,0$.

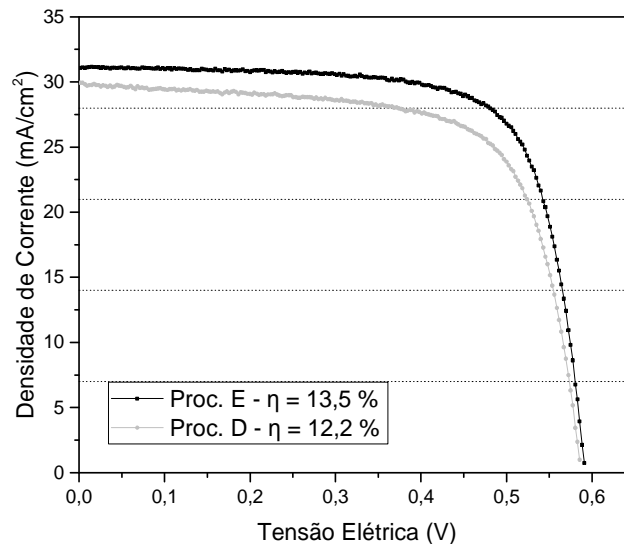


Figura 4.18. Curva J-V do processo E com $R_{sa} = 2,0$ e $t_d = 60$ s e do processo processo D com $R_{sa} = 2,0$ e $t_d = 90$ s P – 80 s F.

Os parâmetros elétricos da célula solar mais eficiente fabricada para cada R_{sa} são mostradas na Tabela 4.4 e a curva J-V na Figura 4.19. Verificou-se que para os três valores de R_{sa} , o melhor t_d corresponde ao menor tempo de deposição e que a menor R_{sa} produziu a célula solar com maior eficiência. Na Figura 4.19 pode-se observar que a curva J-V para a célula solar produzida com $R_{sa} = 2,0$ e $t_d = 60$ s foi a que apresentou os parâmetros elétricos mais baixos.

Tabela 4.4. Parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência processadas para cada razão da vazão dos gases silano e amônia.

R_{sa}	Processo / Célula	t_d (s)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0,875	A / 1	90	33,9	597,2	0,789	16,0
1,5	C / 1	90	33,8	596,4	0,788	15,9
2,0	E / 1	60	31,1	592,0	0,731	13,5

Da comparação das células solares com maior eficiência, confirma-se que o fator de forma diminui de 0,789 para 0,731 com aumento de R_{sa} de 0,875 para 2,0. A espessura do filme AR, depois do processo de queima, aumentou de 70 nm para 87 nm no emissor frontal de fósforo e de 77 nm para 91 nm na face posterior, dopada com boro (Tabela 5.1). Este resultado, também é constatado, analisando a Figura 4.19. A redução do fator de forma na corrente de curto-circuito e na tensão de circuito aberto provocou a diminuição da eficiência, que caiu de 16,0 % para 13,5 %. A J_{sc} também é afetado pela pior passivação, observado com o aumento de R_{sa} . Portanto, constata-se que o aumento de silano aumenta a espessura do filme de SiNx e conseqüentemente, ocorre um aumento da resistência em série, que afeta principalmente o fator de forma, além dos outros parâmetros elétricos.

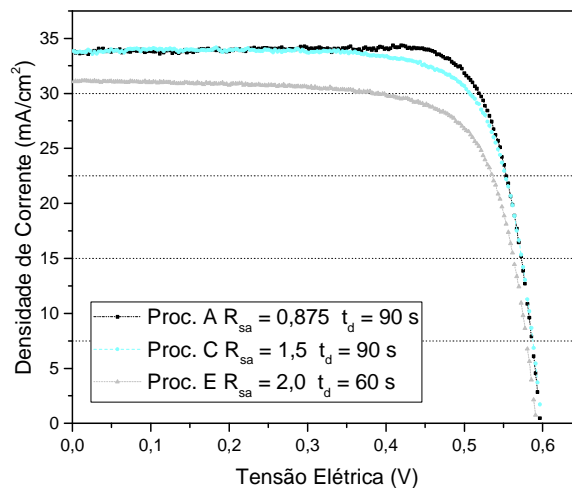


Figura 4.19. Curva J-V das melhores células solares processadas em função da R_{sa} .

4.4 Análise do Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários

A Tabela 4.5 mostra os valores do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (L_D) medido pela técnica LBIC na célula solar com maior eficiência fabricada para cada R_{sa} e t_d . Observa-se que o valor médio de L_D tende a diminuir com o aumento da razão da vazão dos gases silano e amônia. Por exemplo, para o tempo de deposição de 90 segundos, o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários diminuiu de 487 nm para 350 nm, com o aumento da R_{sa} de 0,875 para 2,0. Sendo a espessura da lâmina de aproximadamente 200 μm , a razão entre a L_D e espessura da lâmina varia de 2,4 para 1,8. O L_D afeta diretamente a V_{oc} , como se pode notar na Tabela 4.5. A V_{oc} diminuiu de 597,2 mV para 587,4 mV.

