

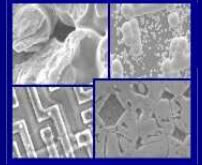


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS COM CAMPO
RETRODIFUSOR LOCALIZADO DE ALUMÍNIO E SELETIVO DE
BORO E ALUMÍNIO**

VANESSA DA CONCEIÇÃO OSÓRIO

LICENCIADA EM FÍSICA

Me. EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS E MATEMÁTICA

**TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
Novembro, 2012**



PUCRS

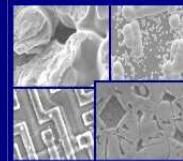
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS COM CAMPO RETRODIFUSOR LOCALIZADO DE ALUMÍNIO E SELETIVO DE BORO E ALUMÍNIO

VANESSA DA CONCEIÇÃO OSÓRIO

LICENCIADA EM FÍSICA

Me. EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS E MATEMÁTICA

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADORA: PROFA. DRA. IZETE ZANESCO

Trabalho realizado 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado aos Projetos: "Células solares bifaciais em substratos finos e com região p^+ localizado", financiado pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D, contrato CEEE/9942397 e "Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n" financiado pela FINEP contrato Ref. N° 2102/09 e CNPq contrato n° 563581/2010-7.

**Porto Alegre
Novembro, 2012**

Dedico esta tese à minha
família, por todo o amor,
apoio, incentivo...

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Nílton e Glacy, por estarem sempre ao meu lado. Vocês são os melhores!

Aos meus irmãos, em especial, à minha irmã Viviane Osório, por me apoiar, incentivar, ouvir, cuidar.

Aos amigos, que torceram por mim e que apesar da minha ausência, não me abandonaram.

Aos meus colegas do NT-Solar pela ajuda e contribuição. Em especial, a minha amiga Juliane Marcolino, com quem pude compartilhar momentos de angústia e alegria. A Angélica Cenci, Natália Lopes, Vanessa Alves e Deise, a amizade de vocês tornou tudo mais fácil!

Aos professores, Adriano Moehlecke e Izete Zanesco, pela orientação e aprendizado.

Aos membros da banca, pela presença e por disporem de seu tempo para leitura desta tese.

À PUCRS, pela bolsa de estudos concedida no início do doutorado.

À Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D e a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, pelo apoio financeiro recebido durante o doutorado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1. Introdução.....	20
1.2. Objetivos	23
2. CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS E CÉLULAS SOLARES EM LÂMINAS FINAS	24
2.1 Células Solares	24
2.1.1. Princípio de Funcionamento	24
2.1.2. Geração e Recombinação dos Portadores de Carga Minoritários	25
2.1.3. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários	26
2.1.4. Características Elétricas das Células Solares.....	29
2.1.5. Processo Básico de Fabricação de Células Solares Monofaciais Industriais	33
2.2. Técnicas de Caracterização	34
2.3. Células Solares Bifaciais	37
2.3.1. Célula Solar Bifacial com Dupla Junção ou Célula Transistor.....	38
2.3.2. Célula Solar Bifacial com Passivação Dielétrica	39
2.3.3. Célula Solar Bifacial com Campo Retrodifusor (BSF).....	39
2.4. Células Solares em Lâminas Finas	44
2.4.1. Desafios na Fabricação de Células Solares Sobre Lâminas Finas.....	46
2.4.2. Processos de Afinamento de Lâminas de Silício	47
2.4.3. Passivação da Superfície.....	49
2.4.4. Formação da Região p^+ em Lâminas Finas	51
2.4.5. Formação das Malhas Metálicas em Lâminas Finas	55
3. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS EM SUBSTRATO CZ	59
3.1. Obtenção de Lâminas Finas	60
3.2. Processo Básico de Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas	66

3.2.1. Texturação	67
3.2.2. Limpeza	69
3.2.3. Oxidação, Deposição de Resina e Ataque de Óxidos.....	70
3.2.4. Difusão de Fósforo.....	71
3.2.5. Passivação da Superfície.....	72
3.2.6. Deposição do Filme Antirreflexo	73
3.2.7. Deposição de Alumínio na Face p ⁺	73
3.2.8. Corte das Bordas com Radiação <i>Laser</i>	77
3.3. Otimização dos Processos de Fabricação das Células Solares em Lâminas Finas 78	
3.3.1. Texturação de Lâminas Finas	78
3.3.2. Difusão de Fósforo (POCl ₃).....	83
3.3.3. Otimização da Temperatura de Difusão de Al e Queima Simultânea da Pasta de Ag	84
3.3.4. Análise do Óxido de Passivação.....	86
3.3.5. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários nas Lâminas após as Etapas do Processo	89
3.3.6. Análise do Processo de Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas com BSF Local de Al na Face Posterior	95
3.3.7. Simulação e Análise das Características Elétricas de Células Solares Bifaciais Finas.....	96
3.3.7.1. Células Solares Bifaciais com BSF Total	97
3.3.7.2. Células Bifaciais com Região de BSF Localizada.....	103
3.3.8. Difusão de Boro para Formação de Campo Retrodifusor	113
3.3.8.1. Processo α	114
3.3.8.2. Processo β	122
3.3.8.3. Deposição de Filme AR na Face p ⁺	139
3.3.8.4. Análise de Produtividade (<i>yield</i>).....	140
3.3.8.5. Comparação com o Estado da Arte	141
4. CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	145
5. REFERÊNCIAS.....	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases Al-Si [28].	29
Figura 2.2. Esquema de funcionamento de uma célula solar. Os círculos não preenchidos representam lacunas e os preenchidos representam elétrons [17].	30
Figura 2.3. Curva característica J-V de uma célula solar sob condições padrão de medição ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 1000\text{ W/m}^2$ e AM1,5G).	31
Figura 2.4. Circuito elétrico equivalente de uma célula solar [30].	32
Figura 2.5. Esquema de um processo de fabricação industrial de células solares monofaciais [25].	33
Figura 2.6. Estação de quatro pontas utilizada para medição da resistência de folha.	34
Figura 2.7. Sistema completo desenvolvido no NT-Solar/PUCRS para caracterização elétrica de células solares (a) simulados solar e (b) célula solar com contato elétrico.	37
Figura 2.8. Módulo fotovoltaico concentrador estático com células solares bifaciais [35].	38
Figure 2.9. Figura representativa de uma célula solar bifacial com passivação dielétrica [4].	39
Figura 2.11. Estrutura de bandas de uma célula n^+pp^+ em equilíbrio térmico [15].	41
Figura 2.12. Micrografia da seção transversal de uma amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV), para: (a) BSF não uniforme e (b) BSF uniforme [48].	44
Figura 2.13. Efeito da espessura da lâmina sobre a eficiência da célula, obtida por simulação com o programa computacional PC-1D [59] utilizando a estrutura de P/Al monofacial e P/B bifacial [5].	45
Figura 2.14. Sistema com múltiplos fios para corte de lâminas de silício [17].	48
Figura 2.15. Fotografia de uma lâmina de silício fina e flexível com $42\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e com células solares fabricadas [12].	49
Figura 2.16. Estrutura básica de uma célula solar bifacial, n^+pp^+ , com BSF localizado de Al.	52
Figura 2.17. Célula solar bifacial com BSF de alumínio localizado sob a malha metálica [11].	52
Figura 2.18. Teste comparativo entre duas pastas de Al [10].	54

Figura 2.19. Temperatura de queima da pasta metálica para lâminas com espessuras diferentes [3].	58
Figura 2.20. Eficiência da célula solar em função da espessura com otimização e não otimização dos perfis de temperatura de queima da pasta metálica [3].	58
Figura 3.1. Estrutura da célula solar bifacial fina fabricada com o processo básico..	59
Figura 3.2. Lâminas fixadas no suporte de teflon.....	60
Figura 3.3. Espessura final da lâmina em função do tempo de exposição das lâminas durante o teste 1.	61
Figura 3.4. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 2.	62
Figura 3.5. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 5.	63
Figura 3.6. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 6.	63
Figura 3.7. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 7.	64
Figura 3.8. Flexibilidade da lâmina de Si-Cz, com espessura de $(123 \pm 3) \mu\text{m}$, após o teste 9.	65
Figura 3.9. Problemas de uniformidade nas bordas das lâminas.....	66
Figura 3.10. Esquema do processo básico de fabricação de células solares bifaciais finas, com estrutura n^+pp^+ , com região p^+ localizada.	67
Figura 3.11. Trajetória da radiação solar em uma superfície texturada [24].	68
Figura 3.12. Micrografia da superfície de uma lâmina de silício texturada. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV): (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x.....	69
Figura 3.13. <i>Spinner</i> utilizado para deposição da resina.....	71
Figura 3.14. Forno de difusão convencional da marca Bruce.	72
Figura 3.15. Detalhe da câmara de evaporação, onde são fixadas as lâminas de silício.	73
Figura 3.16. (a) Equipamento <i>screen printer</i> e (b) detalhe da colocação da máscara serigráfica.....	74
Figura 3.17. Desenho da máscara de metalização com 38 trilhas de $100 \mu\text{m}$ de largura, duas barras coletoras (<i>busbar</i>) de 2 mm de largura.	74

- Figura 3.18. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre o substrato [86]..... 75
- Figura 3.19. (a) Esquema e (b) foto do forno de queima de pastas serigráficas..... 77
- Figura 3.20. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das lâminas de silício e (b) detalhe interno do equipamento..... 78
- Figura 3.21. Refletância em função do comprimento de onda medido num intervalo de 350 a 1250 nm, no espectrofotômetro Lambda 950, das amostras do teste 2. 79
- Figura 3.22. Micrografia da superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 730x para distribuição das pirâmides.... 80
- Figura 3.23. Refletância em função do comprimento de onda das amostras do teste 3. 81
- Figura 3.24. Micrografia da superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 730x para distribuição das pirâmides.... 82
- Figura 3.25. Medidas da resistência de folha da região n^+ em 13 pontos, com média aritmética de $32 \Omega/\square$ 83
- Figura 3.26. Perfil da concentração de fósforo para lâmina dopada com $POCl_3$ 84
- Figura 3.27. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares: (a) sem SiO_2 (variação de $62 \mu m$ a $86 \mu m$), (b) com SiO_2 na face posterior (variação de $82 \mu m$ a $101 \mu m$) e (c) com óxido em ambas as faces (variação de $81 \mu m$ a $114 \mu m$). 88
- Figura 3.28. Tempo de vida dos portadores minoritários medido pela técnica do decaimento da fotocondutividade após as etapas do processo de fabricação de células solares: (a) processo comum a todas as lâminas, (b) processo para as lâminas com óxido crescido e (c) processo para as lâminas com óxido reduzido. 91
- Figura 3.29. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μPCD medidos após os passos de processamento das lâminas: (a) inicial, (b) texturação, (c) oxidação e (d) difusão de fósforo. 93
- Figura 3.30. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μPCD medidos nas etapas do processo com óxido crescido: (a) depois do crescimento do óxido ($800 \text{ }^\circ C$), (b) depois da secagem das pastas ($150 \text{ }^\circ C$) e (c) após a queima/difusão das pastas ($850 \text{ }^\circ C$). 93
- Figura 3.31. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μPCD medidos nas etapas do processo

com óxido reduzido: (a) depois da secagem das pastas (150 °C) e (b) após a queima/difusão das pastas (850 °C)..... 94

- Figura 3.32. Mapa do tempo de vida dos portadores minoritários, com precipitação de oxigênio, obtidas pela técnica μ PCD nas etapas de: (a) fase inicial e (d) após oxidação (1000 °C)..... 95
- Figura 3.33. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 50 μ s. 98
- Figura 3.34. Eficiência em função da espessura das células solares, iluminadas pela face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a) 10 μ s e (b)100 μ s. 100
- Figura 3.35. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 50 μ s. 101
- Figura 3.36. Eficiência em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a) 10 μ s e (b) 100 μ s. 103
- Figura 3.37. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 50 μ s. 106
- Figura 3.38. Eficiência em função da espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a)10 μ s e (b)100 μ s. 107
- Figura 3.39. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF local, iluminada na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritário de 50 μ s..... 108
- Figura 3.40. Gráfico da eficiência versus a espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de carga de (a)10 μ s e (b)100 μ s..... 110
- Figura 3.41. Eficiência em função da espessura para comparar células bifaciais iluminadas pela face n^+ , com BSF total e local, para tempos de vida de (a)10 μ s, (b)50 μ s e (c)100 μ s, e velocidade de recombinação para células com passivação e sem passivação. 111

- Figura 3.42. Eficiência em função da espessura para comparar células bifaciais iluminadas pela face p^+ , com BSF total e local, para tempos de vida de (a) 10 μs , (b) 50 μs e (c) 100 μs , e velocidade de recombinação para células com passivação e sem passivação. 112
- Figura 3.43. Modelo de célula solar bifacial fina com BSF seletivo de Al e boro..... 113
- Figura 3.44. Esquema do processo com difusão de boro após a difusão fósforo [92]. 115
- Figura 3.45. Comparação dos perfis da concentração de fósforo do processo α (linha azul) com o do processo básico (linha preta). 116
- Figura 3.46. Profundidade da região p^+ para lâmina dopada com PBF20 e R_{\square} de 29 Ω/\square 116
- Figura 3.47. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato Cz e com o processo α , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ 119
- Figura 3.48. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato FZ e com o processo α , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ 120
- Figura 3.49. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, medidos pela técnica LBIC, das melhores células solares fabricadas com processo α e usando Si-Cz: (a) com SiO_2 (variação de 190 μm a 550 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 270 μm a 520 μm). 121
- Figura 3.50. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, medidos pela técnica LBIC, das células solares mais eficientes fabricadas com o processo α e lâminas de Si-FZ: (a) com SiO_2 (variação de 330 μm a 610 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 280 μm a 490 μm). 122
- Figura 3.51. Esquema do processo em que a difusão de boro ocorre antes da difusão de fósforo [93]. 123
- Figura 3.52. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas com o processo β em substrato de silício Cz, com emissor n^+ de 33 Ω/\square , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ 126
- Figura 3.53. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato FZ com o processo β , com emissor n^+ de 33 Ω/\square , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ . 127
- Figura 3.54. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, obtidos pela técnica LBIC, das células solares fabricadas pelo processo β e usando Si-Cz (parâmetros elétricos das células estão na Tabela 3.14: (a) com SiO_2 (variação de 270 μm a 580 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 330 μm a 560 μm). 128

- Figura 3.55. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares fabricadas com o processo β em Si-FZ (parâmetros elétricos das células estão na Tabela 3.15: (a) com SiO_2 (variação de 390 μm a 630 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 370 μm a 560 μm). 128
- Figura 3.56. Perfis de concentração de fósforo do processo β com emissor n^+ de 43 Ω/\square e do processo α com emissor n^+ de 33 Ω/\square 129
- Figura 3.57. Perfil de átomos de boro relativo ao processo β 130
- Figura 3.58. Curva J-V da melhor célula solar bifacial fina fabricado com o processo β modificado (com região n^+ de $R_{\square} = 43 \Omega/\square$) em substrato Cz, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ 133
- Figura 3.59. Curva J-V das células solares bifaciais finas mais eficientes fabricadas com o processo β “modificado” (com região n^+ $R_{\square} = 43 \Omega/\square$) e lâminas de silício FZ, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ 135
- Figura 3.60. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares em Si-Cz: (a) com óxido (variação de 400 μm a 620 μm) e (b) sem óxido (variação de 350 μm a 580 μm) do processo β “modificado” e, (c) com óxido em ambas as faces (variação de 81 μm a 114 μm) e (d) sem SiO_2 (variação de 62 μm a 86 μm) do processo básico (sem difusão de boro). 136
- Figura 3.61. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares fabricadas com o processo β “modificado” (região n^+ com R_{\square} de 43 Ω/\square) e com Si-FZ (a) com SiO_2 (variação de 410 μm a 670 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 330 μm a 560 μm). 137
- Figura 3.62. Imagem obtida por MEV para amostra do processo β modificado: (a) seção transversal (1000x), (b) a largura da trilha (500x), (c) seção transversal com altura da trilha formada pela pasta Al e profundidade do BSF local (2000x) e (d) o EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-x) da região do BSF local. 138
- Figura 3.63. Porcentagem do número de lâminas quebradas em função da etapa do processamento de fabricação de células solares bifaciais finas. 141
- Figura 3.64. Esquema dos processos de fabricação de células solares finas produzidas (a) neste trabalho, (b) por Steckemetz *et. al.* [73] e (c) por Recart [72]. 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Resultados e perspectivas futuras do projeto <i>BiThink</i> [6].....	48
Tabela 2.2. Características elétricas de células solares bifaciais iluminadas pela face n^+ , após variação no índice de refração do SiN_x e porcentagem de BSF local de Al depositado na face posterior [11].....	53
Tabela 2.3. Características elétricas de células solares bifaciais iluminadas pela face pp^+ , após variação no índice de refração do SiN_x e porcentagem de BSF local de Al depositado na face posterior [11].....	53
Tabela 3.1. Resultados das espessuras finais das lâminas após exposição de 110 min ao banho de afinamento.....	65
Tabela 3.2. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais sem SiO_2 e com filme AR na face n^+	85
Tabela 3.3. Características elétricas da melhor célula processada sem passivação com SiO_2 e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.....	86
Tabela 3.4. Parâmetros elétricos de células solares bifaciais com passivação da superfície posterior (SiO_2 reduzido) e com passivação em ambas as faces (SiO_2 crescido).....	87
Tabela 3.5. Características elétricas da célula solar mais eficiente com SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.....	88
Tabela 3.6. Parâmetros utilizados para simulação das células solares bifaciais em lâminas finas.....	97
Tabela 3.7. Dados do tempo de vida, coeficiente de difusão e comprimento de difusão dos portadores minoritários para três concentrações de dopagem (p^+), de acordo com o emissor para essa região p [23].....	104
Tabela 3.8. Parâmetros elétricos de células solares fabricadas com o processo α , com lâminas de silício Cz, com e sem óxido crescido a 800 °C.....	117
Tabela 3.9. Parâmetros elétricos de células solares fabricadas com o processo α , com lâminas de silício FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C.....	117
Tabela 3.10. Características elétricas das melhores células de Si-Cz, fabricadas com o processo α , com e sem SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação pelas faces n^+ e p^+	118

- Tabela 3.11. Características elétricas das melhores células de Si-FZ, fabricadas com o processo α , com e sem SiO₂ crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação pelas faces n⁺ e p⁺ 119
- Tabela 3.12. Parâmetros elétricos das células solares mais eficientes obtidas com o processo β , para lâminas de silício Cz, com e sem óxido crescido a 800 °C, quando iluminadas pela face n⁺ e p⁺. A resistência de folha da região n⁺ foi de 33 Ω/\square 124
- Tabela 3.13. Parâmetros elétricos das células solares mais eficientes obtidas com o processo β , para lâminas de silício FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C, quando iluminadas pela face n⁺ e p⁺. A resistência de folha da região n⁺ foi de 33 Ω/\square 124
- Tabela 3.14. Características elétricas das melhores células fabricadas com o processo β e usando Si-Cz, com e sem SiO₂ crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação nas faces n⁺ e p⁺. 125
- Tabela 3.15. Características elétricas das melhores células fabricadas com o processo β e usando de Si-FZ, com e sem SiO₂ crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação nas faces n⁺ e p⁺ 125
- Tabela 3.16. Parâmetros elétricos de células solares obtidas com o processo β “modificado”, para lâminas de Si-Cz, com e sem óxido crescido a 800 °C e resistência de folha da região n⁺ de 43 Ω/\square 130
- Tabela 3.17. Parâmetros elétricos de células solares obtidas com o processo β “modificado”, para lâminas de Si-FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C e resistência de folha da região n⁺ de 43 Ω/\square 131
- Tabela 3.18. Características elétricas das melhores células solares bifaciais fabricadas com o processo β “modificado” e usando Si-Cz, com e sem SiO₂ crescido, região n⁺ com R_□ de 43 Ω/\square e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D. 132
- Tabela 3.19. Características elétricas das melhores células solares bifaciais fabricadas com o processo β “modificado” e usando lâminas de silício FZ, com e sem SiO₂ crescido, região n⁺ com R_□ de 43 Ω/\square e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D. 134
- Tabela 3.20. Comparação das características elétricas da melhor célula fabricada com o processo β modificado e usando lâminas de Si-Cz para iluminação pela face p⁺, antes e após deposição de filme AR. 139
- Tabela 3.21. Comparação das características elétricas da melhor célula fabricada com o processo β “modificado” e usando lâminas de Si-FZ para iluminação pela face p⁺, antes e após deposição de filme AR. 140

Tabela 3.22. Comparação das características elétricas da melhor célula solar bifacial fabricadas com Si-Cz nesta tese com os resultados de outros autores para estrutura similares.....	142
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m^2
AR	Filme antirreflexo	
BSF	<i>Back Surface Field</i> ou campo retrodifusor	
Cz	Czochralski	
C_s	Concentração de átomos na superfície do substrato	cm^{-3}
CTO	Oxidação térmica clássica	
D	Difusidade	
D^+	coeficiente de difusão da região p^+	
FF	Fator de forma	(%)
FZ	Fusão Zonal Flutuante	
H ₂ O-DI	Água deionizada	
I	Corrente elétrica	(A)
I_0	Corrente de saturação no escuro	(A)
I_L	Corrente elétrica fotogerada	(A)
I_{mp}	Corrente no ponto de máxima potência	(A)
I_{sc}	Corrente de curto-circuito	(A)
G	Irradiância solar incidente	(W/m ²)
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	(mA/cm ²)
k	Constante de Boltzmann	
L^+	comprimento de difusão dos portadores minoritários da região p^+	m
L_D	Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários	m
LBSF	<i>Local Back Surface Field</i> ou campo retrodifusor localizado	
m	Fator de idealidade	
N	Concentração de dopantes da base	cm^{-3}
N^+	concentração de dopagem da região p^+	cm^{-3}
P_M	Potência máxima	(W)
q	Carga do elétron	
R_s	Resistência em série	(Ω)
r_s^*	Resistência em série específica	($\Omega.cm^2$)
R_p	Resistência em paralelo	(Ω)
R_{\square}	Resistência de folha	(Ω/\square)

Si-Cz	Silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski	
Si-FZ	Silício monocristalino crescido pela técnica de fusão zonal flutuante	
Si-mc	Silício multicristalino	
T	Temperatura	(K)
V	Tensão	(V)
V_{mp}	Tensão no ponto de máxima potência	(V)
V_{oc}	Tensão de circuito aberto	(V)
τ	Tempo de vida médio dos portadores de carga minoritários	(s)
η	Eficiência	(%)

RESUMO

OSÓRIO, Vanessa da Conceição. **Células solares bifaciais finas com campo retrodifusor localizado de alumínio e seletivo de boro e alumínio**. Porto Alegre. 2012. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar processos para fabricação de células solares bifaciais com estrutura n^+pp^+ , espessura da ordem de 150 μm , em substratos de silício Czochralski (Si-Cz), tipo p, com difusão localizada de alumínio realizada em forno de esteira, metalização por serigrafia e passivação com SiO_2 . Para comparação dos parâmetros elétricos, também foram utilizadas lâminas de silício Float Zone (FZ). Inicialmente, foi otimizado o processo de afinamento da espessura alcançando o valor de (146 ± 4) μm , após ocorreu a texturação, resultando na refletância média de 11,2 %. Foi realizado o processo de difusão/queima das pastas de Al e Ag/Al bem como foram analisadas diferentes formas de passivar as superfícies com SiO_2 . Observou-se que a melhor temperatura para a difusão/queima foi de 840 °C para células sem óxido passivador e de 850 °C para aquelas com uma camada de SiO_2 com espessura da ordem de 10 nm. A análise do tempo de vida dos portadores minoritários mostrou que a difusão de fósforo produziu *gettering*, mas devido à contaminação no forno de esteira, o tempo de vida dos portadores minoritários no final do processo ficou próximo ao valor inicial. Com o objetivo de aumentar a eficiência das células quando são iluminadas pela face p, com campo retrodifusor local de Al, foi depositado o dopante boro (PBF20) e testadas as diferentes ordens de difusão do boro no processo. Para o processo denominado de α , no qual o boro foi difundido depois do fósforo, a melhor célula solar obteve eficiência de 11,2 % quando iluminada pela face n^+ e 8,3 % quando iluminada pela face p^+ . Para o processo β , com a difusão de boro antes da de fósforo, com a região n^+ tendo resistência de folha de 43 Ω/\square e com deposição de filme antirreflexo em ambas as faces, atingiu-se a eficiência de 14 % quando a célula solar foi iluminada pela face n^+ e de 10,4 % quando iluminada pela face p^+ . Com a comparação dos resultados experimentais das células de Si-Cz e Si-FZ pode-se concluir que não há vantagem em usar substratos de maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial com os processos desenvolvidos.

Palavras-Chaves: células solares; células solares bifaciais finas; BSF local de Al.

ABSTRACT

OSÓRIO, Vanessa da Conceição. **Development of thin bifacial solar cells with local BSF by aluminum and selective of boron and aluminum.** Porto Alegre. 2012. Doctoral Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The aim of this work is to develop and optimize processes for manufacturing of bifacial silicon solar cells with n^+pp^+ structure and by using 150 μm thick p-type Cz-Si and FZ-Si wafers. Local BSF was implemented by Al deposited by screen-printing and diffused in a belt furnace and surfaces were passivated by SiO_2 . Initially, the process for thinning the wafers was optimized and the average value of (146 ± 4) μm was obtained after texturing, obtaining an average reflectance of 11.2 %. The Al and Ag/Al pastes diffusion/firing was optimized as well as analyzed different approaches to passivate the surfaces with SiO_2 . It was observed that the best temperature for diffusion/firing was 840 °C for cells without passivation oxide and 850 °C for those with a SiO_2 layer with a thickness of approximately 10 nm. The analysis of the minority-carrier lifetime showed that phosphorus diffusion produced gettering, but due to contamination in belt surface, minority-carrier lifetime decreased, reaching values similar to the initial. In order to improve the cell efficiency when it is illuminated by p face with local Al-BSF, boron (PBF20) was deposited on the rear face and two different orders of boron diffusion in the process were checked. For the process called α , in which the boron was diffused after phosphorus, the best efficiency obtained was 11.2% when the n^+ face was illuminated and it was 8.3% when the cell was illuminated by the p^+ side. For the process called β , with boron diffusion performed before the phosphorus diffusion (producing a n^+ region with sheet resistance of 43 Ω/\square) and with antireflective coating (AR) on both sides, the efficiency achieved was 14% when the solar cell was illuminated by n^+ face and it was of 10.4% when illuminated by p^+ face. With the comparison of experimental results of the Cz-Si and FZ-Si cells, it was possible to conclude that, there is no advantage in using substrates higher life time of minority carriers considering the developed processes.

Key Words: solar cells; thin bifacial solar cells; local Al-BSF.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A energia é um setor estratégico, pois dela dependem diversas atividades humanas, sendo inimaginável, atualmente, ausentar-se de sua utilização. As fontes de suprimentos de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão) dão sinais claros de esgotamento e obrigam governos e empresas a buscarem novas soluções [1,2]. Com a escassez destas reservas, o aumento de preço é inevitável e serve como argumento para que se comece a buscar outras formas de produzir a energia que se consome e se necessita [2]. Desta forma, a conversão direta de energia solar em elétrica por meio de células solares se destaca como uma das alternativas para os problemas atuais e futuros da demanda energética mundial.

Em países desenvolvidos, fortes investimentos estão sendo realizados para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes e/ou econômicos bem como para a aplicação destes a fim de suprir a crescente demanda por energia elétrica e reduzir as emissões de gás carbônico. Porém, a utilização de módulos fotovoltaicos ainda está em crescimento, quando comparada com outras formas convencionais de produção de energia elétrica.

O crescimento da indústria de módulos fotovoltaicos ocasionou a escassez de silício purificado no mercado mundial, aumentou o seu valor e conseqüentemente dos produtos que o utilizam como matéria-prima [3]. O elevado valor agregado dificulta a disseminação e a utilização da energia solar fotovoltaica. Desta forma, é fundamental o desenvolvimento de células solares capazes de obter boa eficiência e, que ao mesmo tempo tenham seu valor reduzido [3].

A célula solar bifacial é um dispositivo capaz de converter em energia elétrica à radiação solar que incide em ambas as faces. Vem sendo estudada desde os anos 60 [4]. Ainda hoje, a indústria não conseguiu empregar os avanços tecnológicos desenvolvidos para células monofaciais (somente uma face iluminada) nas estruturas bifaciais e assim permitir uma redução no custo do kWh produzido por

módulos com células bifaciais. Porém, estas podem apresentar vantagens quando reduzida sua espessura e comparadas com as monofaciais [5]. Projeto que envolvia vários grupos de pesquisa para o desenvolvimento de células bifaciais finas foi o *BiThink*. Financiado pela Comunidade Europeia, este projeto teve como objetivo reduzir os custos das células solares de silício industriais, por meio da diminuição da espessura das lâminas e da implementação de um processo de fabricação eficiente. O processo fabricado utilizou serigrafia para formar os contatos metálicos, alcançando a eficiência de 13,2 % na face p^+n e 12,7 % na face n^+n , para uma célula solar bifacial, fabricada sobre silício crescido pela técnica Czochralski (Si-Cz), tipo n e com 160 μm de espessura. As células bifaciais foram produzidas com regiões n^+ e p^+ homogêneas obtidas a partir da deposição de pastas com dopantes e difusão em forno de esteira, processos de alta produtividade [6].

A utilização da técnica de serigrafia para formar a malha metálica é outro fator que pode reduzir o custo do processo de fabricação, pois, é considerada uma técnica muito econômica para fabricação de células solares por ser rápida e poder ser utilizada em escala industrial. O alto custo das pastas metálicas é compensado pela alta produtividade [7]. Estudos [8-11] sugerem que a deposição de pasta de alumínio por serigrafia, para formação da região p^+ , ajuda na redução do custo da produção de célula solares. Esta região denominada campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*) cria um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície.

Bons resultados obtidos para células monofaciais finas como, por exemplo, eficiência de 16,7 %, com BSF total de Al na face posterior, ou seja, toda área posterior coberta, obtido por serigrafia, em Si-mc e espessura de 200 μm [8] e, de 19,4 % com BSF de alumínio localizado (LBSF), utilizando *laser* para formação dos contatos, silício crescido pela técnica de fusão zonal flutuante (Si-FZ) e espessura de 160 μm [12], despertaram o interesse de pesquisadores para o uso do BSF de Al, em células bifaciais com espessura reduzida. Porém, em células solares bifaciais, o BSF de Al deve ser realizado em áreas localizadas para que a radiação incidente na face posterior (onde está a região de BSF) possa ser absorvida.

A pesquisa em células solares de silício em lâminas com espessura reduzida está sendo destacada como tema importante para o crescimento e desenvolvimento da indústria de módulos fotovoltaicos. Laboratórios internacionalmente reconhecidos como o *Institute Fraunhofer* para Sistema Solares, em Freiburg, na Alemanha e o *Interuniversity Microelectronics Centre* (IMEC), na Bélgica vem trabalhando em processos de fabricação de células solares com esta característica [6,8,13,14]. A redução da espessura da lâmina de silício de 200-250 μm para 150 μm , por exemplo, pode produzir uma redução de custos de 12 %, para silício multicristalino e de 21 %, para silício monocristalino, do total dos custos de fabricação de um módulo fotovoltaico, desde que seja mantida a eficiência da célula [15]. Entretanto, alguns fatores como a maior probabilidade de quebra e a necessidade de formas eficientes de aprisionamento da radiação solar e de uma ótima passivação de superfície constituem-se em desafios para a fabricação de células solares finas.

Segundo levantamento realizado [16] a tendência do mercado mundial é a utilização de lâminas cada vez mais finas para fabricação de células solares fotovoltaicas. Estima-se que em 2013 estarão sendo utilizadas, em linha de produção, lâminas com espessura de 160 μm e, para 2015 lâminas com espessura de 140 μm .

Fabricar células com lâminas de aproximadamente 150 μm de espessura é um desafio considerando a necessidade de boa passivação, mas também, no que se refere aos processos de fabricação atualmente utilizados para lâminas de 200 μm .

Desta forma, esta proposta de tese está centrada no desenvolvimento de células solares bifaciais com espessura reduzida, em Si-Cz, tipo p, com passivação de superfície, difusão localizada de alumínio na face posterior formada em forno de esteira e metalização por serigrafia.

O ineditismo deste trabalho consiste no desenvolvimento de células solares bifaciais, com espessura de aproximadamente 150 μm , com difusão localizada de alumínio na face p⁺, formando uma região de BSF em forno de esteira e metalização por serigrafia.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar processos para fabricação de células solares bifaciais com estrutura n^+pp^+ , espessura da ordem de 150 μm , em silício Czochralski (Si-Cz), tipo p, com difusão localizada de alumínio realizada em forno de esteira, metalização por serigrafia e passivação com óxido de silício (SiO_2). Os objetivos específicos foram:

- Otimizar experimentalmente um processo para obtenção de lâminas de Si-Cz, tipo p, com espessura da ordem de 150 μm , assim como para a texturação das mesmas;
- Comparar diferentes temperaturas para a difusão de Al e queima simultânea da pasta de Ag ;
- Comparar os resultados experimentais de células solares com e sem passivação de superfície com SiO_2 ;
- Verificar a ocorrência de contaminação e/ou de mecanismos de *gettering* no processo de fabricação de células solares mediante a medida de tempo de vida dos portadores de carga minoritários;
- Comparar e analisar os resultados experimentais obtidos para a célula solar bifacial fina com BSF localizado de Al e região p^+ dopada com boro para o Si-Cz, com diferentes ordens da difusão de boro na sequência do processo de fabricação;
- Comparar células solares bifaciais fabricadas com silício Cz com dispositivos semelhantes obtidos com lâminas FZ quanto aos parâmetros elétricos medidos.

2. CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS E CÉLULAS SOLARES EM LÂMINAS FINAS

2.1 Células Solares

2.1.1. Princípio de Funcionamento

As células solares são dispositivos semicondutores utilizados para produzir energia elétrica a partir da conversão direta da energia solar. Quando a radiação solar incide em materiais semicondutores os fótons incidentes são capazes de transmitir sua energia aos elétrons da banda de valência do semicondutor para que rompam a ligação que os mantém unidos aos respectivos átomos. Cada ligação rompida fornece um elétron livre para deslocar dentro do sólido. A falta de um elétron, conhecida como lacuna, também pode deslocar-se livremente pelo interior do sólido, transferindo-se de um átomo a outro, devido ao deslocamento do restante dos elétrons. O movimento dos elétrons e lacunas, em direções opostas, gera uma corrente elétrica no semicondutor capaz de percorrer um circuito externo. Para separar os elétrons das lacunas, um campo elétrico interno é formado no semicondutor, que faz com que ambos circulem em direções opostas, produzindo diferença de potencial e corrente elétrica [17,18].

Nas células solares convencionais, este campo elétrico é formado na junção pn. Sendo o silício o material semicondutor, a região tipo n é dopada com fósforo, que possui cinco elétrons de valência, um a mais que o silício. É uma região com uma concentração de elétrons muito maior que a de lacunas. A região tipo p é dopada com boro, que tem três elétrons de valência, um a menos que o silício. Esta é uma região com uma concentração de lacunas muito maior que a de elétrons. A formação do emissor faz com que o excesso de elétrons na região n se difunda para

região p, dando origem a regiões carregadas positivamente no lado n. Os elétrons que penetram na região p ocupam as lacunas, fazendo com que esta região fique carregada negativamente. Esta região de transição, também chamada de “zona de depleção”, é caracterizada pela existência em seu interior de um campo elétrico dirigido da região n para a região p, que também é responsável por separar os pares de elétrons e lacunas que se produzem quando há incidência da radiação solar na célula fotovoltaica [17,18].

2.1.2. Geração e Recombinação dos Portadores de Carga Minoritários

A incidência de radiação solar, com determinado comprimento de onda, em um semiconductor, gera pares elétrons-lacunas. Ou seja, os fótons incidentes transferem sua energia para os elétrons que se encontram na banda de valência do átomo e ao receber esta energia, eles passam a ocupar a banda de condução, deixando na banda de valência um espaço vazio denominado lacuna [18,19].

Simultaneamente a geração de portadores ocorre o processo de recombinação dos mesmos. Este processo depende da probabilidade de um encontro dos pares elétrons-lacunas, que aumenta linearmente com o aumento de ambas as concentrações, e, portanto, é dada como proporcional ao produto das mesmas. Existem três diferentes tipos de recombinação que ocorrem no volume da célula solar: recombinação radioativa, recombinação Auger e recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). Estes mecanismos de recombinação podem ocorrer simultaneamente [7,18,20].

Esses três fenômenos de recombinação colaboram de forma desigual para a recombinação total no substrato de uma célula solar. A recombinação por radiação é desprezível para substratos de Si e ocorre quando os elétrons saltam da banda de condução para a banda de valência. A recombinação Auger ocorre quando um elétron libera energia para um segundo elétron, na banda de condução (ou lacuna na banda de valência), que salta para um nível mais alto de energia. Está sempre presente, mas devido à dependência com o inverso do quadrado da concentração de portadores, só adquire importância em substratos muito dopados. Para substratos de células solares de baixa dopagem, a recombinação Auger é

desprezível. A recombinação SRH ocorre via níveis de impurezas e/ou defeitos na rede cristalina. Este mecanismo de recombinação, portanto, será dominante em substratos de células solares [20].

Além desses três tipos de recombinação que ocorrem no volume da célula solar, qualquer defeito ou impureza na superfície do semiconductor, também é capaz de promover recombinação. A superfície da célula solar apresenta uma grande perturbação na estrutura cristalina e é um local de recombinação particularmente alta. Um parâmetro utilizado para caracterizar esta recombinação é a velocidade de recombinação em superfície, em unidade de cm/s, que se define como a razão entre o fluxo de portadores que alcança a superfície e a concentração de portadores em excesso na mesma [21]. Em uma superfície sem recombinação, o movimento de portadores para a mesma é zero, e conseqüentemente a velocidade de recombinação de superfície também é nula. Em uma superfície com recombinação infinita, o movimento de portadores para esta superfície está limitado pelo valor máximo da velocidade que eles podem atingir, e para a maioria dos semicondutores é da ordem de 1×10^7 cm/s [21, 22]. Os defeitos em uma superfície de semiconductor são causados pela interrupção na periodicidade da estrutura cristalina, produzindo-se ligações rompidas. A redução do número destas ligações rompidas e, conseqüentemente da recombinação, é alcançada utilizando-se uma camada sobre a superfície do semiconductor que completa as ligações pendentes. Este processo é conhecido como passivação da superfície.

Os estudos dos modelos de geração e recombinação são essenciais, tendo em vista que estes mecanismos afetam as concentrações dos portadores, no espaço e no tempo, e como conseqüência influenciam diretamente na determinação da corrente elétrica gerada em uma célula solar.

2.1.3. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

A eficiência de uma célula solar está diretamente relacionada com o tempo de vida (τ) dos portadores minoritários, que é uma magnitude de caráter estatístico que estima o tempo médio que os portadores de carga minoritários podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. Portanto, quanto

maior o tempo de vida, maior será o tempo em que os portadores de carga minoritários estarão em movimento, e, conseqüentemente, melhores serão as características da corrente-tensão da célula. O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (L_D), parâmetro relacionado ao τ , é a distância média que um portador pode se mover no material semiconductor desde sua geração até sua recombinação e está relacionado ao tempo de vida dos portadores minoritários pelo coeficiente de difusão (D), também denominado de difusividade, de acordo com a seguinte equação [7,18]:

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (2.1)$$

Quanto maior o comprimento de difusão, maior a probabilidade dos portadores minoritários serem coletados antes de se recombinarem, aumentando a corrente de curto-circuito (I_{SC}) e a tensão de circuito aberto (V_{OC}) das células solares. A distribuição não homogênea do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, ou do comprimento de difusão no material, conduz a perdas na V_{OC} [7].

Os substratos como Si-Cz e silício multicristalino (Si-mc), utilizados na indústria e considerados substratos de menor qualidade devido ao baixo τ apresentam maior número de defeitos e impurezas indesejadas. Uma possível solução para esse fator é integrar passos de *gettering* no processo de fabricação da célula solar. Denomina-se *gettering* o mecanismo no qual impurezas são extraídas das regiões ativas do dispositivo e deslocadas para regiões onde fiquem neutralizadas (ou onde seu efeito fique de certa forma mascarado) [23]. Vários fatores influenciam nos processos de *gettering*: as condições de temperatura, tempo, resfriamento e limpeza dos fornos, o nível de contaminação prévio dos materiais, a interação com outras impurezas como oxigênio e carbono, ou defeitos da rede como discordâncias ou contornos de grãos, entre outros [24,25].

Entre os processos de *gettering* mais usados na indústria para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos destacam-se os mecanismos de *gettering* por fósforo e alumínio.

O *gettering* por fósforo é obtido a partir de uma fonte de oxiclreto de fósforo líquido - POCl_3 , geralmente em condições de supersaturação (isto é, acima da solubilidade sólida no silício). A camada altamente dopada com fósforo aprisiona impurezas durante o processo de difusão. Quando as lâminas de silício são resfriadas, estas impurezas migram em direção à superfície devido à redução da solubilidade, tornando-as, assim, inativas no que diz respeito à recombinação. Porém, esta difusão em condições de supersaturação cria uma camada morta de fósforo eletricamente inativo próximo à superfície, reduzindo a resposta na região do ultravioleta das células quando não há ataque químico nesta região [25]. Em alguns processos foi verificado que após a difusão de fósforo, durante os passos de oxidação houve degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, valores estes que foram recuperados com a difusão de alumínio na região posterior, atingindo valores suficientemente altos para obter células solares de alta eficiência [26, 27].

O alumínio também produz *gettering*. A deposição de alumínio no silício pode ser realizada com diferentes técnicas (*sputtering*, evaporação em vácuo ou serigrafia). A Figura 2.1 representa o diagrama de fases alumínio-silício que, como pode ser visto, apresenta o ponto eutético (E) a temperatura de 577 °C, o que corresponde a uma composição de 87,5 % de Al e 11,5 % de Si. Na fabricação de células solares com difusão de Al, se deposita alumínio na face posterior da lâmina de silício e se redistribui o mesmo a alta temperatura, superior a do ponto eutético [15, 28].