Tabela 4.5. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários médio e V_{oc} para a célula solar com maior eficiência produzida em função de R_{sa} e t_d .

Processo	R_{sa}	t_d (s)	L_D médio (μm)	V_{oc} (mV)
A	0,875	90	487	597,2
B		100	388	596,4
C	1,5	90	372	598,8
F		100	454	596,0
E	2,0	60	380	592,0
D		80F – 90P	350	587,4

Para as células solares dos processos A e B cuja R_{sa} foi de 0,875, os valores do L_D medidos foram respectivamente 487 μm e 388 μm , conforme ilustrado na Figura 5.20. A célula solar com menor tempo de deposição, de 90 segundos, apresentou maior valor de L_D máximo, de 590 nm.

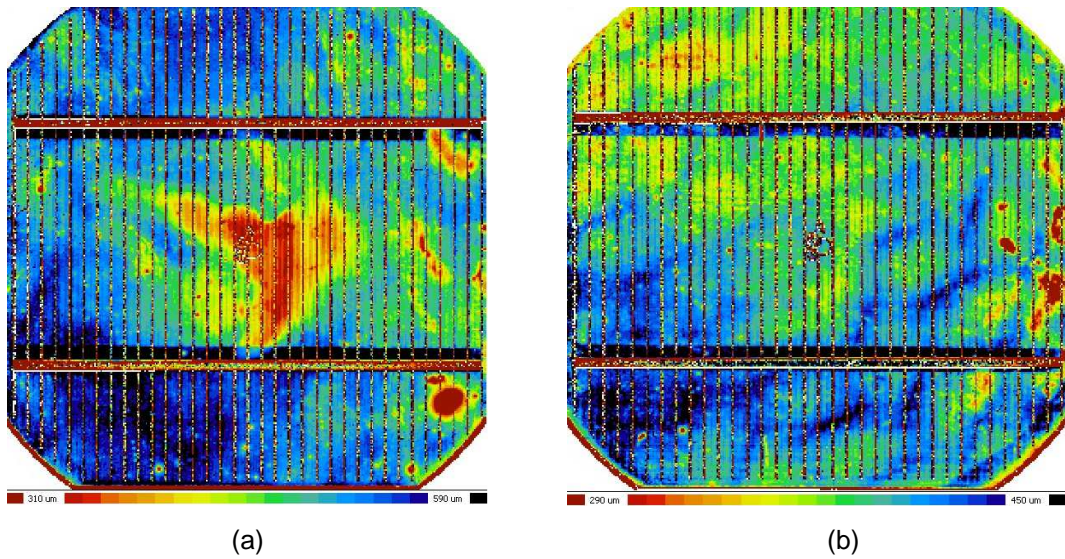


Figura 4.20. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com R_{sa} de 0,875, para (a) $t_d = 90$ s e (b) $t_d = 100$ s.

Na Figura 4.21 mostra-se a distribuição bidimensional de L_D para os processos com R_{sa} de 1,5. Os valores de L_D médios para o tempo de deposição de 90 e 100 s foram $372 \mu\text{m}$ e $454 \mu\text{m}$, respectivamente. Novamente, observa-se que os valores de L_D mínimos são próximos e somente o L_D máximo varia de uma célula solar para outra.