Quando a difusão é realizada em temperaturas acima de 577 °C a camada de Al se difunde, dando lugar a uma camada líquida que contém o Al depositado e uma quantidade de Si dissolvido, que vai depender da temperatura. Para Uruena *et. al.* [29] o processo de difusão/queima geralmente é realizado em temperaturas maiores do que 800 °C. Nesta temperatura, uma fase líquida de Al-Si já está formada e o Si começa a difundir-se para a camada de Al e vice-versa [29].

Essa camada líquida é responsável pelo fenômeno de *gettering*, já que a solubilidade das impurezas contaminantes presentes é maior no Al/Si do que no Si, produzindo a segregação, ou seja, a passagem das impurezas do silício para a

camada alumínio-silício no momento em que a liga encontra-se na fase fundida permanecendo aprisionadas nesta região após o resfriamento [15, 25].

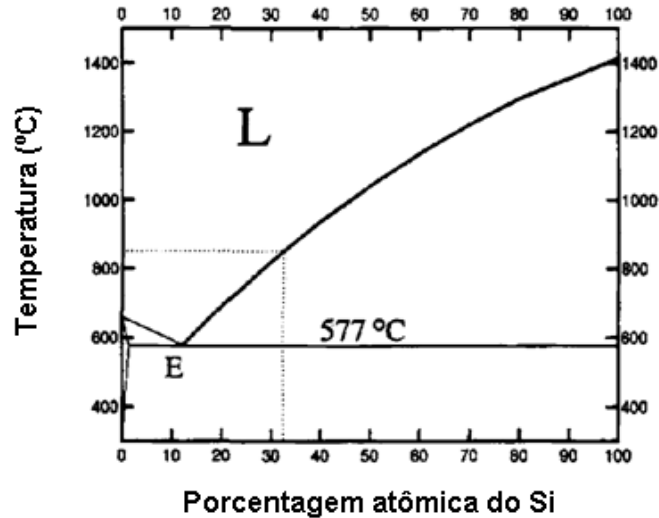


Figura 2.1. Diagrama de fases Al-Si [28].

2.1.4. Características Elétricas das Células Solares

A corrente elétrica produzida por uma célula solar é dada pela diferença entre a corrente gerada I_L e a corrente de saturação no escuro, ou de diodo I_0 , conforme mostra a Figura 2.2. Simplificando, a corrente pode ser expressa a partir de um modelo exponencial [18], conforme a Equação 2.2 a seguir:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{mkT}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

onde I é a corrente elétrica do dispositivo, I_L é a corrente fotogerada, I_0 é a corrente de saturação no escuro, q é a carga do elétron, V é a tensão no dispositivo, k é a constante de Boltzmann, m é o fator de idealidade (geralmente entre 1 e 2) e T a temperatura em kelvin.

A característica corrente-tensão, de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro com a corrente gerada pela radiação solar. Esta

tem o efeito de deslocar a curva I-V para o quarto quadrante, pois a absorção dos fótons produz elétrons e lacunas adicionais [30].

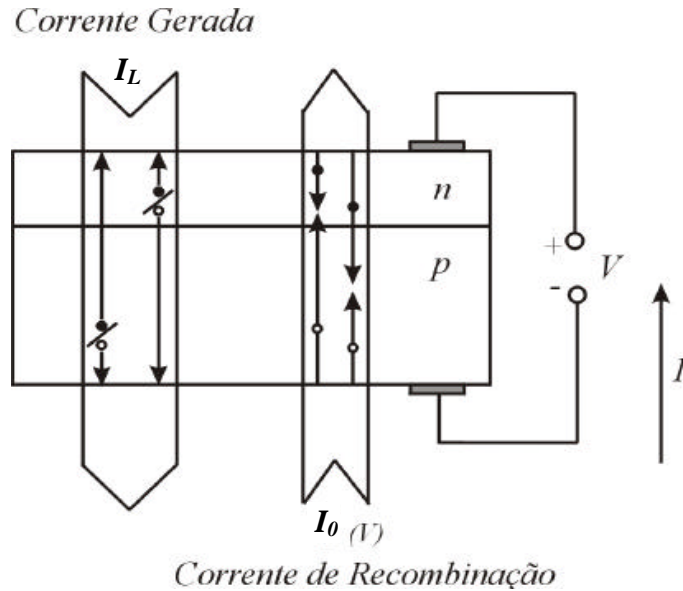


Figura 2.2. Esquema de funcionamento de uma célula solar. Os círculos não preenchidos representam lacunas e os preenchidos representam elétrons [17].

A curva I-V é medida sob condições padrão: irradiância de 1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura da célula solar de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para realização das medidas utiliza-se um simulador solar. Da curva I-V são utilizados, normalmente, quatro principais parâmetros para caracterizar as células solares: a corrente elétrica de curto-circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de forma (FF) e a eficiência (η). Esta curva, também pode ser representada pela densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) em função da tensão aplicada (J-V), conforme ilustra Figura 2.3. A densidade de corrente de curto-circuito é a razão entre a I_{SC} e a área do dispositivo.

A corrente de curto-circuito ocorre devido à geração e coleta de portadores de carga e depende de vários fatores como [30]: a área da célula solar, por isso é mais comum utilizar a densidade de corrente de curto-circuito, eliminando a dependência com a área; a radiação solar incidente; o espectro da radiação solar incidente; as propriedades ópticas da célula solar, tais como absorção e reflexão e a probabilidade de coleta dos portadores de carga minoritários que depende da passivação da superfície e do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da base. Para se obter a máxima eficiência de uma célula, deve-se maximizar a corrente elétrica de curto-circuito.

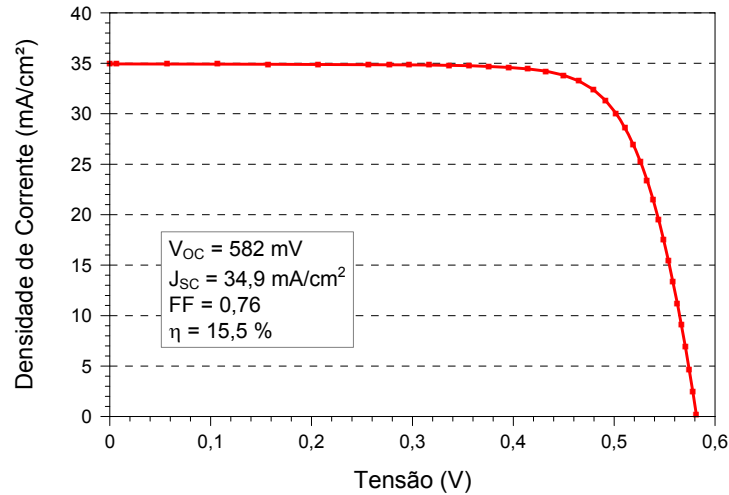


Figura 2.3. Curva característica J-V de uma célula solar sob condições padrão de medição ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $G = 1000\text{ W/m}^2$ e AM1,5G).

A V_{OC} depende da corrente de saturação no escuro e da corrente fotogerada e, também é influenciada pela temperatura da célula solar, conforme a Equação 2.3. A corrente de saturação depende da recombinação dos portadores minoritários na célula solar. A V_{OC} está relacionada com a recombinação no dispositivo e constitui a máxima tensão que se pode extrair de uma célula solar. Nesta situação, os processos de recombinação se igualam aos processos de geração, e a corrente que se extrai da célula é nula [18].

$$V_{oc} = \frac{mkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.3)$$

O fator de forma (FF) é utilizado como quantificação da forma da curva característica I-V da célula solar. O produto da corrente no ponto de máxima potência (I_{mp}) e tensão no ponto de máxima potência (V_{mp}), que dá a potência máxima, é menor que o produto da maior corrente que se pode extrair da célula pela maior tensão. Esses produtos se aproximam mais, quanto mais retangular for a característica I-V da célula. O FF é definido por:

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.4)$$

Para as mesmas V_{OC} e I_{SC} , quanto mais retangular for a curva de uma célula solar, isto é, quanto maior for o FF, maior será a eficiência da mesma. A eficiência é o parâmetro mais importante na caracterização elétrica da célula solar e representa o percentual da radiação solar que é convertida em energia elétrica [30]. É definida como a razão entre a potência elétrica produzida sob condições padrão de medida e a potência da radiação solar incidente, conforme descrito na Equação abaixo:

$$\eta = \frac{P_M}{A \cdot G} \quad (2.5)$$

onde η é a eficiência (em %), P_M é a potência máxima em (W), G é a irradiância solar incidente em (W/m^2) e A é área da célula (m^2).

Uma célula solar pode ser representada por um gerador de corrente de valor I_L , um diodo de junção p-n de corrente de saturação I_0 e fator de idealidade m , uma resistência em série R_S e uma resistência em paralelo R_P , como mostra a Figura 2.4.

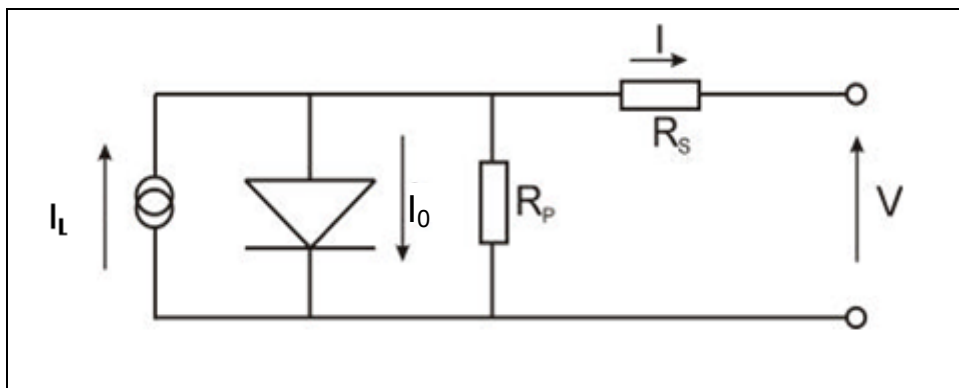


Figura 2.4. Circuito elétrico equivalente de uma célula solar [30].

A resistência em paralelo tem sua maior influência na região de altas tensões, onde a corrente gerada pela célula é muito pequena. A origem desta resistência deve-se a correntes de fuga pelas bordas da célula solar, por discordâncias ou fronteiras de grãos, quando existirem, e por perfurações da junção. A resistência em série tem sua origem nos contatos metálicos com o semiconductor, no próprio material semiconductor (resistência lateral do emissor e resistência da base) e a resistência das trilhas metálicas que constituem a malha de metalização [18, 30].

Portanto, se forem consideradas as resistências em série e em paralelo, a Equação 2.2 torna-se:

$$I = I_L - I_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{q \cdot (V + I \cdot R_S)}{mkT} \right] - 1 \right\} - \frac{V + I \cdot R_S}{R_P} \quad (2.6)$$

O principal efeito da resistência em paralelo é de reduzir a tensão de circuito aberto e o fator de forma. A resistência em série também reduz o fator de forma, mas, ao contrário da resistência em paralelo, diminui principalmente a corrente de curto-circuito [18].

2.1.5. Processo Básico de Fabricação de Células Solares Monofaciais Industriais

A Figura 2.5 apresenta o esquema de um processo industrial básico de fabricação de células solares monofaciais [25].

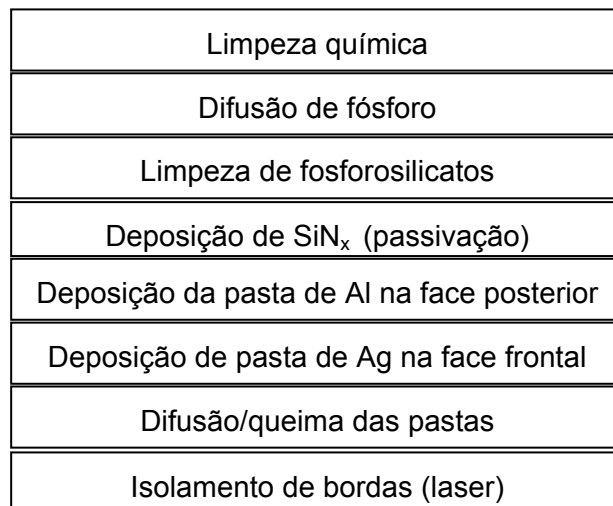


Figura 2.5. Esquema de um processo de fabricação industrial de células solares monofaciais [25].

Como pode-se observar na Figura 2.5, este processo industrial básico consiste em: ataque anisotrópico (texturação) que formam micropirâmides na superfície da lâmina de silício, limpeza química, difusão de fósforo usando o POCl₃ como fonte do dopante para formação da região n⁺, limpeza de fosforosilicatos, deposição de SiN_x com a função de passivar a superfície e reduzir a reflexão na face frontal, deposição de pasta de alumínio em toda a superfície da face posterior,

deposição de pasta de prata em forma de malha na face frontal, difusão de alumínio/queima das pastas metálicas e isolamento das bordas com laser.

2.2. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização são essenciais para se ter um diagnóstico do desempenho das células solares nas várias etapas e no término do processo de fabricação. Desta forma, para caracterizar as lâminas de silício após as etapas do processamento e as células solares, são medidos alguns parâmetros como: resistência de folha, perfil de dopagem, tempo de vida dos portadores minoritários, refletância e parâmetros elétricos obtidos da curva J-V.

Para caracterizar a uniformidade da difusão da região n^+ é medida a resistência de folha (R_{\square}), com uma estação denominada quatro pontas, provida de ponteiros de tungstênio, ilustrada na Figura 2.6.



Figura 2.6. Estação de quatro pontas utilizada para medição da resistência de folha.

A técnica consiste na aplicação de uma corrente fixa nos terminais externos e medição da tensão resultante entre os terminais internos. Desta forma, mede-se o valor da resistência de folha em diferentes pontos da lâmina. Valores de resistência de folha elevados representam regiões menos dopadas e vice-versa.

Outro parâmetro importante para caracterizar os processos de difusão é a medida do perfil de dopagem com o equipamento *Wafer Profiler CVP21*, que fornece a concentração do dopante em função da profundidade. O equipamento *Wafer*

Profiler CVP21, mede os perfis de dopagem de semicondutores utilizando a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage profiling*). A concentração do dopante é obtida a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada. A área de medição do ataque químico é fixa, definida pela geometria do anel de vedação (*sealing ring*) do equipamento. O ataque químico é realizado com uma solução de bifluoreto de amônio (NH_4HF_2). O processo completo de medição é controlado por um *software* e um computador e, assim, o perfil de dopagem pode ser medido de forma totalmente automatizada [31].

Para verificar a qualidade e a uniformidade da texturação da superfície e do filme antirreflexo (AR) é medida a refletância com o espectrofotômetro *Lambda 950*. Este é um equipamento que permite medir a transmitância e a refletância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo para comprimentos de onda que variam de 190 a 3000 nm. Está constituído de fontes de radiação que apresentam pouco ruído e longo período de estabilidade. O equipamento possui dois tipos de fontes. A fonte que opera na região espectral do ultravioleta que é constituída de uma lâmpada de deutério e as lâmpadas de tungstênio halógenas que emitem comprimento de onda na região do visível e infravermelho próximo. Este aparelho trabalha com duas redes de difração, que tem a função de decompor a luz policromática em vários intervalos de comprimento de onda, obtendo um feixe de radiação quase monocromático. Esta radiação, após atravessar um compartimento contendo a amostra, atinge o detector, onde o sinal é captado e enviado a um registrador. Este espectrofotômetro está ligado a um microcomputador que armazena os dados dos espectros transmitidos ou refletidos durante a medição [32].

Outro parâmetro importante de caracterização na fabricação de células solares é o tempo de vida dos portadores de carga minoritários na lâmina de silício. Desta forma, uma das técnicas utilizadas, para verificar a qualidade da lâmina e da célula processada, é a de decaimento da fotocondutividade (PCD). Esta técnica possui as vantagens de não necessitar de contatos para a realização da medida e não danificar o substrato [33]. O equipamento utilizado é o *WCT-100*. Neste equipamento, as lâminas são imersas em um líquido passivador como o HF (40 %) e colocadas sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência. Então, irradia-se a lâmina com radiação pulsada que, ao gerar

portadores, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial medida em um osciloscópio. Ao retirar a radiação incidente, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombina na amostra. A curva de decaimento da fotocondutividade é obtida pela soma de uma série de curvas e modos exponenciais com distintos tempos de relaxação. Passado um intervalo de tempo, os modos diferentes de zero se extinguem e a curva apresenta um caráter exponencial [33].

Outro equipamento disponível para a medição do tempo de vida utilizando técnica similar é o *WT-2000PV*, da Semilab, que permite obter mapas de tempo de vida dos portadores de carga minoritários e de comprimento de difusão utilizando radiação no intervalo de micro-ondas, chamado de μ PCD (*microwave induced photoconductivity decay*). A técnica μ PCD é bastante utilizada na caracterização de lâminas de silício usadas em processos de fabricação de células solares. Nesta técnica, um laser de InGaAs pulsado, de comprimento de onda de 905 nm, muda a condutividade da lâmina de silício, o que altera a refletância para micro-ondas. Ao interromper a incidência do feixe laser sobre a lâmina, a refletância de micro-ondas decai em função do tempo de forma exponencial e a constante de tempo desta curva será o tempo de vida dos portadores minoritários. Um ponto importante a destacar é que esta técnica é dependente da recombinação em superfície, principalmente quando o tempo de vida dos minoritários no interior da lâmina é elevado. Nesta situação, deve-se passivar a superfície com líquidos tais como uma solução de iodo com etanol [34]. O equipamento, também, possui um dispositivo para medida de corrente de curto-circuito induzida por feixe de radiação monocromática denominado de LBIC (*light beam induced current*), e comprimento de difusão, possibilitando o cálculo da eficiência quântica externa e interna de células solares para quatro diferentes comprimentos de onda [34].

O último passo após a implementação do processo de fabricação é a realização da caracterização das células solares por meio da medição da curva J-V. Esta medida é realizada em um simulador solar, conforme mostra a Figura 2.7 (a). Este tem por finalidade caracterizar células solares sob condições padrão de medição. A célula solar é colocada sobre uma plataforma metálica, conforme é apresentado na Figura 2.7 (b), para realizar o contato elétrico e térmico. A parte

posterior da célula é fixada sobre esta plataforma metálica por meio de vácuo. Os contatos elétricos na face frontal são realizados por ponteiras. Por meio de um programa computacional, fonte de tensão/corrente e multímetros aplica-se uma diferença de potencial e mede-se a corrente elétrica, com a célula sob iluminação.

Os parâmetros obtidos no simulador solar do laboratório são: tensão de circuito aberto, corrente de curto-circuito, densidade de corrente de curto-circuito, tensão no ponto de máxima potência, corrente no ponto de máxima potência, potência máxima, fator de forma e eficiência. Como as células medidas foram células bifaciais, as medidas foram realizadas nas duas faces, frontal e posterior.

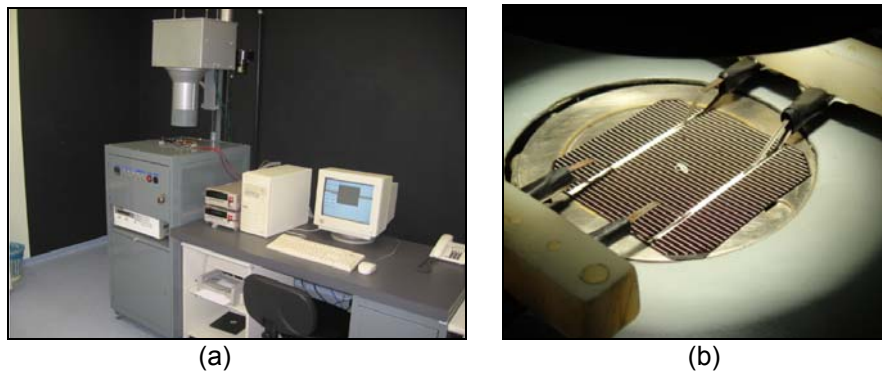


Figura 2.7. Sistema completo desenvolvido no NT-Solar/PUCRS para caracterização elétrica de células solares (a) simulados solar e (b) célula solar com contato elétrico.

2.3. Células Solares Bifaciais

As células solares bifaciais vêm sendo estudadas desde os anos 60 [4]. Estas células são ativas em ambas as faces e, assim, com a mesma quantidade de material semicondutor, é possível produzir maior potência elétrica. Elas diferem pela estrutura e podem ser fabricadas em diferentes tipos de substrato, tais como Si-Cz, Si-mc e Si-FZ, com diferentes resistividades de base. Uma das principais aplicações das células solares bifaciais é em módulos concentradores [35], como o ilustrado na Figura 2.8. Além disto, módulos convencionais com células bifaciais podem ser usados com vantagens em cercas, barreiras de som em auto-estradas ou em postes, pois não necessitam de instalação com orientação para o norte (no hemisfério sul) e com ângulo ótimo segundo a latitude para atingir a mesma produção de energia elétrica anual de módulos com células monofaciais [36].



Figura 2.8. Módulo fotovoltaico concentrador estático com células solares bifaciais [35].

Desde a primeira estrutura de célula solar bifacial proposta, com dupla junção, outras duas foram desenvolvidas, sendo elas: células bifaciais com passivação com dielétricos e células solares com BSF [4]. Estas estruturas contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento da célula solar bifacial.

2.3.1. Célula Solar Bifacial com Dupla Junção ou Célula Transistor

A primeira proposta de uma célula solar bifacial foi feita por um pesquisador japonês, H. Mori em 1960 e sua estrutura apresentava uma junção pn em cada face da lâmina, p^+np^+ . A segunda junção pn no lado posterior da célula (np^+), segundo H.Mori, servia para melhorar a eficiência de coleta de fótons de comprimento de onda longo [4,37]. Os primeiros resultados desta estrutura foram patenteados e publicados nos anos 60 relacionando este tipo de célula com sistemas de espelhos para iluminá-la em ambas as faces [4,37].

Muitos pesquisadores estudaram a célula-transistor, geralmente com estrutura n^+pn^+ . Porém, somente entre os anos de 1977 e 1980, pesquisadores da Universidade Politécnica de Madri apresentaram o primeiro resultado expressivo com eficiência de 12,7 % para célula de dupla junção, n^+pn^+ e área de 4 cm^2 [4]. Este tipo de célula continua sendo estudado. Em 1997, Glunz *et al.* [38] fabricaram uma célula de 4 cm^2 com a eficiência de 20,6 % na face frontal e 20,2 % na face posterior. O melhor resultado foi publicado em 2000 pelos pesquisadores da Hitachi, com eficiência de 21,3 % em uma face (frontal) e 19,8 % na outra face (posterior). No entanto, o processo desenvolvido é complexo e de alto custo, devido ao excessivo número de passos de fotolitografia [4,39].

2.3.2. Célula Solar Bifacial com Passivação Dielétrica

A estrutura convencional desta célula solar é composta de uma região de tipo n e outra tipo p. Chevalier e Chambouleyron propuziram a estrutura n^+p em 1977 [39] usando óxido de estanho (SnO_2), material dielétrico, para passivar a superfície posterior e alcançar bifacialidade (razão entre a I_{SC} da face posterior e da face frontal) de 63 %, como pode ser visualizado na Figura 2.9. A inovação deste dispositivo, para aquela época, foi a formação do contato metálico, em área restrita, na face posterior diretamente com o substrato tipo p, sem formação da região dopada p^+ [40].

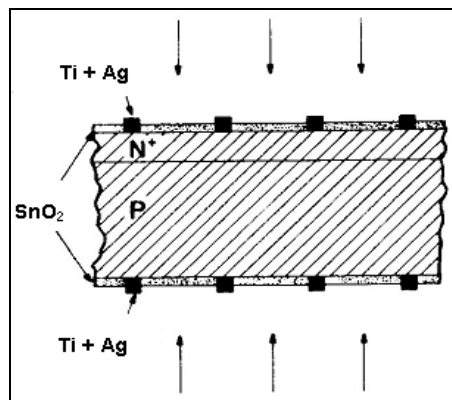


Figure 2.9. Figura representativa de uma célula solar bifacial com passivação dielétrica [4].

Somente anos depois foram processadas células solares com óxido de silício (SiO_2). A passivação com nitreto de silício pela técnica *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) foi utilizada por Jaeger e Hezel [41] na fabricação de uma célula solar com eficiência de 15 % e 13,2 % na face frontal e face posterior, respectivamente. Uma alternativa para melhorar a eficiência destas células foi variar os parâmetros do contato metálico. Desta forma, pesquisadores da empresa *Sun Power* desenvolveram uma célula bifacial com área de $21,5 \text{ cm}^2$ e alcançaram eficiência de 21,9 % na face frontal e variação entre 14 % - 15 % na face posterior, com área metalizada na ordem de 10 % a 20 % nesta face [42].

2.3.3. Célula Solar Bifacial com Campo Retrodifusor (BSF)

Embora outras configurações tenham sido implementadas, as que alcançaram maiores eficiências foram as estruturas comumente usadas em células monofaciais,

p^+nn^+ e n^+pp^+ , mas com malha metálica e filme antirreflexo em ambas as faces. Estas são fabricadas em substratos que permitem que os portadores de carga minoritários gerados muito distante da junção p-n, sejam coletados pela mesma. Tais estruturas foram estudadas profundamente nos anos 80, especialmente no Instituto de Energia Solar (IES) da Universidade Politécnica de Madri (UPM) [4].

Durante as duas últimas décadas, novos conceitos foram aplicados para melhorar o desempenho das células solares monofaciais. Nos anos 90, estas técnicas começaram a ser aplicadas na fabricação de células bifaciais. No ano de 1994, por exemplo, Moehlecke, Zanesco e Luque (IES-UPM) desenvolveram um processo de fabricação de células bifaciais de alta eficiência, baseado em conceitos avançados de passivação de superfícies e *gettering* [43]. Utilizando substrato tipo n, obtiveram a eficiência de 19,1 % quando as células eram iluminadas pela face n^+n e 18,1 % pela face p^+n . O *gettering* permite a obtenção de células de alta eficiência em ambientes de trabalho menos estritos no que se refere ao controle de contaminação dos dispositivos durante o processamento, quando comparado à indústria de microeletrônica. Isto, de certo modo, diminui os custos de produção.

As células solares bifaciais com as maiores eficiências, em escala industrial, fabricadas sobre lâminas de silício possuem a estrutura n^+pp^+ [44], representada na Figura 2.10.

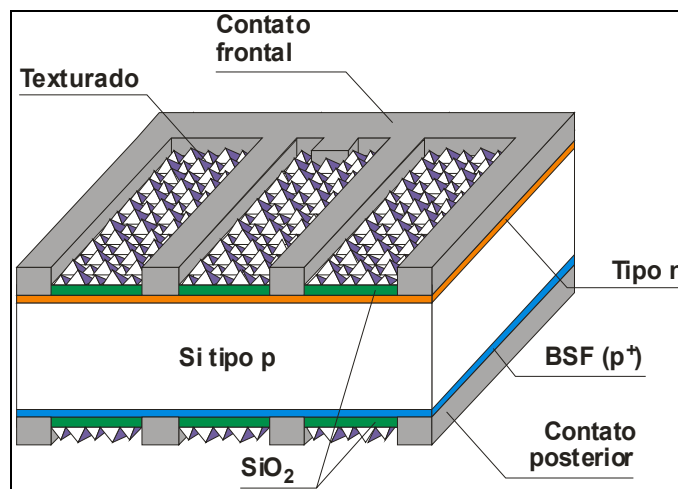


Figura 2.10. Estrutura básica de uma célula solar bifacial n^+pp^+ com BSF total. A região n^+ (emissor frontal) forma a junção pn e a região p^+ (emissor posterior) gera um campo elétrico pp^+ , conhecido como campo retrodifusor ou BSF

(*back surface field*). Este último tem por objetivo melhorar o desempenho da célula solar, diminuindo a recombinação dos portadores minoritários na região do contato posterior ao repelir ou refletir parcialmente os portadores de carga minoritários desta superfície [45].

A formação do BSF, devido ao diferente nível de dopagem, faz surgir um deslocamento nas bandas de energia, dando lugar a formação de um campo elétrico direcionado da região p para a região p⁺ [46], como pode ser visualizado na Figura 2.11. Sendo assim, os portadores de carga minoritários da base (elétrons) são repelidos pelo campo elétrico, diminuindo sua concentração na superfície.

Segundo Jiménez [46] o efeito produzido pelo campo elétrico pode ser entendido como uma redução na velocidade de recombinação efetiva da região posterior, produzindo uma redução da corrente no escuro e, principalmente, um aumento na tensão de circuito aberto e na eficiência.

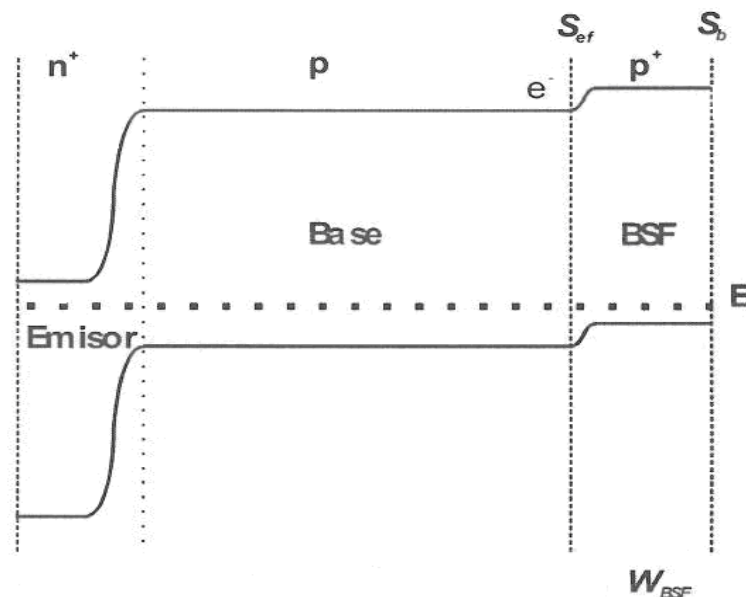


Figura 2.11. Estrutura de bandas de uma célula n⁺pp⁺ em equilíbrio térmico [15].

O efeito da região altamente dopada na superfície posterior pode ser definido mediante o uso de uma velocidade de recombinação superficial efetiva (S_{ef}), que considera a recombinação na região desde a interface entre a base e a região de BSF até a superfície [15]. Para uma região de BSF com dopagem uniforme, pode-se fazer uma aproximação analítica por meio da expressão matemática [47]:

$$S_{ef} = \frac{N}{N^+} \cdot \frac{D^+}{L^+} \cdot \frac{\frac{S_b L^+}{D^+} + \tanh\left(\frac{W_{BSF}}{L^+}\right)}{1 + \frac{S_b L^+}{D^+} \cdot \tanh\left(\frac{W_{BSF}}{L^+}\right)} \quad (2.7)$$

onde N é a concentração de dopantes na base tipo p, W_{BSF} é a espessura da região de BSF e S_b é a velocidade de recombinação superficial na face posterior. A região p^+ apresenta um comprimento de difusão de portadores de carga minoritários L^+ , um coeficiente de difusão D^+ e tem uma concentração de dopantes N^+ .

Pode-se observar, pela expressão, que S_{ef} é diretamente proporcional à concentração de dopantes da base N . Desta forma, a efetividade da região de BSF diminui à medida que se utilizam substratos mais dopados. Para uma região p^+ de espessura menor que o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários ($W_{BSF} \ll L^+$) o segundo fator dominante é S_b ; para regiões com $W_{BSF} \gg L^+$, domina o quociente entre D^+ e L^+ [15,47].

A espessura da região de BSF e a dopagem são parâmetros a serem considerados quando se almeja um dispositivo mais eficiente. De acordo com Goetzberger *et. al.* [20], a tensão de circuito aberto produzida por uma célula solar aumenta com a espessura do BSF, mas há uma dopagem ótima segundo a espessura. Por exemplo, para a concentração de átomos em superfície de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a primeira proporciona células com maior tensão de circuito aberto para espessura de BSF menor que $4 \text{ } \mu\text{m}$ e a segunda para espessuras de BSF maiores que estes $4 \text{ } \mu\text{m}$ [20]. Com isso, percebe-se que há um limite de dopagem ao qual a formação do BSF contribuirá na redução da velocidade de recombinação, propiciando uma melhora nas características elétricas da célula solar.

Esta redução da velocidade de recombinação é mais notada em células cujo comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários é maior do que a espessura do dispositivo. Quanto maior o comprimento de difusão, maior a probabilidade dos portadores minoritários serem coletados, aumentando a corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto das células solares [48]. Para Cañizo

[24], somente no caso de comprimento de difusão próximo ou superior a espessura da célula, um valor baixo de S_{ef} posterior se traduz em melhoras importantes da eficiência. Isto ocorre por que os portadores de carga minoritários que são gerados na parte posterior da célula e não recombinam devido a baixa S_{ef} , poderão ser coletados na junção pn.

A qualidade da região de BSF dependerá das condições do processo. A uniformidade do BSF é controlada pelas rampas de aquecimento e resfriamento e, está diretamente relacionada com o desempenho da célula solar [49]. Para Kaminski *et. al.* [50], rampas rápidas favorecem a homogeneidade do BSF e temperaturas altas de difusão/queima podem aumentar a rugosidade superficial do mesmo [50]. Altas temperaturas de difusão/queima podem propiciar a injeção de impurezas da pasta para o volume do dispositivo, reduzindo o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e a eficiência da célula [49,51]. Narasimha e Rohatgi [48] também relatam que sob condições de rampas rápidas há uma uniformidade na liga que se reflete na melhora da uniformidade do BSF, porque as amostras atingem rapidamente a temperatura típica de processo de BSF, usualmente 800 °C, e nessa temperatura o alumínio está fundido e cobre toda a superfície do silício.

Segundo Lindmayer e Bethesda [52], o campo retrodifusor formado a partir do alumínio pode ser realizado por difusão em fornos com temperatura entre 750 °C e 900 °C. O que determina a escolha da temperatura de difusão e o tempo que dura a difusão é a profundidade da junção que se deseja obter.

Estudos realizados por Huster [53] mostram que quantidades pequenas de Al depositadas resultam em uma região de BSF não homogênea, gerando um aumento significativo da velocidade de recombinação em superfície. Assim como, segundo Narasimha e Rohatgi, sob condições de rampas lentas, a liga Al-Si pode-se formar em algumas regiões da lâmina antes de outras tornando o campo retrodifusor desuniforme o que afeta a S_{ef} e a performance da célula solar [48]. A Figura 2.12 compara a micrografia de uma seção transversal de uma amostra, obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV), para: (a) BSF não uniforme e (b) BSF uniforme.

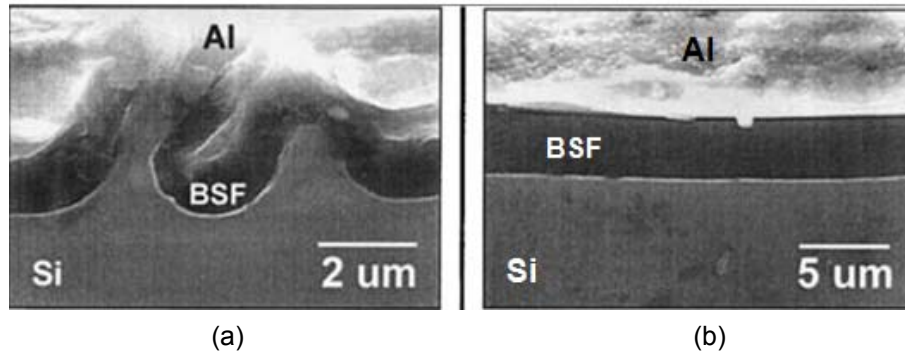


Figura 2.12. Micrografia da seção transversal de uma amostra obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV), para: (a) BSF não uniforme e (b) BSF uniforme [48].

2.4. Células Solares em Lâminas Finas

Para reduzir os custos da produção de células solares baseadas em silício, vem sendo proposto e estudado o uso de silício de menor qualidade e a redução das espessuras atuais de 200 μm – 300 μm para 150 μm [54-59]. De acordo com Lago-Aurrekoetxea [15] a diminuição da espessura da lâmina de silício para 150 μm produziria uma redução entre 12 %, para silício multicristalino e de 21 %, para silício monocristalino, do total dos custos de fabricação de um módulo fotovoltaico, desde que seja mantida a eficiência da célula. O uso de substratos mais finos pode ajudar nessa situação, pois seu desempenho pode não ser inferior ao alcançado por células com espessura da ordem de 300 μm [5].

Para Pan *et. al.* [5], as estruturas das células bifaciais apresentam vantagens quando se diminui a espessura, quando comparadas com células de espessura padrão, ainda que sejam usadas em modo “monofacial”. Para tanto, realizou uma simulação, no programa computacional PC-1D, desenvolvido por Basore [60] em que comparou a eficiência versus a espessura de células solares bifaciais, com difusão de fósforo e boro (P/B) e células monofaciais, com difusão de fósforo e alumínio (P/Al). Este programa permite a simulação de dispositivos resolvendo, por métodos numéricos, as equações de transporte unidimensionais em semicondutores, possibilitando a modificação de características do material semicondutor [60].

A simulação foi realizada com parâmetros obtidos no Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madri utilizando células fabricadas em Si-FZ.

Os resultados mostraram que enquanto o desempenho das células monofaciais diminuiu com a espessura, a célula bifacial mostrou uma pequena melhora na sua eficiência com a redução na espessura [5], como se pode visualizar na Figura 2.13. As razões principais para esse resultado são: melhora nas propriedades de aprisionamento de luz e a diminuição da recombinação dos portadores minoritários na face posterior das células bifaciais [5].

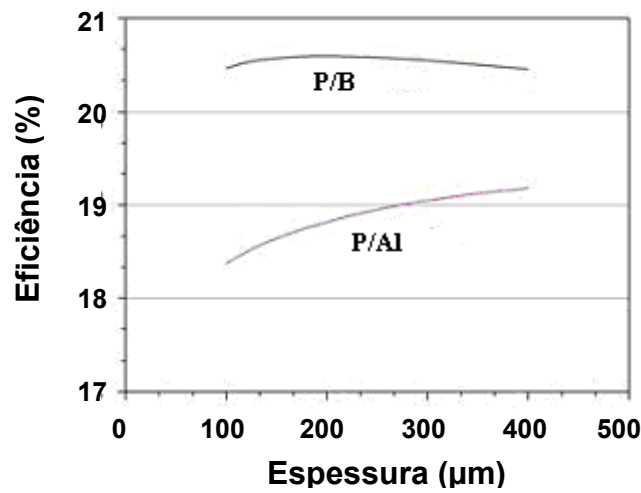


Figura 2.13. Efeito da espessura da lâmina sobre a eficiência da célula, obtida por simulação com o programa computacional PC-1D [59] utilizando a estrutura de P/AI monofacial e P/B bifacial [5].

A maior parte das indústrias de células solares de silício monocristalino vem utilizando silício Czochralski dopado com boro (tipo p) como material base. Para este tipo de silício, duas opções são promissoras: (i) o uso de lâminas mais finas para melhorar a razão comprimento de difusão/espessura da célula ou (ii) decréscimo da concentração de boro para reduzir a degradação pela radiação solar. Ambas as opções possuem limitações. A redução da espessura aumenta a probabilidade de quebra da lâmina e o aumento da resistividade pode reduzir o fator de forma [61]. Porém, a utilização de lâminas finas em substrato de menor qualidade pode compensar pela relação custo/benefício.

O substrato de silício crescido pelo método Cz possui baixa densidade de defeitos na rede cristalina, porém apresenta impurezas residuais tais como oxigênio, carbono e íons de metais de transição advindos do processo de cristalização em que se utiliza um cadinho. Estas impurezas produzem uma maior recombinação dos portadores de carga minoritários no volume da célula solar [25].

De acordo com Janßen *et al.* [9], para células solares bifaciais com espessura inferior a 200 μm , a superfície posterior vai determinar a eficiência, porque a espessura da célula será menor do que o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Desta forma, a razão entre comprimento de difusão e espessura do substrato deve ser maior que 2,5 para garantir que a resposta do dispositivo não seja limitada pela qualidade do substrato [9].

2.4.1. Desafios na Fabricação de Células Solares Sobre Lâminas Finas

O processo de fabricação de células solares bifaciais e monofaciais com espessura reduzida é semelhante ao de lâminas com espessura padrão, porém, novas tecnologias e processos estão sendo desenvolvidos e/ou testados devido a fina espessura da lâmina de silício.

Processar células finas e obter altas eficiências é um desafio tecnológico devido a vários fatores como: o aumento dos efeitos relativos à recombinação de superfície; a redução na absorção de fótons, diminuindo a corrente elétrica; maior suscetibilidade a quebra [3,5,6,13], entre outros. Este último fator, no processo industrial, pode ser reduzido com a adaptação dos equipamentos utilizados, automação e adequação no manuseio das lâminas.

Para diminuir os problemas de desempenho produzidos pelo uso de lâminas finas e assim, aumentar sua eficiência, necessita-se obter células com superfícies passivadas. Uma vez que é alto o coeficiente de absorção do silício para radiação de comprimento de onda curto, isto é, menores que 500 nm, a maior parte da radiação incidente é absorvida na região do emissor frontal da célula [25]. A recombinação no emissor frontal afeta não somente à V_{OC} , mas também à J_{SC} . A velocidade de recombinação frontal é o parâmetro que melhor descreve a recombinação superficial nesta região. Em células com espessura reduzida, este fator torna-se crucial para obtenção de boa eficiência. Também, é fundamental que a célula apresente bom aprisionamento de radiação incidente, ou seja, que os raios sofram reflexão interna total e seja incrementada a probabilidade de produzir pares elétrons-lacunas, além

de repelir ou refletir parcialmente os portadores minoritários da região posterior diminuindo a recombinação destes nesta região.

Para Markvart e Castañer [7] a utilização de substratos com espessura bem abaixo de 200 μm , impõe exigências em termos de passivação da superfície posterior e aprisionamento óptico. Neste contexto, afirmam que estruturas com campo retrodifusor localizado (BSF local ou LBSF), tornam-se comercialmente atraentes e viáveis para produção industrial. Porém, outro inconveniente na fabricação de células solares finas é o denominado *bowing*, ou abaulamento, processo que ocorre quando pastas serigráficas de alumínio são depositadas em uma face da lâmina de silício nos processos de difusão e metalização, reduzindo a eficiência de produção sensivelmente [62,63].