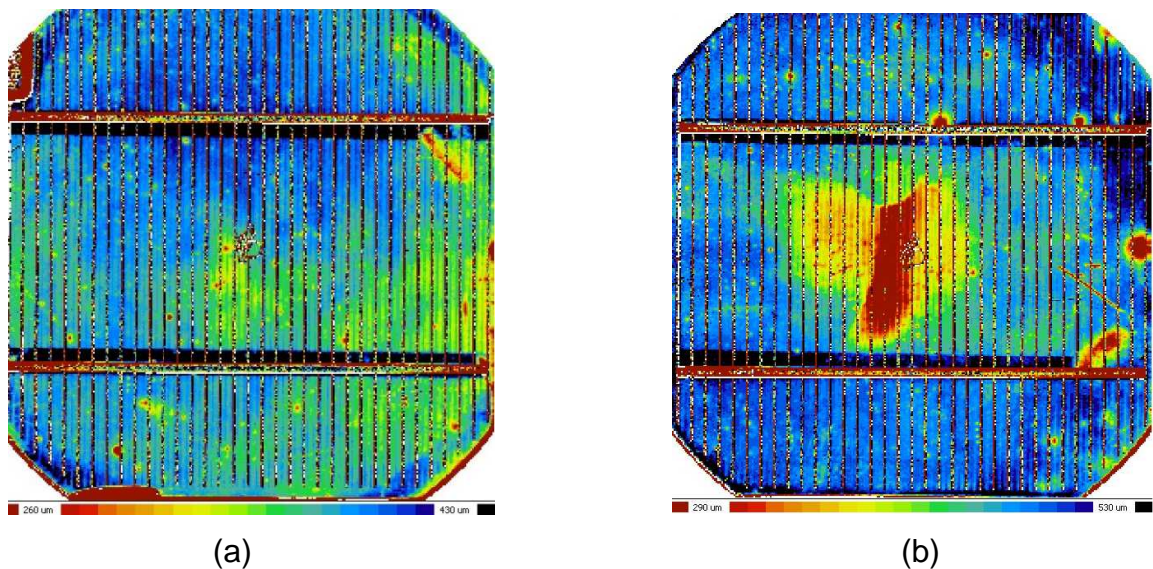


Figura 4.21. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com a razão da vazão dos gases silano e amônia de 1,5 para (a) $t_d = 90$ s e (b) $t_d = 100$ s.

Os resultados da distribuição de L_D para as células solares dos processos E e D cuja R_{sa} foi de 2,0, são apresentados na Figura 4.22. Os valores de L_D médio foram 380 μm e 350 μm , para o $t_d = 60$ segundos e $t_d = 80$ segundos na face frontal (fósforo) e 90 segundos na face posterior (boro). Com o aumento da vazão de silano na câmara de processamento, isto é, com o aumento da razão da vazão dos gases silano e amônia para 2,0, nota-se que, não somente o valor médio de L_D diminui, mas também os valores mínimos e máximos para as duas células solares, independente do tempo de deposição.

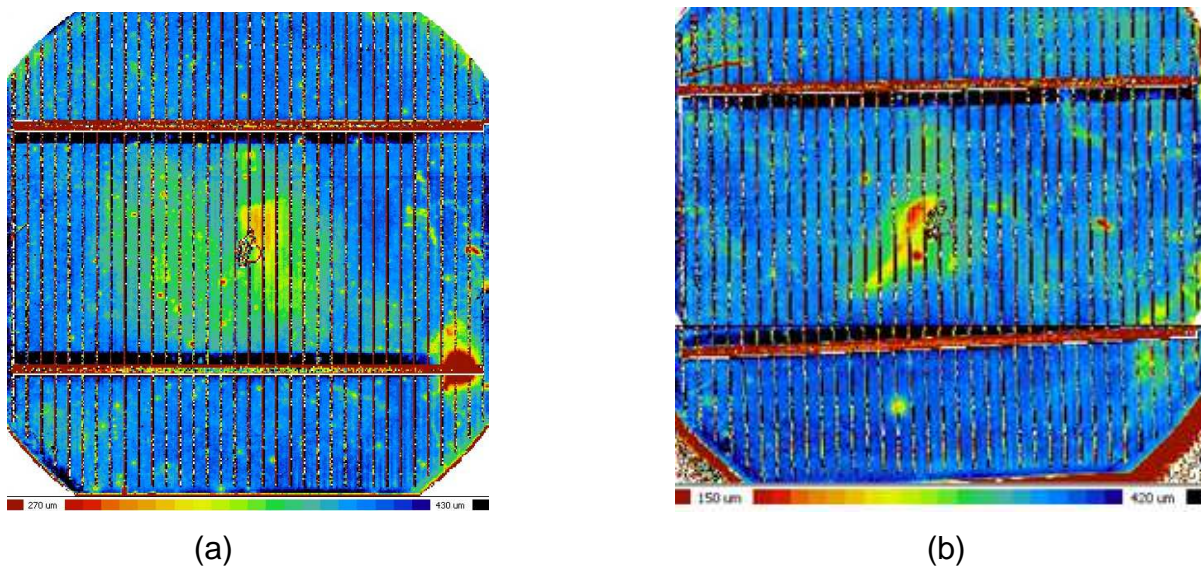


Figura 4.22. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários para a célula solar produzida com R_{sa} de 2,0 para (a) $t_d = 60$ s e (b) $t_d = 80$ s F – 90 s P.

4.5. Análises da Eficiência Quântica

A eficiência quântica interna (EQI) possibilita comparar a passivação do filme de SiNx no emissor frontal de fósforo e na região do BSF, dopado com boro. Na Figura 4.23 apresenta-se a eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 0,875 para os dois tempos de deposição do filme de SiNx.

Observa-se que a célula solar com $t_d = 90$ s apresenta maior eficiência quântica interna dentro do intervalo de comprimento de onda menores que 400 nm e maiores que 800 nm. Como consequência, essa célula solar possui a melhor

passivação na superfície frontal e posterior, produzida pelo filme de nitreto de silício, do que a célula solar processada com $t_d = 100$ s.