Por outro lado, o uso de lâminas finas apresenta vantagens quando silício de menor qualidade é usado na produção dos lingotes, pois como a recombinação em volume perde importância em lâminas finas, uma maior variação no comprimento de difusão de portadores de carga minoritários é permitida [55]. Em resumo, o uso de silício de menor qualidade, que é uma tendência mundial e o menor valor associado a lâminas de menor espessura podem realmente impactar de forma positiva na redução do custo de células solares.

2.4.2. Processos de Afinamento de Lâminas de Silício

A necessidade de reduzir custos gerou pesquisas nos diversos passos do processo de fabricação de células solares. As mais recentes estão direcionadas para a diminuição na espessura das lâminas, visto que, uma das principais contribuições do custo dos módulos fotovoltaicos comercializados, em silício monocristalino, advém das lâminas de silício [64]. Estas podem ser obtidas por meio do corte de lingotes com um sistema composto por fios de liga metálica recoberto com pó de diamante ou carvão de silício, conforme a ilustração da Figura 2.14. Este equipamento possibilita um tempo de corte com duração, entre 10 h e 12 h e com pouca perda de material, resultando em lâminas com espessura entre 200 a 300 μm [65].

Atualmente, não se tem notícias sobre a venda a pronta entrega no mercado mundial, de lâminas com espessura inferior a 150 μm . Desta forma, novos equipamentos, estão sendo criados e/ou adaptados para obtenção de lâminas mais finas, no intuito de gerar um maior número de lâminas por lingote de silício e, assim, o melhor aproveitamento do material. Os recentes avanços, nesta área, estão possibilitando o aproveitamento de cerca de 50 % de material [64].

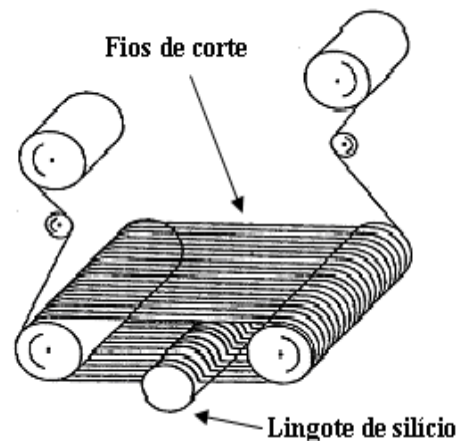


Figura 2.14. Sistema com múltiplos fios para corte de lâminas de silício [17].

Fios de corte cada vez mais finos estão sendo desenvolvidos e utilizados neste processo. Um exemplo são os resultados apresentados pelo projeto *BiThink*, financiado pela Comissão Europeia, que tinha como objetivo reduzir significativamente o custo das células solares fotovoltaicas [6]. Estes resultados podem ser visualizados na Tabela 2.1. Comparando os resultados da Tabela 2.1, verifica-se que reduzindo a espessura de 330 μm para 200 μm o número de lâminas cortadas por cm teve um aumento de, aproximadamente, 33,3 %, podendo chegar a 100 % se a espessura for reduzida para 85 - 92 μm .

Tabela 2.1. Resultados e perspectivas futuras do projeto *BiThink* [6].

Parâmetros	Em produção	<i>BiThink</i> 1º marco	Tecnologia Futura
Espessura da lâmina (μm)	330	200	85 - 92
Diâmetro do fio de corte (μm)	160	160	110 - 120
Rendimento da produção (%)	95	95	90 - 85
Espessura final da lâmina (μm)	285	155	73 - 76
Lâmina / cm	18,0	23,9	36,0 - 37,12
m^2 / kg	0,77	1,03	1,55 - 1,59

Outra forma de afinar as lâminas é submetendo-as a ataques químicos como, por exemplo, a solução química em CP4 ($\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF}$), com concentração

de 7,7:2,6:1,9, respectivamente. Geralmente, esta solução é utilizada para eliminar os primeiros micrômetros superficiais das lâminas que se caracterizam pelo acúmulo de inúmeros defeitos que geram centros de recombinação. Porém, pode reduzir significativamente a espessura da lâmina, se esta ficar exposta por um tempo prolongado.

Solução de KOH, combinando concentração e tempo de imersão das lâminas, também pode ser utilizada para este fim. Gazuz *et al.* [66] reduziram a espessura de lâminas de silício Cz, tipo n, de 200 μm para 70 μm utilizando solução de KOH (25 %) durante 40 minutos. O processo de fabricação não foi descrito, mas afirmam terem alcançado 12,8 % de eficiência em células monofaciais com 80 μm de espessura e, redução nos custos de material e de processamento em comparação com técnicas convencionais de fabricação. Com a redução da espessura para valores abaixo de 140 μm as lâminas tendem a ficar flexíveis, conforme mostra a Figura 2.15 [12].



Figura 2.15. Fotografia de uma lâmina de silício fina e flexível com 42 μm de espessura e com células solares fabricadas [12].

2.4.3. Passivação da Superfície

A superfície da célula solar apresenta uma grande perturbação na estrutura cristalina e é um local de recombinação particularmente alto. Se não forem passivadas as superfícies haverá alto índice de recombinação nestas áreas fazendo com que poucos portadores minoritários cheguem à junção p-n, diminuindo sua eficiência.

A formação de uma camada de SiO₂ pela oxidação térmica clássica ou oxidação térmica rápida é um método de passivação eficaz e, o mais comum utilizado em laboratório [7]. O efeito da camada de SiO₂ pode ser descrito como segue. As ligações na superfície do cristal estão incompletas devido ao corte pela serra ou ataque químico resultando em alta taxa de recombinação. O SiO₂ depositado completa as ligações interrompidas da superfície reduzindo a densidade de defeitos.

A oxidação térmica clássica é realizada a alta temperatura (≈ 1000 °C) e fornece excelente superfície de passivação em substratos com alta resistividade (>100 Ω .cm) tanto para lâminas do tipo n quanto para lâminas do tipo p, com valores de velocidade de recombinação abaixo de 10 cm.s⁻¹, isto por que este método é capaz de diminuir significativamente a densidade de defeitos para $\approx 10^9$ cm⁻². Para substratos com baixa resistividade (≈ 1 Ω .cm) a qualidade da passivação vai depender do tipo de dopagem. Para o silício tipo p com baixa resistividade o crescimento do SiO₂ aumenta a velocidade de recombinação, normalmente, no intervalo de 50-500 cm/s [64].

Células solares monofaciais de Si-FZ, tipo p, resistividade de ≈ 1 Ω .cm e espessura de 450 μ m atingiram eficiência de 24,7 % na face posterior após evaporação de alumínio sobre a camada de SiO₂ e *annealing* a uma temperatura de 400 °C por, aproximadamente, 20 minutos [67]. Esse recozimento, gera átomos de hidrogênio que eficientemente reduzem a densidade de estados na interface Si-SiO₂ para substratos tipo p com baixa resistividade [64].

Outra forma de passivar a superfície do silício é a formação de uma camada de SiN_x (nitreto de silício) por deposição em forma de vapor. O SiO₂ é formado em elevada temperatura, enquanto que a deposição de SiN_x é realizada em baixa temperatura [64].

Experimentos utilizando células solares bifaciais com espessura de 180 μ m, de Si-mc, com passivação de SiN_x na superfície posterior (com índice de refração de 2,6) e BSF local de Al em 30 %, revelaram a possibilidade de obter uma eficiência na face posterior de 14,6 % [9]. Já as células solares bifaciais sobre lâminas de Si-

mc, com espessura de aproximadamente 200 μm , BSF de boro na face posterior, camada passivadora de SiO_2 e outra de SiN_x (neste caso, utilizado como filme antirreflexo), atingiram eficiências na face posterior de 15,4 % [68]. Devido ao elevado índice de refração, o SiN_x além de passivar, pode ser utilizado como filme antirreflexo [69].

Outro método eficaz e atrativo para a passivação da superfície é a formação de uma junção flutuante que eleva a densidade de corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto de uma célula solar. A junção flutuante foi proposta como uma forma de melhorar a passivação da superfície posterior p, alcançando os maiores valores de V_{OC} em células solares: 720 mV para a célula com emissor passivado com junção flutuante posterior (PERF - *Passivated Emitter Rear Floating*). A ideia da junção flutuante é transformar parte da área da superfície p em região n^+ , que pode ser melhor passivada, deixando estas zonas flutuantes com metal posterior contatado somente na área p [26].

2.4.4. Formação da Região p^+ em Lâminas Finas

Em uma célula solar com estrutura n^+pp^+ , a formação da região p^+ pode ser realizada pela difusão do dopante alumínio, normalmente usado na fabricação de células solares monofaciais. Este pode ser difundido em toda a área da face posterior (células solares monofaciais) ou em áreas localizadas (células solares monofaciais ou bifaciais).

Resultados de 16,7 % de eficiência, com BSF total de Al na face posterior, ou seja, toda área posterior coberta, depositado por serigrafia, em Si-mc com espessura de 200 μm [8] e, de 19,4 % de eficiência com BSF de alumínio localizado, utilizando *laser* para formação dos contatos, em Si-FZ e espessura de 160 μm [12] foram obtidas para células solares monofaciais finas. Estes resultados despertaram o interesse de pesquisadores para o uso do BSF de Al em células bifaciais com espessura reduzida. Porém, para células solares bifaciais, o BSF de alumínio deve ser localizado, para não promover a reflexão dos fótons incidentes na face posterior, como ilustrado na Figura 2.16.

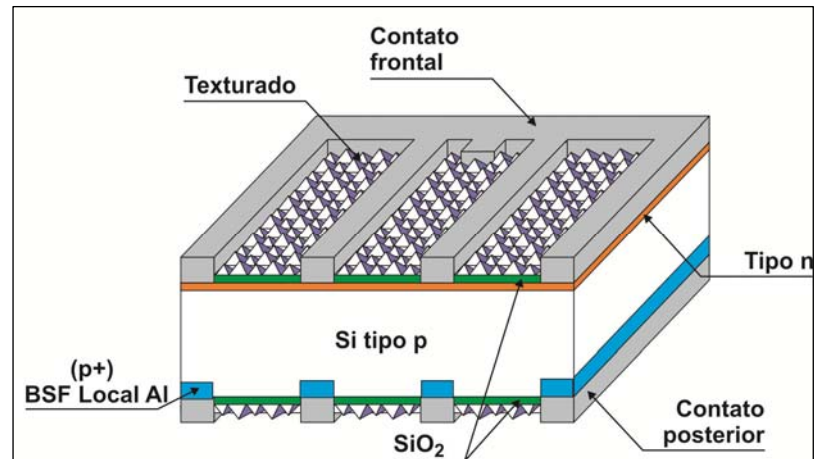


Figura 2.16. Estrutura básica de uma célula solar bifacial, n^+pp^+ , com BSF localizado de Al.

Estudos [8-11] que enfatizam a redução do custo na produção de células solares sugerem, além da redução da espessura da lâmina, a utilização de deposição de pasta de alumínio por serigrafia. Sendo assim, Jaßen *et al.* [11] desenvolveram células solares bifaciais de 180 μm , com Si-mc e difusão de fósforo baseada em POCl_3 para formar o emissor frontal, BSF local de Al na face posterior por serigrafia, passivação com nitreto de silício e malha metálica em ambas as faces, como mostra a Figura 2.17. Ao observá-la, nota-se que a camada espessa de nitreto de silício (cor azul e roxa) foi utilizada, como camada passivadora e filme antirreflexo e, que o LBSF de Al foi formado sob a malha metálica.

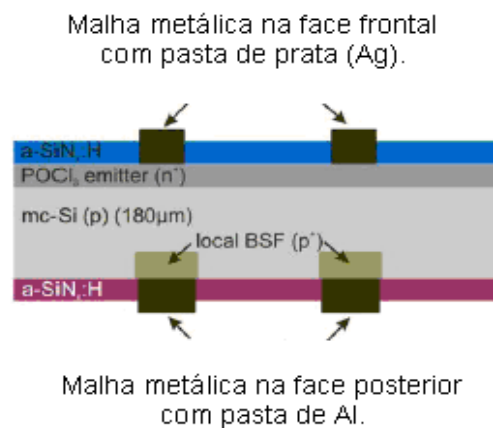


Figura 2.17. Célula solar bifacial com BSF de alumínio localizado sob a malha metálica [11].

As variáveis desta pesquisa, como pode ser observado nas Tabelas 2.2 que apresenta o resultado dos parâmetros elétricos com iluminação pela face n^+ e 2.3 pela face p^+ , foram o índice de refração (n), com a variação no número de camadas

depositadas de SiN_x e a porcentagem de BSF local de Al depositado na face posterior.

Tabela 2.2. Características elétricas de células solares bifaciais iluminadas pela face n⁺, após variação no índice de refração do SiN_x e porcentagem de BSF local de Al depositado na face posterior [11].

Espessura (μm)	Índice de refração e percentual de metalização na face pp ⁺	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
180	n=2,6 / 30%	31,1	607,0	77,5	14,6
	n=2,4 / 30%	31,7	609,6	76,1	14,7
	n=2,0 / 30%	30,5	597,4	75,7	14,2

Tabela 2.3. Características elétricas de células solares bifaciais iluminadas pela face pp⁺, após variação no índice de refração do SiN_x e porcentagem de BSF local de Al depositado na face posterior [11].

Espessura (μm)	Índice de refração e percentual de metalização na face pp ⁺	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
180	n=2,6 / 30%	13,2	583,5	78,5	6,0
	n=2,4 / 30%	14,7	592,5	77,9	6,8
	n=2,0 / 30%	13,2	588,1	78,9	6,1

Com os resultados obtidos, concluíram que a espessura da camada de SiNx depositada não foi o suficiente para, além de passivar, substituir o filme antirreflexo, refletindo, aproximadamente, 40 % dos raios solares incidentes. Estimaram que, com a otimização da camada antirrefletora combinada com a região com LBSF de Al, a eficiência da célula solar quando iluminada pela região posterior com Al localizado poderia ultrapassar 11 % [11].

Um bom desempenho elétrico do dispositivo, quando se utiliza BSF de Al depositado por serigrafia, depende de três variáveis de controle: composição química da pasta, quantidade depositada e condições de queima [9,10,28]. Há um limite entre a espessura da lâmina e a quantidade de pasta serigráfica usada para fazer a dopagem de Al e com isso formar o BSF. Lâminas muito finas abaulam com o excesso de pasta e, caso a quantidade de pasta seja inferior a necessária, há problemas com a uniformidade do BSF [8,10,11]. O abaulamento da célula solar se dá devido à diferença no coeficiente de dilatação térmica da liga Al-Si, que é muito maior do que a do Si ($\alpha_{AlSi} = 23,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{Si} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) produzindo uma contração do contato posterior e, portanto, um possível abaulamento convexo das lâminas.

A curvatura de mais de 1,4 mm é crítica para a integração de módulos fotovoltaicos, porém com a utilização da serigrafia convencional de alumínio a curvatura pode ultrapassar 5 mm. Isso pode ser evitado com a redução da cobertura de metal na parte posterior [8]. Desta forma, novas pastas de Al estão sendo desenvolvidas para amenizar este problema [10]. A Figura 2.18 apresenta células solares de Si-Cz, com espessura de 160 μm : numa foi utilizado uma pasta de Al convencional (Pasta A) e na outra, uma pasta de Al com nova composição (Pasta B).

Os testes comparativos entre as duas pastas de Al mostraram eficiências de 16,8 % para células monofaciais com a pasta (A) e 16,5 % para células com a pasta (B). Porém, apesar da pasta (A) apresentar melhor eficiência comparada a (B), a Figura 2.18 mostra que a pasta (B) provocou menor abaulamento da lâmina [10].

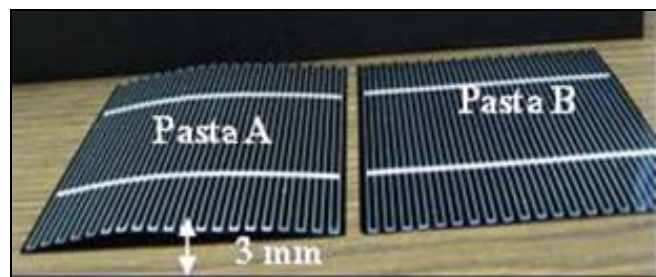


Figura 2.18. Teste comparativo entre duas pastas de Al [10].

Uma alternativa para a utilização do dopante de alumínio na formação da região p^+ é o dopante boro. Essa seria uma solução para, possíveis, abaulamentos causados pela pasta de alumínio, que geram problemas e quebras durante o processamento e fabricação dos módulos [68]. A difusão de boro, comumente utilizada em células bifaciais para a formação da região de BSF, pode ser feita em toda a região posterior ou em área localizada. Este dopante é utilizado em vários tipos de células solares de alta eficiência, como, por exemplo, na célula com emissor passivado e difusão posterior localizada, denominada de PERL (*passivated emitter rear locally diffused*) [70].

Células solares bifaciais de 120 μm , com BSF total de boro, realizado por serigrafia, quando iluminadas pela face posterior, atingiram eficiências de 13,2 % e 12,8 % quando iluminadas pela face frontal [6]. Segundo Jimeno *et al.* [6], o principal desafio, neste caso, foi produzir um emissor com boro sem degradar as

propriedades do material. Já células de Si-mc com área de 100 cm^2 e espessura de $200 \mu\text{m}$, passivadas com SiO_2 e SiN_x e, BSF total de boro na região posterior, alcançaram eficiências de 15,7 % com iluminação pela face frontal e 11,4 % com iluminação pela face posterior [68].

Costa [71] desenvolveu células bifaciais de $300 \mu\text{m}$ em Si-Cz, com BSF de boro, sem passivação, filme AR em ambas as faces e área de $61,58 \text{ cm}^2$ e, alcançou a eficiência de 14,3 % quando iluminada pela face n^+ e 10,9 % quando iluminada pela face p^+ . Para células solares mais finas, de $120 \mu\text{m}$, produzidas em substrato Cz a eficiência medida foi de 14,3 % na face n^+ e 10,8% na face p^+ com BSF de boro por serigrafia [72]. Dispositivos fabricados com o mesmo substrato, porém, espessura de $140 \mu\text{m}$, BSF de boro e passivação com SiN_x obtiveram eficiência de 14,6 % quando iluminadas pela face n^+ e 13 % na face p^+ [73], valores próximos aos alcançados anteriormente.

Células solares bifaciais finas, de $130 \mu\text{m}$, tipo p em Si-FZ com BSF de boro por serigrafia, apesar de serem fabricadas em substrato de melhor qualidade atingiram eficiências de 11,6 % na face n^+ e 7,8 % na face p^+ [74], valores menores aos mencionados anteriormente para Si-Cz.

2.4.5. Formação das Malhas Metálicas em Lâminas Finas

A metalização é um passo importante na fabricação de células solares, que pode limitar a eficiência e determinar o custo do processamento das mesmas. A tecnologia de deposição da malha metálica nas células solares deve ser compatível com a concentração de impurezas na superfície do emissor e com a profundidade da junção p-n.

Para formar a malha metálica podem ser utilizadas as técnicas de fotolitografia combinada com a evaporação de metais em vácuo, a deposição química sem eletrodos (*electroless*) e a serigrafia. As técnicas de fotolitografia e *electroless* necessitam muito tempo e são caras quando comparadas à serigrafia. No entanto, esta última produz células de menor eficiência [7,75].

Na grande maioria das células de silício atualmente comercializadas a serigrafia é utilizada para depositar uma pasta de prata e/ou alumínio sobre as faces da lâmina. De forma geral, a técnica se caracteriza pela deposição de uma pasta contendo um material condutor, geralmente prata e alumínio, sobre um substrato, sendo posteriormente realizado o processo de queima sob ambiente controlado para produzir o contato. O desenho a ser formado sobre a lâmina é definido por uma máscara formada por fios de aço inoxidável ou de poliéster. Esta técnica é de relativo baixo custo, produzindo linhas metálicas da ordem de 100 μm de largura, porém criando impedimentos quanto ao desenho de uma célula solar ótima, como por exemplo, a necessidade de uma alta concentração de dopantes em superfície [76,77].

Os fatores que afetam a qualidade da malha de metalização, relativo ao processo de serigrafia são: a viscosidade da pasta, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela [70]. Estes dois últimos fatores são críticos quando se utilizam lâminas finas, pois seus parâmetros devem ser adequados devido ao elevado risco de quebra das lâminas. A malha metálica em uma célula solar deve ter baixa resistência de contato com o silício, boa resolução da trilha, boa soldabilidade e baixo custo. Um dos inconvenientes da serigrafia é o elevado custo das pastas metálicas [78].

A serigrafia é considerada uma técnica econômica para fabricação de células solares por ser rápida. O alto custo das pastas é compensado pela alta produtividade. A prata penetra em torno de 0,3 μm na lâmina de silício. Conseqüentemente, uma junção de aproximadamente 0,6 μm de profundidade é realizada para impedir que a prata alcance a base e provoque um curto-circuito. Ao mesmo tempo, é necessária uma concentração superficial de fósforo de 10^{20} átomos/ cm^3 a 10^{21} átomos/ cm^3 a fim de obter uma baixa resistência de contato e um elevado fator de forma [75].

A composição da pasta e as condições de queima também são fatores importantes. A composição da pasta, devido à viscosidade, influencia na definição das trilhas, na resistividade do composto metálico final, e juntamente com outros fatores característicos da dopagem, afetam a resistência de contato. Esta resistência

é bastante variável em função da pasta e do processo de queima [7,75]. Durante a queima a alta temperatura, os componentes da pasta interagem com a superfície da lâmina. O óxido, a camada de filme antirreflexo ou outras películas presentes na superfície podem dissolver-se em alguns componentes da pasta, o que permite realizar o contato com a lâmina de silício através dos mesmos. Se a queima for mais agressiva (maior temperatura e/ou maior tempo), a pasta pode perfurar a junção, originando correntes de fuga. Sob resfriamento, o Si contido na pasta cristaliza epitaxialmente e parte das partículas de Ag e/ou Al dissolvidas na pasta, que estão incrustadas na superfície do Si, formam o contato direto com o emissor [7,46,75].

Segundo Sheoran *et al.* [3], por apresentarem menor massa, as lâminas finas variam de temperatura com maior rapidez, sendo necessária a adequação dos perfis de queima das pastas metálicas para diferentes espessuras. Para demonstrar tal necessidade, desenvolveram uma pesquisa em que compararam o desempenho de células solares monofaciais, com diferentes espessuras, metalizadas por serigrafia e com adaptação dos perfis da temperatura de queima. Foram fabricadas células solares de Si-FZ, com área de 4 cm², espessuras de 115, 150, 175, 225 e 280 µm e metalização por serigrafia com pasta de Al na face posterior e pasta de prata na face frontal. Foram realizados ajustes nos parâmetros de impressão baseados na espessura de cada lâmina.

A Figura 2.19 mostra o efeito da espessura da lâmina no pico da temperatura ótima de queima da pasta metálica. Para realizar as medidas apresentadas, os pesquisadores utilizaram um sensor de temperatura para medir a temperatura de pico na superfície da lâmina durante o ciclo de queima.

Ao observar a Figura 2.19 nota-se que a temperatura de pico da queima para as lâminas com espessura de 115 µm é, aproximadamente, 70 °C superior ao de lâminas de 280 µm de espessura. Esta variação é um dado significativo que pode acarretar em problemas de contato metálico e perda no desempenho da célula solar [3] se o processo não for otimizado. Isto pode ser verificado na Figura 2.20, que compara a eficiência de células solares com diferentes espessuras que tiveram o seu perfil de queima da pasta metálica otimizado, com a eficiência de células solares que não sofreram otimização do perfil de queima da pasta metálica.

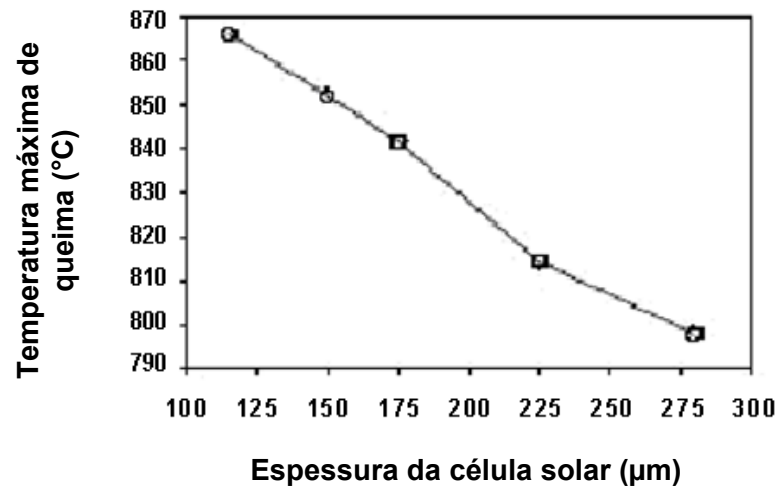


Figura 2.19. Temperatura de queima da pasta metálica para lâminas com espessuras diferentes [3].

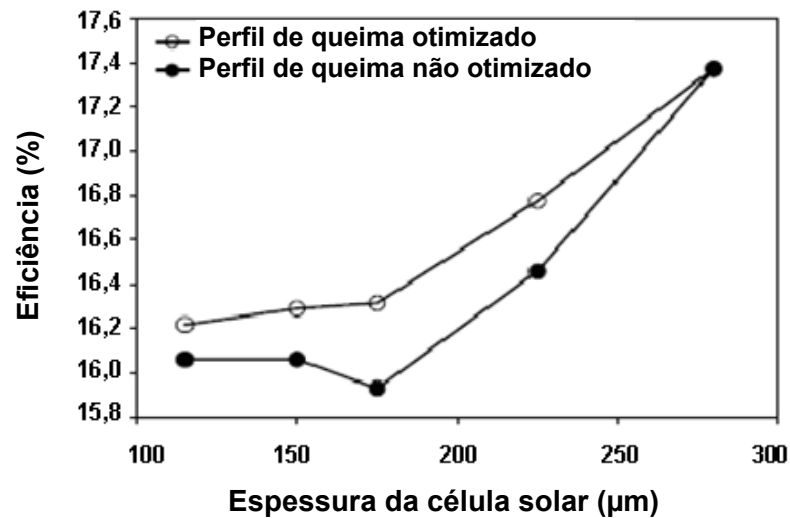


Figura 2.20. Eficiência da célula solar em função da espessura com otimização e não otimização dos perfis de temperatura de queima da pasta metálica [3].

Esta comparação revela a diminuição no desempenho das células solares que não tiveram os perfis de queima otimizados para cada espessura. Com o ajuste, nas temperaturas de queima da pasta metálica, específico para cada espessura, as células solares desenvolvidas por Sheoran *et al.* [3] em substrato de Si-FZ alcançaram eficiências de, aproximadamente, 17,4 % para 280 μm de espessura e 16,2 % para as células solares com 115 μm de espessura.

3. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS EM SUBSTRATO CZ

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo para a fabricação de células solares finas com estrutura n^+pp^+ . Para isso, foram usadas lâminas de silício monocristalino Czochralski, tipo p, com espessura reduzida de aproximadamente 150 μm , resistividade de base de 2 $\Omega\cdot\text{cm}$ e orientação dos planos cristalinos de $\{100\}$. Foram otimizados os processos de redução da espessura e texturação. A região p^+ foi formada por pasta de Al depositada por serigrafia e pela difusão de Al em forno de esteira. Foi otimizado o processo de difusão/queima das pastas de Al e Ag/Al bem como foram analisadas diferentes formas de passivar as superfícies com SiO_2 . A estrutura da célula solar bifacial fina descrita com estrutura n^+pp^+ , com região p^+ localizada, pode ser visualizada na Figura 3.1.

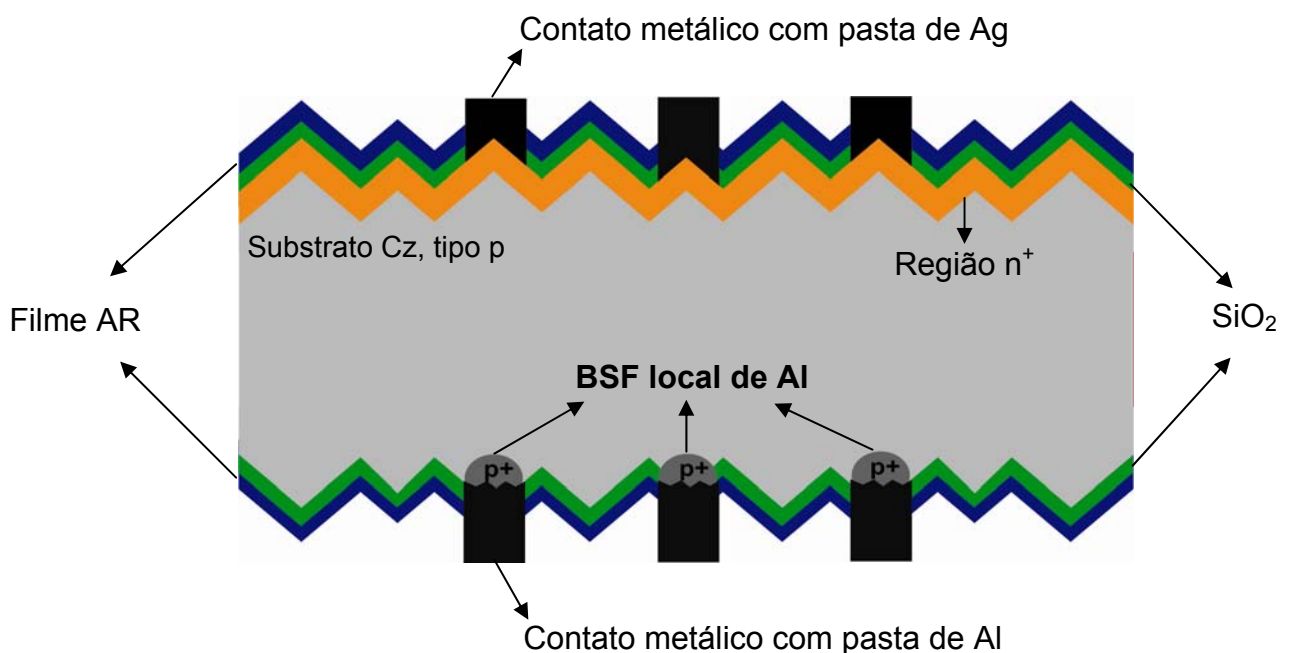


Figura 3.1. Estrutura da célula solar bifacial fina fabricada com o processo básico.

3.1. Obtenção de Lâminas Finas

Como não foram encontradas no mercado lâminas com espessura da ordem de 140 μm - 150 μm , foi necessária a redução da espessura de lâminas por ataque químico. Desta forma, foram realizados testes por ataques químicos em solução de hidróxido de potássio (KOH), álcool isopropílico (IPA) e H_2O -DI (água deionizada com resistividade superior a 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Lâminas de Si-Cz, tipo p, de 100 mm de diâmetro e espessura inicial de 535 μm a 585 μm da marca *Silicon Quest*, foram submetidas a dez testes, com diferentes concentrações e período de exposição das lâminas. Estes foram realizados, utilizando dois banhos térmicos a temperatura de 90 °C. Após otimização do processo, mais onze testes foram realizados a fim de observar a repetibilidade do processo.

Para que as lâminas fossem fixadas durante a redução da espessura foram utilizados suportes de teflon desenvolvidos para este fim, conforme ilustra a Figura 3.2.



Figura 3.2. Lâminas fixadas no suporte de teflon.

Nesta etapa, os resultados dos testes foram comparados, por meio, de gráficos dos valores da redução da espessura em função do tempo de exposição ao ataque químico, com a finalidade de se obter a melhor relação tempo de exposição/concentração da solução para serem alcançadas espessuras de 140 – 150 μm .

É importante salientar que antes de cada processo foi medida a espessura de cada lâmina, com um micrômetro digital em quatro pontos e, calculada a média aritmética e o desvio padrão. Por serem do mesmo lote, a espessura inicial medida foi de $(561,5 \pm 0,5) \mu\text{m}$ para todas as lâminas.

No primeiro teste, seis lâminas foram colocadas em um suporte, com capacidade para 18 lâminas, e submersas em solução, a 90°C , que continha 90g de KOH, 190 mL de álcool isopropílico (IPA) e 1600 mL de água deionizada ($\text{H}_2\text{O-DI}$). O tempo de retirada de cada lâmina variou em 10 minutos após exposição de 60 minutos. Depois de retiradas do banho, as lâminas foram secas com N_2 e a espessura de cada uma foi medida em quatro pontos e em seguida, obtida a média e o desvio padrão destas medidas.

Os processos de secagem com N_2 e de medição foram realizados em todos os testes. O resultado da redução da espessura em função do tempo de exposição na solução pode ser visualizado na Figura 3.3.

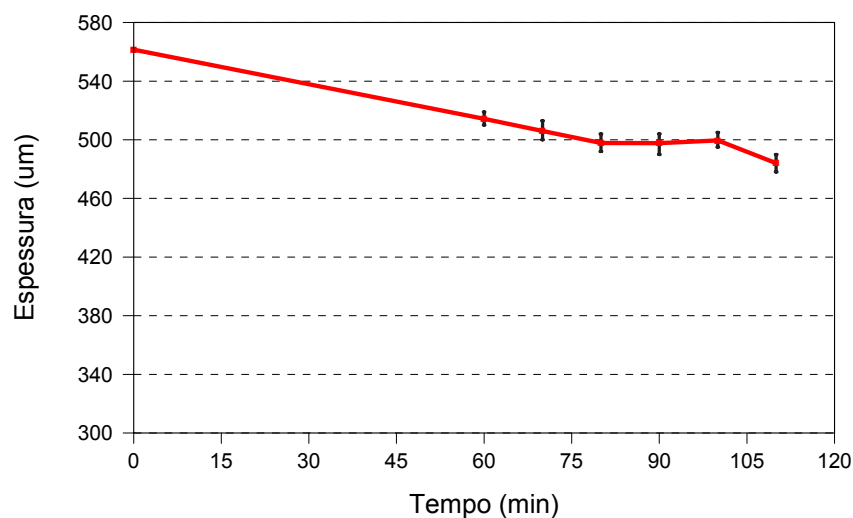


Figura 3.3. Espessura final da lâmina em função do tempo de exposição das lâminas durante o teste 1.

A análise da Figura 3.3 revela que a concentração e o tempo de exposição da lâmina não foram suficientes para reduzir a espessura inicial de $(561,5 \pm 0,5) \mu\text{m}$ para $150 \mu\text{m}$. A baixa redução na espessura deu-se pela adição do IPA na solução, que diminui muito a taxa de remoção de silício com o aumento da sua concentração [46]. Sendo assim, o segundo teste foi realizado com dez lâminas em solução a 90°C .

°C, contendo 100 g de KOH e 1600 mL de H₂O-DI. O tempo de retirada de cada lâmina variou em 10 minutos após exposição à solução de 40 minutos. A Figura 3.4 apresenta os resultados.

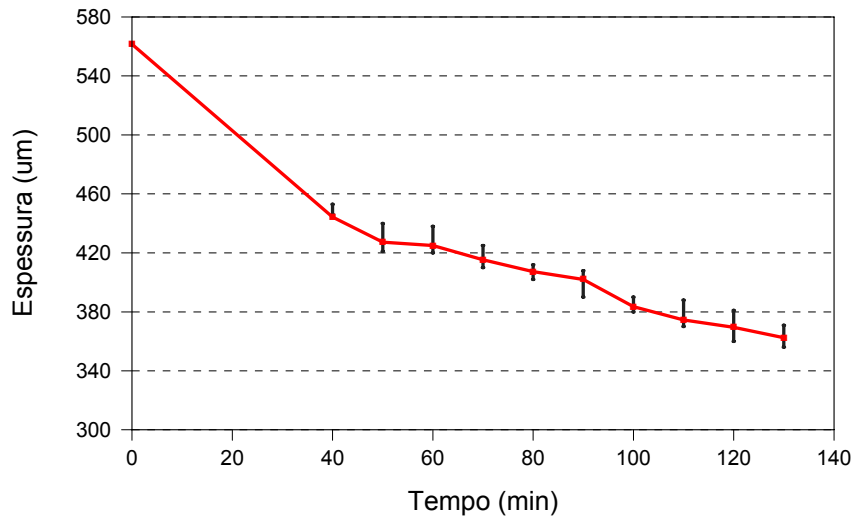


Figura 3.4. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 2.

Observando a Figura 3.4, pode-se notar que após 130 min a lâmina sofreu uma redução de, aproximadamente, 200 µm na sua espessura inicial. Isso mostra que a utilização de uma solução utilizando apenas KOH em maior concentração com 1600 mL de água DI é eficiente no processo de redução da espessura.

O teste 3 repetiu a mesma solução utilizada no teste 2 e o mesmo número de Lâminas, porém todas sofreram quebra, pois ao serem retiradas do banho de afinamento e submersas em um recipiente com 1600 mL de H₂O-DI para lavagem, elas se agruparam e não foi possível separá-las sem quebrá-las. No quarto teste o mesmo processo foi repetido, porém com quinze lâminas e todas sofreram quebra pelo mesmo motivo anterior.

No quinto teste foi reduzido o número de lâminas para evitar quebras e apenas dez foram submersas em solução contendo 190 g de KOH e 1600 mL de H₂O-DI. O tempo de retirada de cada lâmina variou em 10 minutos após exposição à solução de 40 minutos. A Figura 3.5 resume os resultados. A análise do gráfico revela que a concentração de KOH utilizada neste teste obteve resultados expressivos no afinamento das lâminas, porém não alcançou o valor esperado de

150 μm . Também, nota-se que a partir de 115 min de exposição, as lâminas apresentaram espessuras próximas, isto ocorreu, possivelmente, devido à saturação da solução pela quantidade de silício dissolvido.

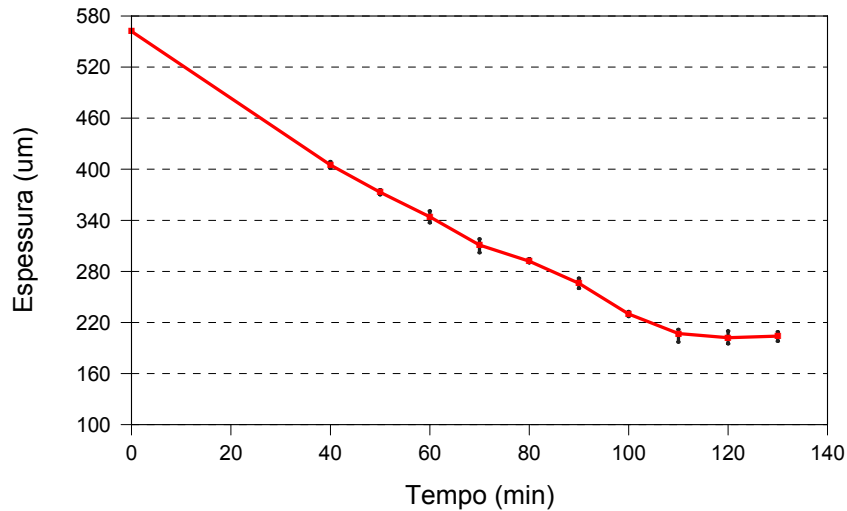


Figura 3.5. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 5.

No sexto teste utilizaram-se dez lâminas que foram submersas em solução contendo 1600 mL de água (DI) e 210 g de KOH, a 90 °C. O tempo de retirada de cada lâmina variou em 10 minutos após exposição à solução de 40 minutos. Conforme pode ser visualizado na Figura 3.6, esta concentração e o tempo de exposição das lâminas de 120 min e 130 min resultaram numa espessura abaixo de 150 μm . No sétimo teste foram utilizados os mesmos parâmetros do teste anterior a fim de repetir os resultados como pode ser visualizado na Figura 3.7.

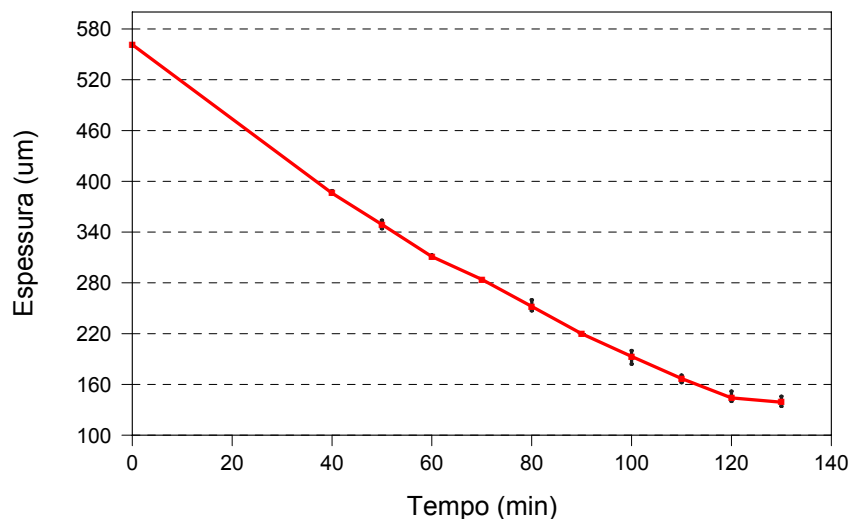


Figura 3.6. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 6.

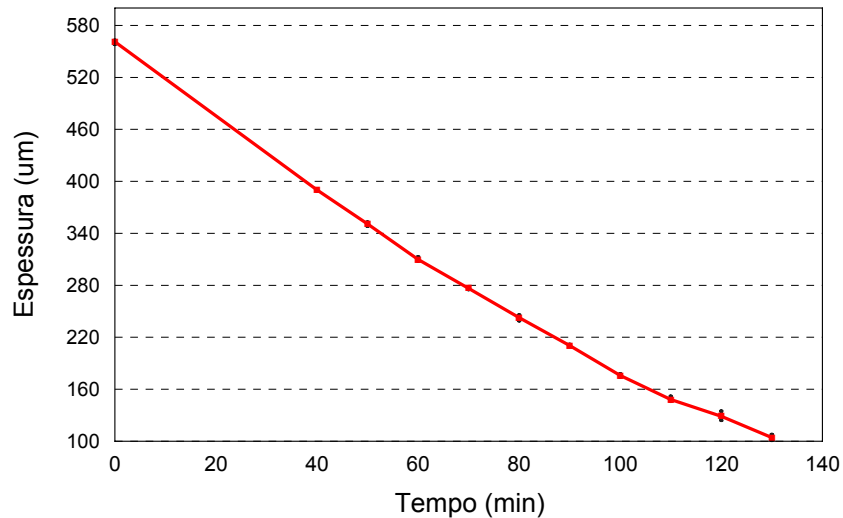


Figura 3.7. Espessura final da lâmina em função do tempo de ataque químico durante o teste 7.