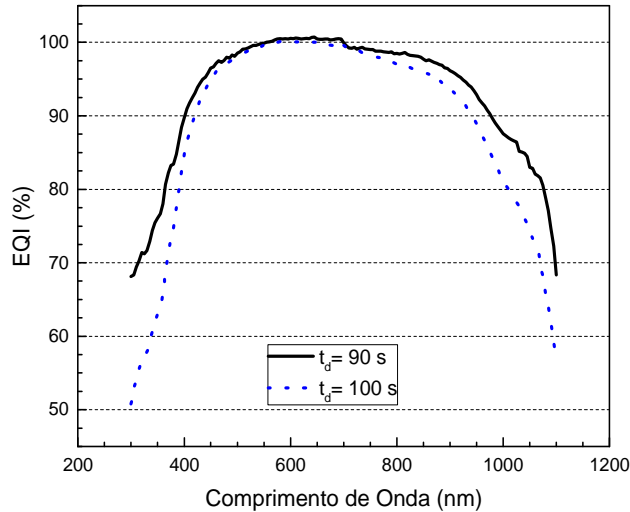


Figura 4.23. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 0,875.

A Figura 4.24 ilustra a EQI das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 1,5. Com o aumento de R_{sa} para 1,5, isto é, com o aumento de silano na câmara de processamento, observa-se que ocorre passivação somente no emissor de fósforo quando o t_d foi reduzido para 90 segundos. Novamente, constata-se que o melhor resultado é obtido com o menor tempo de deposição.

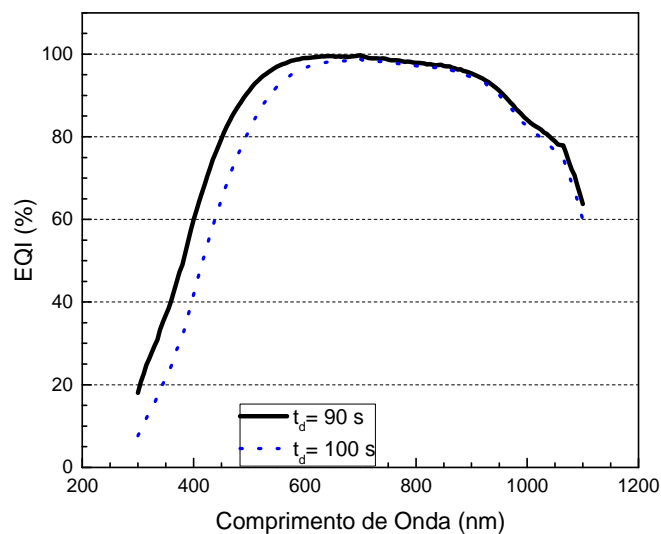


Figura 4.24. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 1,5.

Na Figura 4.25 compara-se a eficiência quântica interna para as células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 2,0. Para t_d de 60 s e t_d de 80 s frontal e 90 s posterior. Confirma-se que com o aumento da R_{sa} e redução do t_d ocorre somente passivação na região dopada com fósforo e esta passivação diminui com o aumento do tempo de deposição.

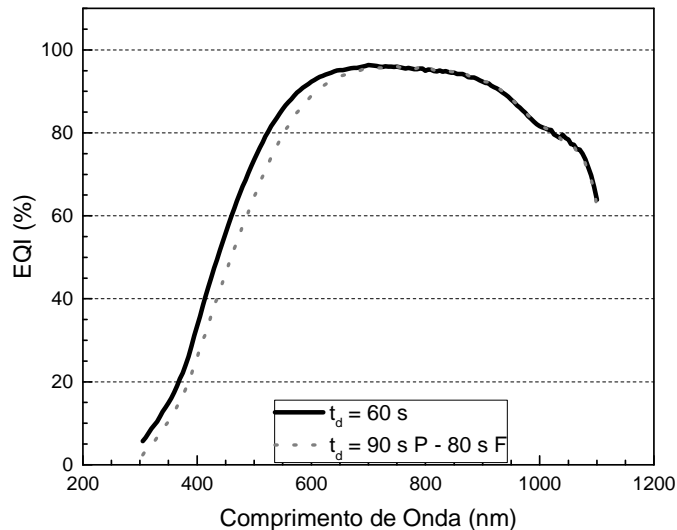


Figura 4.25. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 2,0.

Na Figura 4.26 compara-se a EQI das células solares com maior eficiência processadas com o menor tempo de deposição do filme de SiNx para os três valores de R_{sa} . Nota-se que a melhor passivação no emissor frontal de fósforo ocorreu para amostra com $R_{sa} = 0,875$ e que com o aumento da razão de silano na câmara de processamento diminui a passivação no emissor frontal de fósforo.

A melhor passivação na face posterior ocorreu novamente para amostra com $R_{sa} = 0,875$ quando há maior vazão de amônia na câmara de processamento durante a deposição do filme AR.

Portanto, conclui-se que a melhor passivação do filme de nitreto de silício ocorre no emissor n^+ de fósforo, porém, a região p^+ dopada com boro também é passivada e que a melhor passivação é obtida com a menor razão da vazão dos gases silano e amônia, ou seja, com maior concentração de amônia do que silano na câmara de processamento.

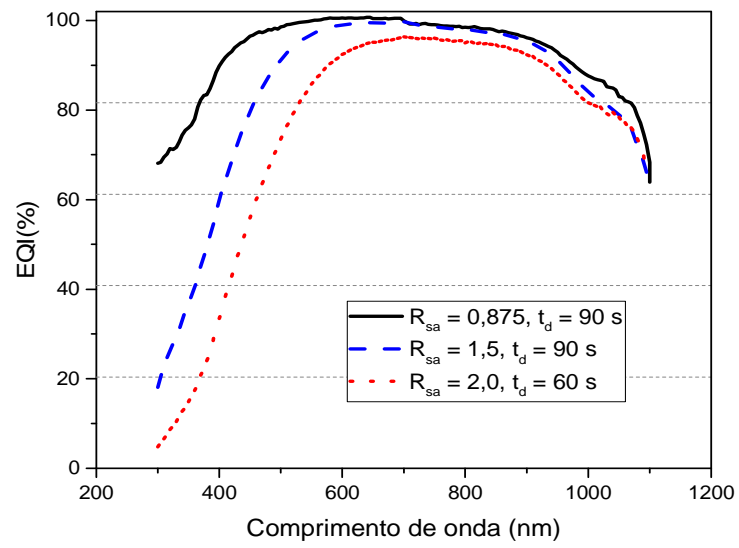


Figura 4.26. Eficiência quântica interna das células solares com maior eficiência processadas com R_{sa} de 0,875, 1,5 e 2,0 e os menores tempos de deposição do filme AR de SiNx.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Ao avaliar a espessura e a refletância do filme AR de nitreto de silício por PECVD em função da razão da vazão de gases silano e amônia e do tempo da deposição, conclui-se que, ao aumentar a R_{sa} , o comprimento de onda que corresponde a mínima refletância se desloca para maiores comprimentos de onda e aumenta a espessura do filme AR de nitreto de silício. Comparando-se entre as mesmas R_{sa} antes e depois da queima, observou-se que, independente do tempo de deposição, o comprimento de onda que corresponde ao mínimo da refletância deslocou-se para maiores comprimentos de onda e que ocorreu uma redução da refletância para comprimentos de onda maiores que 800 nm, principalmente a partir de 950 nm. Este resultado foi notado para os três valores de R_{sa} . As menores refletâncias médias foram da ordem de 2 % e foram obtidas para R_{sa} de 0,875 e 1,5.

Concluiu-se que a partir da análise da passivação do filme AR de nitreto de silício em função da razão da vazão de gases (amônia e silano) e do tempo da deposição, por meio do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, que não foi possível observar uma clara influência da R_{sa} no tempo de vida dos minoritários. Entretanto, constatou-se que o filme de nitreto de silício é capaz de passivar a superfície das lâminas de silício após o processo de queima das pastas metálicas.

Da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, verificou-se que o processo de queima pode afetar de forma diferente a região dopada com boro e a região dopada com fósforo. Na maioria das amostras, o tempo de vida aumentou com o processo de queima, aumentando o valor mínimo e máximo. Também constatou-se que os valores do tempo de vida com maior frequência, aumentaram após o processo de queima, tanto no emissor quanto no BSF de boro. Em algumas amostras, observou-se que o processo de queima

praticamente não alterou o valor mínimo e máximo do tempo de vida, porém mudou a distribuição bidimensional de forma diferente na região dopada com boro e no emissor de fósforo.

A partir da comparação entre os parâmetros elétricos e o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários de células solares com filme AR de nitreto de silício constatou-se que as células solares com maior eficiência foram obtidas com o menor valor de R_{sa} e menor tempo de deposição. Isso ocorre porque ao aumentar a razão entre o gás silano e o gás amônia na deposição do filme de nitreto de silício, diminuí todos os parâmetros elétricos. A maior eficiência, de 16,0 %, foi obtida com R_{sa} de 0,875 e t_d de 90 s. Esta eficiência é similar à eficiência de células solares com campo retrodifusor homogêneo de alumínio. Os parâmetros elétricos desse dispositivo foram: $J_{sc} = 33,9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 597,2 \text{ mV}$ e $FF = 0,789$. Conclui-se também que ao aumentar a R_{sa} ocorre uma redução dos valores do comprimento de difusão mínimo, médio e máximo dos portadores de carga minoritários independentemente do tempo de deposição.

Analisando a passivação do filme AR de nitreto de silício em função da razão dos gases silano e amônia e do tempo da deposição, concluiu-se por meio da eficiência quântica interna das células solares que quanto maior a R_{sa} e o tempo de deposição, menor é a passivação no emissor frontal de fósforo. Portanto, a maior concentração de amônia na câmara de processamento resultou em melhor passivação do emissor de fósforo. Também concluiu-se que, com o menor valor de R_{sa} ocorre uma melhora da passivação do BSF de boro.