No oitavo teste foram repetidos os dados dos testes 6 e 7, porém todas as lâminas sofreram quebra. As primeiras quebras ocorreram após a retirada das lâminas no banho por não haver espaçamento entre as lâminas 9 e 10, as outras quebraram durante a secagem com N_2 . Neste teste ficou evidente a necessidade de espaço entre elas, desta forma, num cesto com capacidade para dezoito lâminas apenas nove puderam ser utilizadas por banho.

A partir do nono teste foram utilizadas 09 lâminas por banho, com a mesma concentração de solução de 1600 mL de água DI e 210 g de KOH, com tempo de exposição das lâminas de 115 minutos. Estabeleceu-se este tempo, após análise da Figura 3.7, pois as medidas da espessura final para este período de tempo ficaram dentro do esperado, na ordem de 150 μm . Porém, após o ataque químico, as lâminas apresentaram espessuras de $(122 \pm 4) \mu\text{m}$, $(115 \pm 3) \mu\text{m}$, $(124 \pm 2) \mu\text{m}$, $(126 \pm 2) \mu\text{m}$, $(123 \pm 3) \mu\text{m}$, $(128 \pm 3) \mu\text{m}$, $(122 \pm 6) \mu\text{m}$, $(117 \pm 4) \mu\text{m}$ e $(98 \pm 5) \mu\text{m}$. Este resultado mostra que mesmo apresentando valores compatíveis com o esperado para este período de tempo, estes valores não se repetiram quando as lâminas ficaram submersas durante todos os 115 min, apesar de possuírem espessura inicial muito próxima. Os valores da redução da espessura ficaram abaixo do estipulado para o nono teste.

A Figura 3.8 ilustra a flexibilidade da lâmina de silício com espessura de $(123 \pm 3) \mu\text{m}$ que passou pelos parâmetros do teste 9.

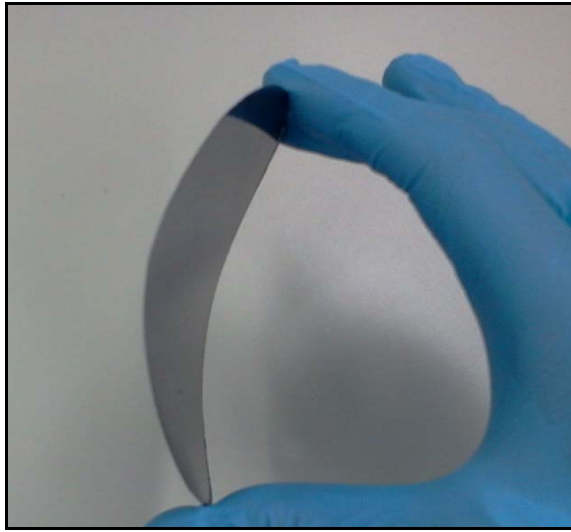


Figura 3.8. Flexibilidade da lâmina de Si-Cz, com espessura de $(123 \pm 3) \mu\text{m}$, após o teste 9.

No décimo teste a concentração da solução permaneceu a mesma e o tempo de exposição das lâminas foi reduzido para 110 min. Os resultados obtidos após a modificação do período de exposição podem ser visualizados na Tabela 3.1. Os valores apresentados na Tabela 3.1 se aproximam do valor estipulado de, aproximadamente, $150 \mu\text{m}$. Desta forma, os testes seguintes foram realizados com os mesmos parâmetros a fim de obter uma regularidade dos resultados.

Tabela 3.1. Resultados das espessuras finais das lâminas após exposição de 110 min ao banho de afinamento.

Lâminas	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Espessuras medidas em 04 pontos das lâm. (μm)	148	146	147	146	148	148	147	147	150
	146	148	146	147	148	147	149	146	148
	145	146	149	147	150	146	149	146	151
	145	147	145	145	149	148	147	145	147
Méd./Desv. Padrão (μm)	146 ± 1	147 ± 1	147 ± 2	146 ± 1	149 ± 1	147 ± 1	148 ± 1	146 ± 1	149 ± 2

Foram realizados onze testes na sequência sendo que a média dos valores alcançados e o desvio padrão para as espessuras finais foram de $(146 \pm 4) \mu\text{m}$.

Desta forma, obteve-se o processo otimizado para a redução da espessura que consiste de: 1600 mL de água DI, 210 g de KOH e duração de 110 min para obtenção de lâminas com espessura da ordem de $150 \mu\text{m}$.

Cabe observar que devido ao ataque químico, as bordas das lâminas apresentaram problemas de uniformidade em relação à espessura, causado pelo contato com o suporte de fixação, conforme ilustra a Figura 3.9, chegando a medir de 200-350 μm .

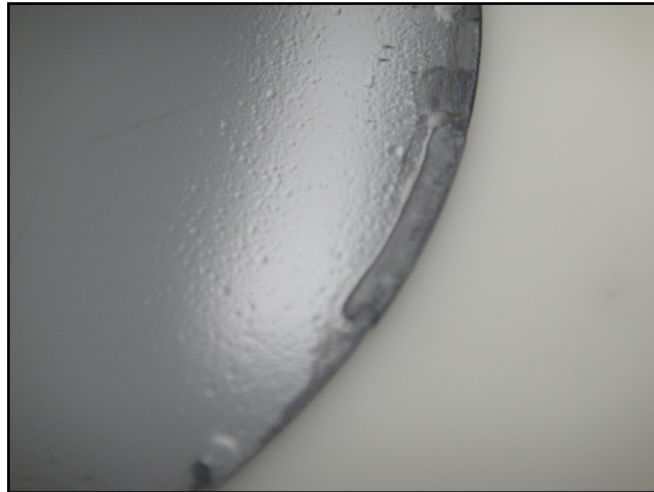


Figura 3.9. Problemas de uniformidade nas bordas das lâminas.

Ao longo dos testes para otimização do processo de afinamento das lâminas houve inúmeras quebras devido ao manuseio, número de lâminas colocadas por suporte, secagem com N_2 e tempo de imersão na solução de KOH . Estima-se que foram utilizadas, apenas nesta fase do processo, 200 lâminas.

3.2. Processo Básico de Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas

Após a obtenção de lâminas com espessura de aproximadamente 150 μm por ataque químico, o processo para fabricação de células solares bifaciais em lâminas finas e estrutura n^+pp^+ , foi fundamentado nos seguintes passos: texturação, limpeza RCA2, oxidação em forno convencional de tubo de quartzo, resina e ataque do óxido, limpeza RCA completa, difusão de fósforo a partir de POCl_3 em forno convencional de tubo de quartzo, análise da passivação com SiO_2 , evaporação do filme antirreflexo, deposição e difusão/queima da pasta de alumínio por serigrafia, metalização e isolamento das bordas. O esquema com as etapas do processo pode ser visualizado na Figura 3.10. Para análise de passivação com SiO_2 , após a difusão de fósforo algumas lâminas tiveram o óxido retirado totalmente e outras

parcialmente. Das lâminas que tiveram o óxido retirado totalmente, a metade seguiu o processo para deposição de filme AR e o restante foi para o forno para o crescimento de outro óxido com espessura de 10 nm. As lâminas que tiveram a redução parcial do SiO_2 seguiu no processo para deposição de filme AR.

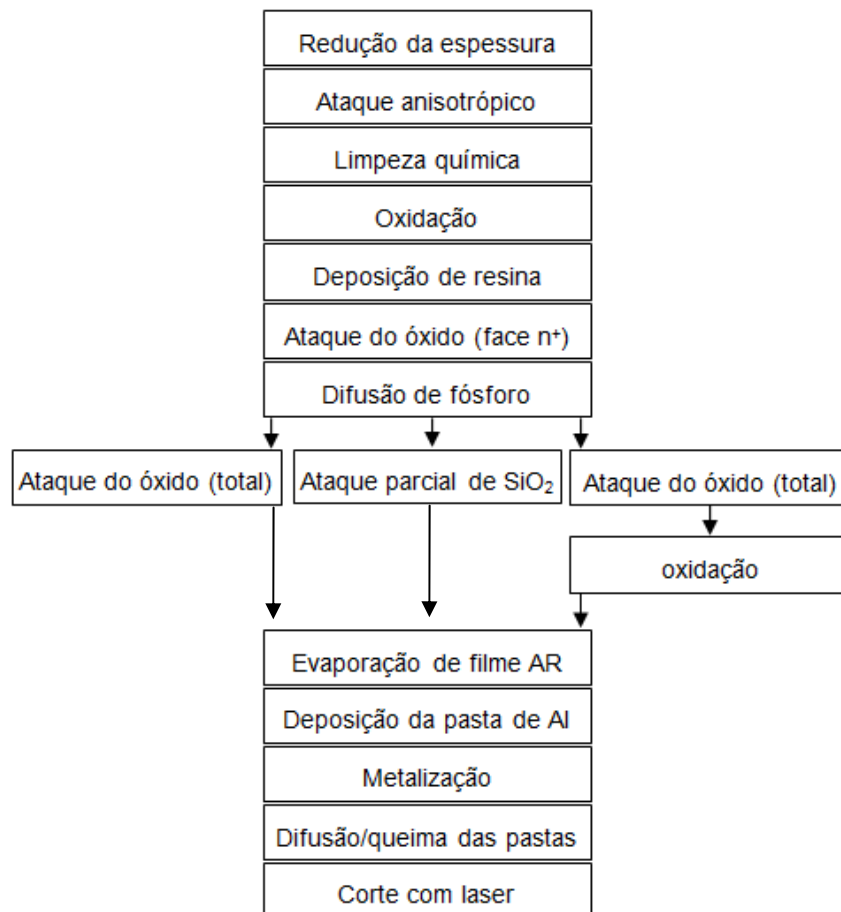


Figura 3.10. Esquema do processo básico de fabricação de células solares bifaciais finas, com estrutura n^+pp^+ , com região p^+ localizada.

3.2.1. Texturação

Um importante parâmetro de uma célula solar é a sua capacidade de aprisionamento da luz, para que se possa aproveitar o máximo da radiação incidente no dispositivo. Isso ocorre com a texturação das superfícies da lâmina de silício. Processos que geram bons resultados para os parâmetros elétricos formam micropirâmides distribuídas na superfície e com altura de $3\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$, que reduzem a reflexão de fótons e ao mesmo tempo não são suscetíveis a quebras durante a metalização por serigrafia [7].

Como o índice de refração do silício é alto, a reflexão na superfície das células solares deve ser minimizada. Desta forma, quanto mais eficiente a textura na superfície, mais reduzida é a reflexão da radiação incidente na superfície da célula. Este processo possibilita a redução da refletância de aproximadamente 33 % (lâmina polida) para aproximadamente 11 % (lâmina texturada) [79]. Desta maneira, a trajetória da radiação é aumentada e os resultados da absorção da radiação são melhorados, conforme pode ser visualizado na Figura 3.11.

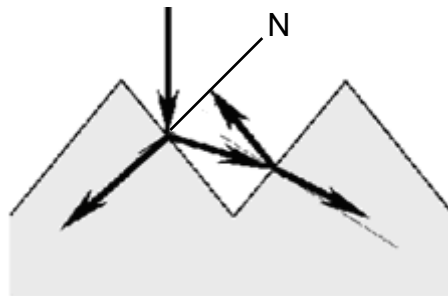


Figura 3.11. Trajetória da radiação solar em uma superfície texturada [24].

A texturação química convencional pode somente ser aplicada ao silício monocristalino (Si-FZ ou Si-Cz), onde as superfícies com planos $\{100\}$ são tratadas com um ataque anisotrópico que forma micropirâmides limitadas pelos planos $\{111\}$. Esta textura não pode ser aplicada em material multicristalino porque sua superfície consiste de diferentes orientações cristalinas [80].

Para a texturação de células solares, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), álcool isopropílico e H_2O-DI é utilizada para obter estruturas piramidais na superfície do silício [81,82], como ilustram as Figuras 3.12 (a) e (b).

O IPA é necessário para a formação da estrutura piramidal sobre toda a superfície do silício durante a texturação alcalina porque melhora a uniformidade do ataque anisotrópico na superfície de silício, mas a taxa de remoção de silício diminui muito com o aumento da sua concentração. Na condição típica de texturação, a concentração de IPA é maior que a concentração de KOH [83]. Sendo assim, após a redução da espessura, realizou-se o processo de ataque anisotrópico das superfícies em um banho de KOH, IPA e H_2O-DI para formar micropirâmides na superfície da lâmina. Este foi otimizado para lâminas finas, após três testes

realizados a partir do processo padrão do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar/PUCRS) para lâminas de Si-Cz, com espessura da ordem de (535-585) μm .

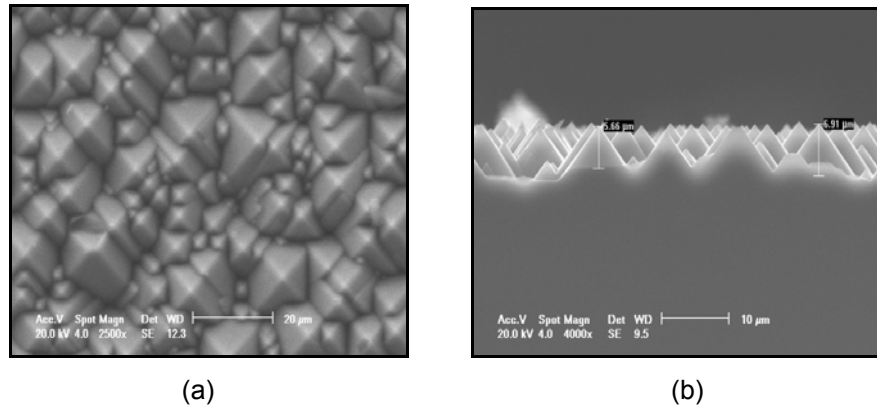


Figura 3.12. Micrografia da superfície de uma lâmina de silício texturada. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV): (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x.

Durante a texturação foram utilizados suportes de teflon, para fixação das lâminas, idênticos aos utilizados durante o processo de redução da espessura.

Para avaliar os resultados, nesta etapa, foi medida a refletância das superfícies das lâminas e analisadas as micropirâmides formadas. A refletância foi medida com o espectrofotômetro *Lambda 950* da Perkin Elmer, no intervalo de comprimentos de onda da radiação incidente entre 350 nm a 1250 nm.

As medidas da uniformidade e dimensões das micropirâmides foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Após o passo de texturação, realizou-se uma série de limpezas químicas para eliminar as impurezas metálicas evitando, assim, sua difusão no volume durante os passos térmicos. Sequencialmente, para evitar a contaminação das lâminas, uma limpeza RCA completa foi realizada antes de cada passo térmico.

3.2.2. Limpeza

A limpeza química tem como finalidade remover impurezas orgânicas e metálicas advindas dos processos de fabricação das lâminas, sem danificar ou modificar demasiadamente a superfície. Para isso, utilizam-se ácidos com grande

capacidade de dissolver metais, como HCl. A água utilizada para enxaguar as lâminas entre cada banho da limpeza é deionizada com resistividade superior a 18 M Ω .cm.

Posteriormente ao processo de texturação, as lâminas foram submersas em HF, lavadas com H₂O-DI e, em seguida, submersas na solução RCA-2 para a limpeza pré-difusão. Esta limpeza remove metais, como: Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na e K, evitando, assim, sua difusão no volume durante os passos térmicos. Esta etapa consistiu em submergir as amostras na solução de H₂O₂:HCl:H₂O-DI (1:1:5) a 80 °C, durante 10 minutos, para atacar metais e evitar a deposição dos mesmos sobre a superfície do silício. Depois de várias lavagens em água deionizada, as lâminas ficaram prontas para oxidação [24].

3.2.3. Oxidação, Deposição de Resina e Ataque de Óxidos

Após a limpeza, as lâminas passaram pelo processo de oxidação das superfícies, num processo convencional em forno de tubo de quartzo a 1000 °C, onde foi injetado oxigênio, durante um período de tempo, formando uma camada de SiO₂ nas superfícies das lâminas.

O SiO₂ com espessura de 100 nm tem como objetivo proteger uma das faces durante a difusão de fósforo. Porém, esta ocorre em ambas às faces da lâmina. Desta forma, faz-se necessário a remoção do óxido de uma das faces para difusão de fósforo (formar a região n⁺). Sendo assim, foi realizada a deposição da resina fotossensível por *spin-on* utilizando o equipamento denominado *spinner*, ilustrado na Figura 3.13.

Depois de secar a resina em uma estufa a 85 °C, as lâminas foram submersas em uma solução denominada HF tampão (HF:NH₄F) para remoção do óxido de silício na face sem resina. Para a remoção da resina as lâminas foram submersas em acetona, isopropanol e H₂O-DI. Assim a outra face do substrato ficou protegida durante a difusão de fósforo que se realiza no processo seguinte.



Figura 3.13. *Spinner* utilizado para deposição da resina.

3.2.4. Difusão de Fósforo

Para formação da região n^+ , foi realizada a difusão de fósforo a partir de POCl_3 em um forno de alta temperatura, de tubo de quartzo, tipicamente usado na fabricação de células solares. Por este tubo circulam os gases nitrogênio, oxigênio e um gás transportador (N_2) do POCl_3 .

Há diversas formas possíveis para controlar os átomos de fósforo que se difundem no silício: pode-se modificar a concentração de POCl_3 , a temperatura do forno e o tempo de difusão. A modificação da concentração de POCl_3 pode ser realizada variando-se o fluxo de nitrogênio que borbulha através da fonte do dopante ou a pressão de vapor controlando a temperatura do frasco [84]. Estas condições são importantes para obter possíveis efeitos de *gettering* e para re-estabelecer o tempo de vida dos portadores de carga minoritários degradado durante o processamento [43].

Após o processo de difusão de fósforo as lâminas passaram pela limpeza de fosforosilicatos por ataque em ácido fluorídrico e limpeza RCA2. Nesta etapa foi retirada uma amostra para medida da resistência de folha (R_{\square}) em treze pontos da lâmina e para a medição do perfil de dopagem, que fornece a concentração do dopante em função da profundidade.

A Figura 3.14 apresenta o forno convencional da marca Bruce, que foi utilizado para a difusão do dopante.

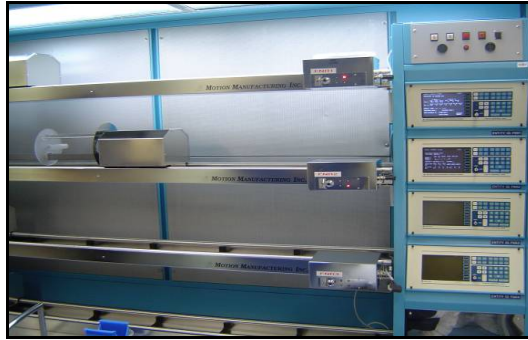


Figura 3.14. Forno de difusão convencional da marca Bruce.

3.2.5. Passivação da Superfície

A passivação de superfície é uma técnica bem conhecida para alcançar altas eficiências em células de silício cristalino. Esta é uma característica de todas as células solares de alta eficiência e possui fator determinante no desenvolvimento de células solares com espessura reduzida, pois, se não forem passivadas haverá alto índice de recombinação nesta área fazendo com que poucos portadores minoritários cheguem à junção p-n, diminuindo sua eficiência. A baixa recombinação em superfície é, obviamente, um dos requisitos para alcançar altas eficiências. Sendo assim, na sequência dos processos, com o objetivo de analisar a qualidade da passivação com SiO_2 para células solares finas, foram extraídos ou mantidos os óxidos bem como crescidas novas camadas de óxido.

Foram testadas as seguintes formas para passivar ou não as superfícies após a difusão de fósforo: 1) as lâminas foram submersas em HF por um período de tempo (aproximadamente 17 min) até que a camada de fosforosilicato e de óxido de proteção (100 nm) fossem retiradas completamente, situação que gera uma célula solar sem passivação por óxido de silício; 2) as lâminas permaneceram 11 min em HF, sendo extraídos os fosforosilicatos e óxidos da face frontal n^+ , mas mantendo-se um óxido de 18 nm na face posterior; 3) foram extraídos os óxidos de ambas as faces e crescida nova camada de 10 nm de SiO_2 em processo térmico a 800 °C. A espessura dos óxidos finos foi determinada pela medida da refletância espectral de amostras texturadas e recobertas com SiO_2 e filme antirreflexo (AR) de TiO_2 . Depois dos processos de extração dos óxidos, realizou-se uma limpeza RCA.

3.2.6. Deposição do Filme Antirreflexo

Em seguida, as lâminas foram levadas para a evaporadora e com a técnica de canhão de elétrons depositou-se um filme antirreflexo de TiO_2 sobre a superfície n^+ . Embora as células bifaciais devam receber filme AR em ambas as faces, optou-se por não depositar o filme nos primeiros lotes desenvolvidos com o objetivo de primeiro otimizar a temperatura de difusão de Al e queima de pastas para a superfície posterior não recoberta e coberta com óxido de silício. Esta etapa tem como finalidade reduzir a reflexão das células solares texturadas de 11 % para 2 %. O equipamento destinado a deposição do filme AR é a evaporadora modelo BJD2000, que submete as lâminas a alto vácuo conforme ilustra a Figura 3.15.