Como continuidade deste trabalho, sugere-se realizar o estudo da passivação e a influência nos parâmetros elétricos das células solares de filme fino de nitreto de silício, depositados por PECVD, com R_{sa} menores que 0,875, bem como depositados com temperaturas menores que 400 °C. Também sugere-se analisar a influência de uma etapa de pré-plasma, antes da deposição do filme fino de nitreto de silício.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERLE, A. G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 8, p. 473-487, 2000.

ABERLE, A. G. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 65, p. 239-248. 2001.

ALAYO, M. I; Pereyra, I; Scopel, W. L; Fantini, M. C. A. On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (pecvd) silicon films. *Thin Solid Films*, vol. 402, p. 154–161, 2002.

ALCANTARA, S. P. **Células Solares de Silício: Fundamentos y Aplicaciones**. Mágama, 2008.

AMENDOLA, S. Overview of manufacturing processes for solar-grade silicon. President, RSI Silicon. Easton, PA. Maio, 2011.

BENTZEN, A. Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells. Oslo. 2006. 271p. Tese de Doutorado. Universidade de Oslo, Noruega.

BLECH, M.; et al. Detailed study of PECVD silicon nitride and correlation of various characterization techniques. **In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: Hamburg: EU PVSEC, 2009, p. 21-25. 2009.

BOSE, M.; BASA, D.K.; BOSE, D.N. Effect of ammonia plasma pretreatment on the plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films. *Materials Letters* **48**. p. 336–341, 2001.

BOWDEN, S; Honsberg, C; PVCDROM. Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/surface-recombination>>. Acesso em: 27 de julho de 2015.

BRUSCHI, D. L.; Moehlecke, A.; Zanesco, I.; Costa, R. C. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por Boro. **Revista Matéria**, vol. 16, nº. 3, p. 775 – 787, 2011.

CENCI, A. S. **Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n⁺**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CENTROTHERM PHOTOVOLTAICS. Selective Emitter Technology. Disponível em: <<http://p195894.mittwaldserver.info/en/products-services/solar-cellmodule/technology/selective-emitter-technology.html>>. 1997-2016. Acesso em: 11 novembro 2015.

CHANDER, S; Purohit, A; Sharma, A; Nehra, S. P; Dhaka, M. S. Impact of temperature on performance of series and parallel connected mono-crystalline silicon solar cells. **Energy Reports**. p. 175-180. 2015.

COTTER, J. E; Guo, J. H; Cousins, P. J; Abbott, M. D; Chen, F. W; Fisher, K.C. P-Type Versus n-Type Silicon Wafers: Prospects for High-Efficiency Commercial Silicon Solar Cells. **Ieee Transactions on Electron Devices**, vol. 53, nº. 8, Agosto, 2006.

CRESTANI, T. **Desenvolvimento do Campo Retrodifusor Seletivo de Alumínio e Boro em Células Solares de Silício**. Porto Alegre. 2016. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

DAO, V. A.; Jongkyu, H.; Youngkuk, K.; Kyunghae, K.; Lakshminarayan, N.; Yi, J. Optimized surface passivation of n and p type silicon wafers using hydrogenated SiNx layers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2880-2883, 2010.

Di FRANCO, C.; Scamarcio, G. Influence of substrate pre-treatments on the growth of SixNyHz thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Surface & Coatings Technology** **202**. p.3081–3087, 2008.

DO KIM, Y.; Park, S.; Song, J.;Tark, S. J.; Kang, M. G.; Kwon, S.; Yoon, S.; Kim, D. Surface passivation of crystalline silicon wafer via hydrogen plasma pre-treatment for solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells** **95**. p.73–76, 2011.

DUCHAMP, M.; Lachmann, M.; Boothroyd, C. B.; Kovács, A.; Haug, F.-J.; Ballif, C.; Dunin-borkowski, R. E. Compositional study of defects in microcrystalline silicon solar cells using spectral decomposition in the scanning transmission electron microscope. **Applied Physics Letters** **102**, 2013.

DURAN, C., Eisele, S., Buck, R., Kopecek, R., Köhler, J. R., Werner, J. H. Bifacial Solar Cells with Selective B-BSF Laser Doping. In: **Proc. 24th European Photovoltaics Solar Energy Conference**. p. 1775-1778. 2009.

EL AMRANI, A; Bekhtarl, A; Elkechai, A; Menari, H; Mahiou, L; Maoudj, M. Efficient passivation of solar cells by silicon nitride. **Vacuum**, v. 120, p. 95-99, 2015.

EPIA. Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018. Disponível em: <<http://www.epia.org/news/publications/>>. Acesso em: 09/03/2016.

FAGUNDES, R. S. **Análise de Filmes Antirreflexo de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício em Células Solares p⁺nn⁺**. Porto Alegre. 2012. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERREIRA. R. R.; Silva, P.C.F. Energia Solar FV- Geração de Energia Limpa. CONNEPI, 2010.

FREUND, L.B.; Suresh, S. **Thin Film Materials. Stress, Defect, Formation and Surface Evolution**. Janeiro, 2003.

GARCIA, S. B. **PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM FORNO PARA PROCESSAMENTO DE CÉLULAS SOLARES**. Porto Alegre. 2009. 181p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GARCIA, S. B. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares $p^{+}nn^{+}$ com Emissor Seletivo e Homogêneo**. Porto Alegre. 2016. 198p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GARRETT, H. Enter the Dragon, **Science e Technology**. Cell Production, 2011.

GONÇALVES, V. A. **Desenvolvimento de Células Solares: Influência do Processo de Formação do Campo Retrodifusor com Pasta de Alumínio**. Porto Alegre. 2013. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GOODRICH, A., Hacke, P., Wang, Q., Sopori, B., Margolis, R., James, T. L., Woodhouse, M. A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement to opportunities for further reductions in manufacturing costs. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 114, p. 110–135. 2013.

GREEN, M. A. Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications. Sydney: **UNSW Photovoltaics**. p. 274. 1992.

GREEN, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, p. 183–189, 2009.

GU, X.; Yu, X.; Xu, J.; Fan, R.; Yang, D. Towards thinner and low bowing silicon solar cells: form the boron and aluminum co-doped back surface field with thinner metallization film. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v. 21, p. 456-461, 2011.

GU, X.; Yu, X.; Yang, D. Efficiency improvement of crystalline silicon solar cells with a backsurface field produced by boron and aluminum co-doping. **Scripta Materialia**. v. 66, p. 394–397, 2012.

HAUSER, A.; Spiegel, M.; Fath, P.; Bucher, E. Influence of an ammonia activation prior to the PECVD SiN deposition on the solar cell performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells** **75**. p.357–362, 2003.

HILALI, M. M.; Gee, J. M.; Hacke, P. Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 91, p.1228 – 1233, 2007.

JONES, R. V. **Semiconductores – Materials Processing – Eletronic Devices and Circuits** – Engineering Sciences 154. Disponível em: <http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html>.2011. Acesso em: 29/03/2016.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. 2012.

LIAO, B., Hoex, B., Aberle, A. G., Chi, D., Bhatia, C. S. Excellent c-Si surface passivation by lowtemperature atomic layer deposited titanium oxide. **Applied Physics Letters**. 104, 253903 1-4. DOI: 10.1063/1.4885096. 2014.

LONGEWAY, P. A. Plasma Kinetics, in Semiconductor and Semimetals, 21A, Edited by J. I. Pankove, p.179-193, 1984.

LORENZO, E. **Electricidad Solar - Ingenieria de los Sistemas Fotovoltaicos**. 1a. ed. España: Progensa, p.338. 1994.

LUQUE, A.; Hegedus, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley & Sons, England. p.1115. 2003.

LY, M.; Eberhardt, D.; Filomena, G. Z.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. **In: 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Milão, p. 1532-1534.

MALLMANN, A. P. **Otimização por Simulação e Desenvolvimento de Células Solares com Emissor Posterior Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2011. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MARKVART, T.; Castañer, L. Chapter 2: Low cost industrial technologies of crystalline. **Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation**. ELSEVIER, Oxford, p.503, 2005.

MELLO, H. A.; Biasi, R. S. **Introdução à Física dos Semicondutores**. Editora Edgar Blucher. 1975.

METZ, A.; Adler, D.; Bagus, S.; Blanke, H.; Bothar, M.; Brouwer, E. *et al.* Industrial high performance crystalline silicon solar cells and modules based on rear surface passivation technology. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 120, p. 417-425, jan. 2014.

MOEHLECKE, A., Zanesco, I. **Em: Caderno de Altos Estudos 10**. Energia Solar Fotovoltaica no Brasil: Situação Atual e Perspectivas para Estabelecimento de Indústrias Apoiadas em Programas de P&D e Financiamento. Brasília. p.193-202. 2012.

MOEHLECKE, A., Osório, V. C. O., Zanesco, I. Analysis of thin Bifacial Silicone Solar Cells with Locally Diffused and Selective Back Surface Field. **Materials Research**, vol. 17, nº 5. 2014.

MOEHLECKE, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. **Relatório Técnico**, convênio FINEP 2102/09.2015.

MOON, I.; Kim, K.; Thamilselvan, M.; *et al.* Selective emitter using porous silicone for crystalline silicone solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 93, p. 846–850, 2009.

NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**. UK: Imperial College, p.384. 2003.

OHMI, T.; Imaoka, I.; Sugiyama, I.; Kezuka, T. Metallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 139, n. 11, p. 3317-3335, nov. 1992.

PEREZ, E; Leong, E. **Group Activity 6 Report**. University of Maryland, Department of Electrical and Computer Engineering. Disponível em: <<http://www.ece.umd.edu/class/enee416.F2009/GroupActivities/Report6.pdf>>. [2009]. Acesso em: 21 de setembro de 2015.

PÉREZ-SÁNCHEZ, G. F.; Pérez, M.; Morales-Acevedo, A. Silicon Solar Cells using low cost TiO₂ thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis. In: **2nd Internacional Conference on Electrical and Eletronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005)**. Cidade do Mexico. Anais. p. 444-446. 2005.

PHAM, T.; Zhang, W. Improving Solar Cell Performance by Full Aluminum Back Surface Field. In: 35th, **IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC:2010**, pp. 1019 – 1022.

RAHMAN, M. Z. Status of Selective Emitters for p-Type c-Si Solar Cells. **Scientific Research**. v. 2, p. 129-134, 2012.

RAHMAN, M. Z., Khan, S. I. Advances in surface passivation of c-Si solar cells. **Mater Renew Sustain Energy**. 1:1, 1-11. DOI 10.1007/s40243-012-0001-y. 2012.

REN 21. **Global Status Report. Renewables**, 2016.

RICHARDS, B. S.; Cotter, J. E.; Honsberg, C. B. Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers. **Applied Physics Letters**. v. 80, n. 7, p.1123-1125, 2002.

RICHARDS, B. S. **Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells**. Sidney. 2002. 261p. Tese (Doutorado em Filosofia). Centro de Engenharia Fotovoltaica e a Faculdade de Engenharia Elétrica Universidade de New South Wales, Austrália.

RICHARDS, B. S. Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v. 12, p. 253-281, 2004.

SCHINDLER, F; Michl, B; Krenckel, P; Riepe, S; Feldmann, F; Benick, J; Warta, W; Schubert, M. C. Efficiency Potential of p- and n- Type High Performance Multicrystalline Silicon. **Energy Procedia**. vol. 77. p. 633-638. 2015.

SOUZA, S. F.; Patrocínio, A. O. A Química de Coordenação e a Produção de Combustíveis Solares. **Química Nova**, Vol. 37, No. 5, 886-895, 2014.

SWART, J. W.; Estrutura de dispositivos semicondutores. In: SWART, J. W. (org). **Materiais Elétricos: Fundamentos e semicondutores**. Cap. 9, Campinas: UNICAMP, 2003. p. 1-60.

Thickness, Shape and Flatness Measurement of Semiconductor Wafers. Disponível em: http://opsemi.com/index.php?_m=mod_article&_a=article_content&article_id=169. 2009-2012. Acesso em: 05 de janeiro 2016.

THOMSON, A.; McIntoshi, K. Light-enhanced surface passivation of TiO₂-coated silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v. 20, p. 343-349, 2012.

URUENA, A. et al. Rear contact and BSF formation for local Al-BSF solar cells. **Energy Procedia**, Leuven, v. 27, p. 561 – 566, 2012.

VALLERA, A. M.; **Meio Século de História Fotovoltaica. Departamento de Física e Centro de Física da Matéria Condensada (CFMC)**. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2006.

VÁZQUEZ, C.; Alonso, J.; Vásques, M. A. *et al.* Efficiency of commercial Cz-Si solar cell with a shallow emitter. **Materials Science and Engineering B**, v. 172, p. 43-49, 2010.

VEJA, A. M. Energia Solar Fotovoltaica. Instituto de Energia Solar. E. T. S. I. Telecomunicaciones. Universidade Politécnica de Madrid.

WENHAM, S. R.; Green, M. A. Silicon Solar Cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 4, p. 3-33, 1996.

WAN, Y., McIntosh, K. R., Thomson, A. F., Cuevas, A. Low surface recombination velocity by low absorption silicon nitride on c-Si. **IEEE Journal of Photovoltaics**. vol. 3, p. 554-559. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2012.2215014. 2013.

YANG, L. *et al.* High efficiency screen printed bifacial solar cells on monocrystalline CZ silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, vol. 19, p. 275-279, 2011.

ZANESCO, L; Moehlecke, A. Development of silicon solar cells and photovoltaic modules in Brazil: analysis of a pilot production. **Materials Research**, vol. 15, p. 581-588, 2012.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. **Relatório Final de Projeto FINEP**. Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08, 2012, p. 837.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Processo de Difusão de Dopantes em Lâminas de Silício para a Fabricação de Células Solares. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI12030606, BR 10 2012 030606 9. 30 nov 2012. 2012. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

ZANESCO, I.; Gonçalves, V. A.; Moehlecke, A. Influence of the aluminum paste surface density on the electrical parameters of silicon solar cells. **Energy Procedia**, vol. 57, p. 47-55, 2014.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Analysis of the silicon dioxide passivation and forming gas annealing in silicon solar cells. **Conference Proceedings Solar World Congress**. Daegu, Korea. p. 08 – 12. 2015.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação. **Relatório Final de Projeto**. Convênio ELETROSUL nº 1110140010, 2016, p. 379.

ZHAO, J.; Green, M. A. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 38: p. 1925–1934, 1991.