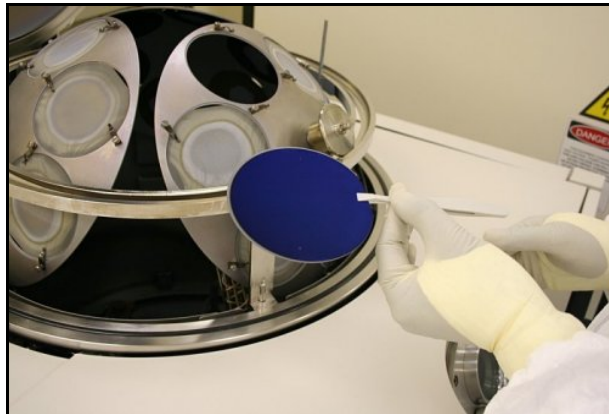


Figura 3.15. Detalhe da câmara de evaporação, onde são fixadas as lâminas de silício.

3.2.7. Deposição de Alumínio na Face p^+

A região do campo retrodifusor foi implementada com deposição de pasta de Al por serigrafia. Em células solares bifaciais, o BSF de Al deve ser realizado em áreas localizadas para que a radiação solar incidente na face posterior (onde esta a região de BSF) possa ser absorvida.

Para a realização da técnica de serigrafia foi utilizado o equipamento *screen printer*. O funcionamento deste equipamento consiste em colocar a lâmina em um porta-amostra e fixá-la por um sistema de vácuo. O porta-amostra é deslocado para baixo da máscara de metalização e um rodo distribui a pasta metálica sobre a tela para depositar a pasta através das regiões permeáveis [26], como pode ser

visualizado nas Figuras 3.16 (a) e (b). A máscara de metalização utilizada continha 38 trilhas de 0,10 mm de largura, duas barras coletoras *busbar* de 2 mm de largura, conforme mostra a Figura 3.17.

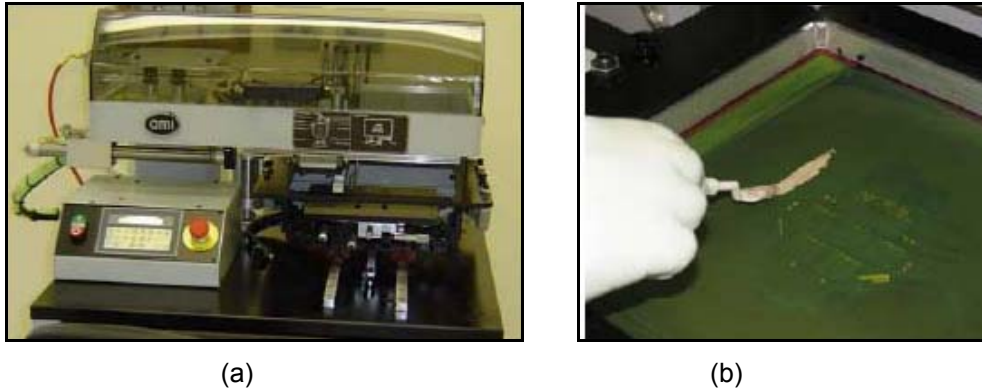


Figura 3.16. (a) Equipamento *screen printer* e (b) detalhe da colocação da máscara serigráfica.

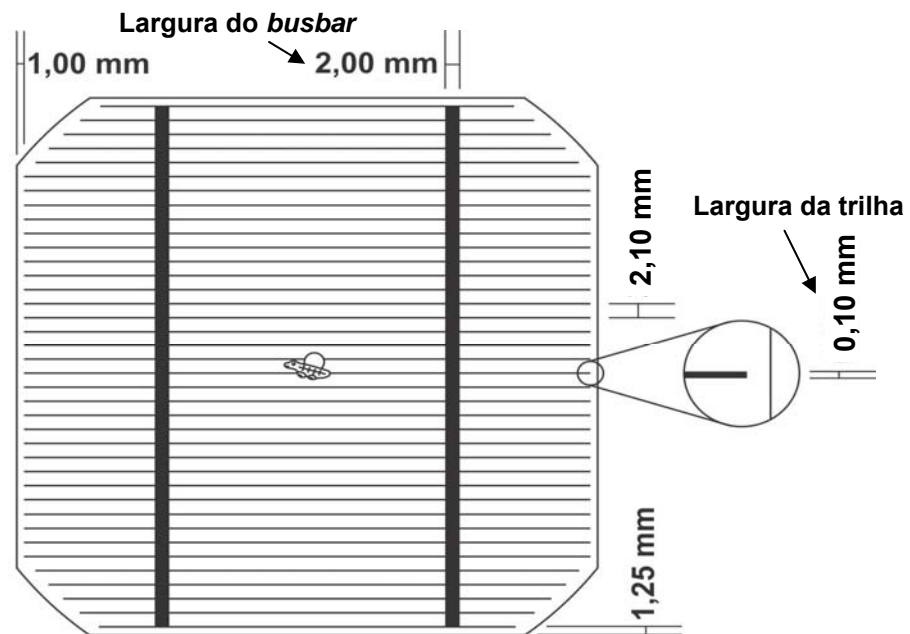


Figura 3.17. Desenho da máscara de metalização com 38 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras (*busbar*) de 2 mm de largura.

Os passos do processo estão esquematizados na Figura 3.18. Alguns fatores importantes a se considerar, nesta etapa, são: aderência da pasta na lâmina, área de serigrafia, tensão na tela, velocidade do rodo e distância entre a lâmina e a tela [85]. Desta forma, para evitar quebra devido a redução da espessura, após alguns testes, a distância entre a lâmina e a tela foi estipulada em 19,5 μm .

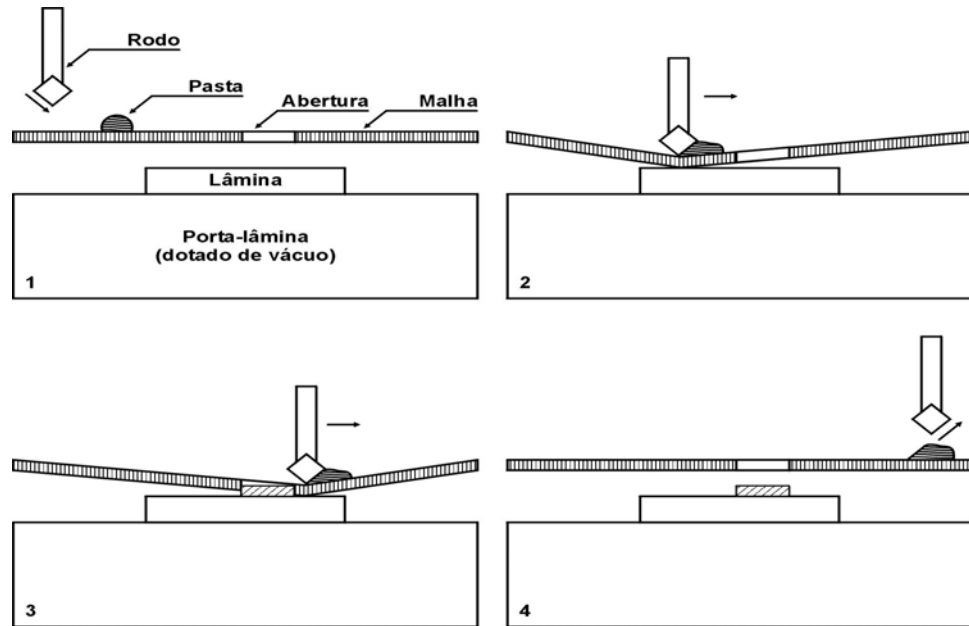


Figura 3.18. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre o substrato [86].

Nas células solares desenvolvidas, usou-se a pasta PV381 da empresa DuPont. Esta pasta produz pouco abaulamento e foi projetada para ser difundida ao mesmo tempo em que a pasta de prata é queimada na face frontal n^+ . Para comparar os resultados com pastas convencionais de Al/Ag normalmente usadas como contato posterior em células n^+pp^+ , usou-se a pasta PV202 da empresa DuPont como alternativa a PV381 para metalizar a face p.

A pasta PV202 possui maior condutividade elétrica e pode ser soldada com as típicas fitas de cobre-estanho-prata. No caso da PV381, uma camada de PV202 deve ser depositada sobre a barra coletora de PV381 para permitir a soldagem.

As pesquisas desenvolvidas por Mallmann [86] mostraram que os processos de serigrafia iniciados pela deposição da pasta de alumínio obtiveram os melhores resultados dos parâmetros elétricos para células solares. Sendo assim, após a deposição da pasta de Al, as lâminas passaram pelo processo de secagem a 150 °C e velocidade da esteira de 33 cm/min. Em seguida foi depositada a pasta de Ag, PV159, também da empresa DuPont, na face dopada com fósforo para formação do contato frontal e a mesma sofreu secagem, novamente a temperatura de 150 °C e velocidade da esteira de 33 cm/min. A malha de metalização utilizada na face frontal

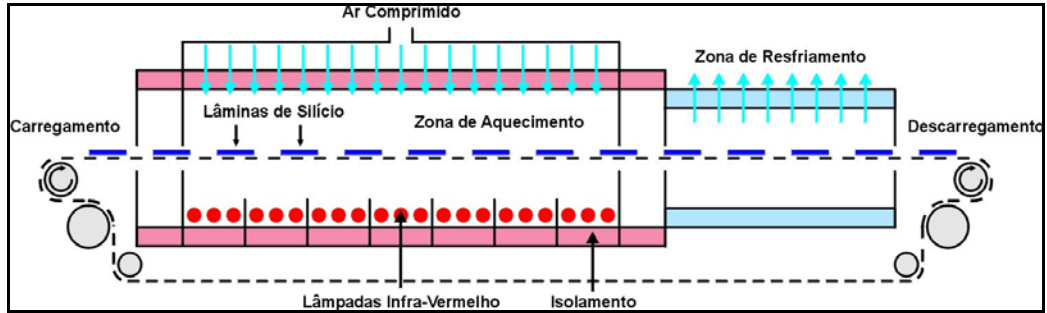
tem os mesmos parâmetros que a utilizada para pasta de Al visualizada na Figura 3.17.

Na próxima etapa, as lâminas foram submetidas a um processo térmico de alta temperatura em forno de esteira para que a pasta de Al se difundisse e a de Ag perfurasse o filme AR e realizasse o contato com a região n^+ . Este último processo é chamado comumente de queima das pastas (*firing*). A temperatura deste processo de difusão/queima foi otimizada para lâminas finas. Apesar de variar a temperatura de difusão/queima, a velocidade da esteira foi mantida em 220 cm/min.

Segundo Uruena *et al.* [29], o processo de difusão/queima geralmente é realizado em temperaturas maiores do que 800 °C. Nesta temperatura, uma fase líquida de Al-Si já está formada e o Si começa a difundir-se para a camada de Al e vice-versa. Não é conveniente submeter nem as pastas nem as lâminas duas vezes ao processo de queima. Desta forma, foram aplicadas as pastas sobre a superfície posterior (p^+) e frontal (n^+), passando por dois passos de secagem, mas somente por um de difusão/queima.

Para secagem e queima das pastas metálicas foi utilizado o forno de esteira da marca RTC. Este é provido de lâmpadas cuja emissão situa-se no infravermelho e no visível. Estas são agrupadas por zonas controladas de maneira independente. Em um único passo do processo é possível realizar o recozimento dos ligantes, seguido da fusão dos vidros e da sinterização dos demais componentes, processo que se inicia em 600 °C. As Figuras 3.19 (a) e (b) mostram o esquema e a foto de um forno de queima de pastas.

Neste tipo de forno é necessário estabelecer um fluxo de ar com o objetivo de criar uma atmosfera adequada para o recozimento dos ligantes. O sentido que se dá o fluxo de ar é inverso à direção do processo, para que se possam evacuar gases procedentes da combustão, evitando que estes fluam até a zona de máxima temperatura, já que podem modificar as características finais das malhas metálicas.



(a)



(b)

Figura 3.19. (a) Esquema e (b) foto do forno de queima de pastas serigráficas.

3.2.8. Corte das Bordas com Radiação *Laser*

Para finalizar, as bordas das células solares foram cortadas ou isoladas por meio de um sistema com radiação *laser* para obter células solares pseudo-quadradas de 8 cm x 8 cm com área de 61,58 cm². Embora estas dimensões não sejam o padrão industrial atual (a indústria usa lâminas de 156 mm x 156 mm), o tamanho permite a avaliação de processos industriais, mantendo-se a vantagem do baixo consumo de produtos químicos e gases.

As bordas das lâminas compreendem fortes centros de recombinação, além de ser possível haver regiões de curto-circuito, comprometendo o funcionamento do dispositivo.

As Figuras 3.20, (a) e (b), apresentam o equipamento de corte com radiação *laser*. Assim, concluiu-se a etapa de processamento das células solares bifaciais finas. O próximo passo foi a retirada das bordas isoladas pelo *laser* (clivagem) e a caracterização dos diversos parâmetros dos dispositivos que conduzem à determinação da eficiência.



Figura 3.20. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das lâminas de silício e (b) detalhe interno do equipamento.

3.3. Otimização dos Processos de Fabricação das Células Solares em Lâminas Finas

3.3.1. Texturação de Lâminas Finas

Para a otimização da texturação em lâminas finas, foram realizados testes a partir do processo padrão do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar/PUCRS), que consiste em 1600 mL de H_2O -DI, 85 g de KOH e 146 mL de IPA, a $90\text{ }^\circ\text{C}$, durante 70 min, para lâminas de Si-Cz, com orientação cristalina de $\{100\}$ e espessura da ordem de $(535 - 585)\ \mu\text{m}$.

Foram realizados três testes, utilizando ao todo 24 lâminas. Para confirmar a repetibilidade dos resultados, na sequência foram realizados cinco processos, com nove lâminas cada, com os parâmetros otimizados.

No primeiro teste utilizou-se o processo padrão para nove lâminas com espessura de aproximadamente $(146 \pm 4)\ \mu\text{m}$. Ao final do processo verificou-se que todas as lâminas haviam quebrado durante o banho térmico devido ao relativamente elevado tempo de imersão.

O segundo teste de texturação foi idêntico ao primeiro, mudando apenas o período de exposição da solução, reduzindo o tempo de 70 min para 60 min. Após a texturação, foi medida a refletância espectral no espectrofotômetro Lambda 950, das

quatro lâminas, que não sofreram quebra. Foram realizadas medidas em três pontos de cada lâmina.

A refletância média foi calculada para comprimentos de onda de 400 nm a 1050 nm, intervalo que corresponde à maior sensibilidade da célula solar à radiação solar incidente. Também foi calculada a refletância média ponderada (que considera o espectro solar e a resposta espectral da célula solar) porém, como os valores foram muito próximos aos do valor médio, preferiu-se trabalhar com este último.

O gráfico da refletância medida em função do comprimento de onda das lâminas para este teste pode ser visualizado na Figura 3.21.

A Figura 3.22 apresenta a refletância média, a micrografia da altura das micropirâmides (imagem 2500x) e a distribuição das pirâmides (imagem 730x) medidas no microscópio eletrônico de varredura, para cada amostra.

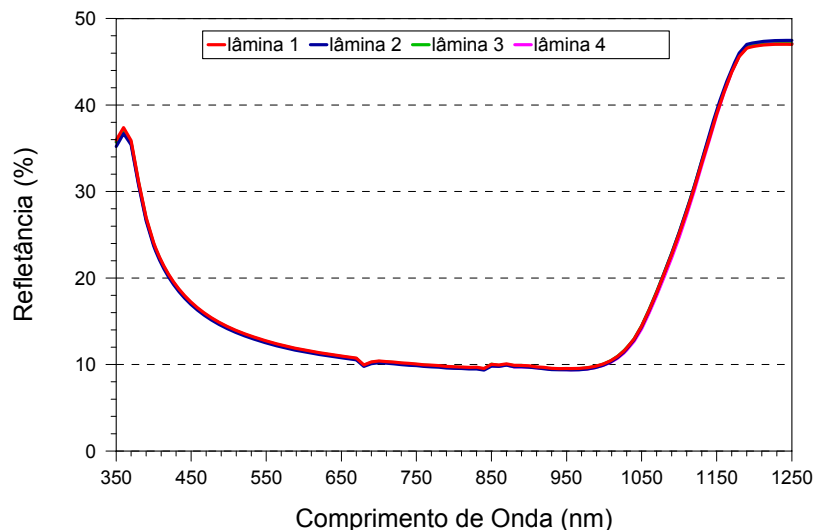


Figura 3.21. Refletância em função do comprimento de onda medido num intervalo de 350 a 1250 nm, no espectrofotômetro Lambda 950, das amostras do teste 2.

Analisando a Figura 3.21, nota-se que todas as lâminas apresentam refletância similar, porém ao observar a Figura 3.22, percebe-se que mesmo com o valor baixo da refletância média, as micropirâmides apresentaram altura elevada.

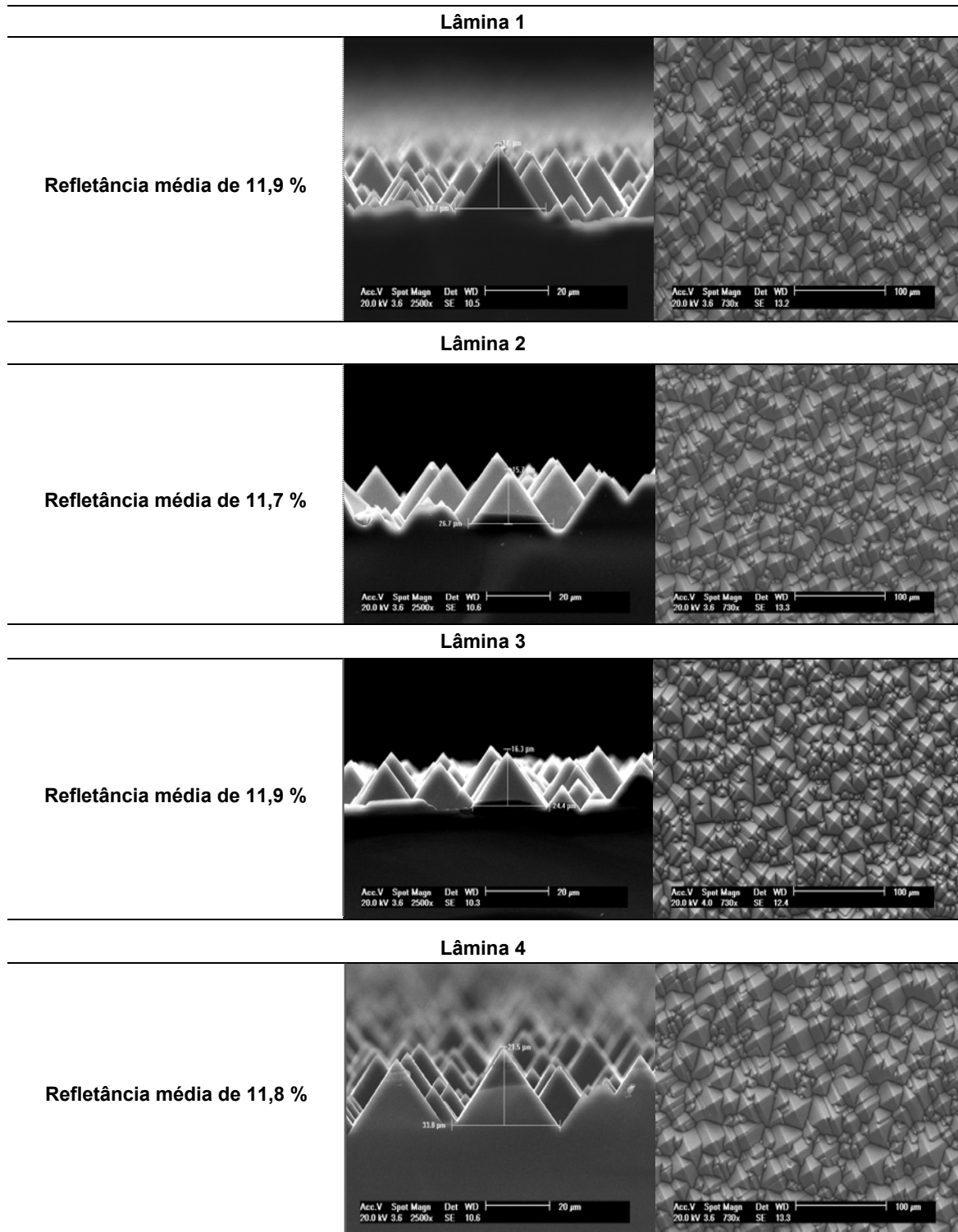


Figura 3.22. Micrografia da superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 730x para distribuição das pirâmides.

Na sequência foi realizado o terceiro teste em que foram utilizadas seis lâminas. Este foi feito com os mesmos parâmetros do primeiro teste, porém, a primeira lâmina foi retirada após 20 min de imersão e as outras foram retiradas a cada 10 min. Conforme ocorreu no primeiro teste, a lâmina submetida a exposição

de 70 min sofreu quebra. A Figura 3.23 apresenta o gráfico da refletância média em função do comprimento de onda.

Observando a Figura 3.23 percebe-se que as variações do tempo de imersão na solução de 40 min, 50 min e 60 min resultaram em lâminas com menor refletância média. A média da refletância medida para comprimentos de onda da ordem de 400 a 1050 nm, bem como a micrografia obtida no MEV para a altura das micropirâmides (imagem 2500x) e a distribuição das pirâmides (imagem 730x) das amostras, podem ser visualizadas na Figura 3.24.

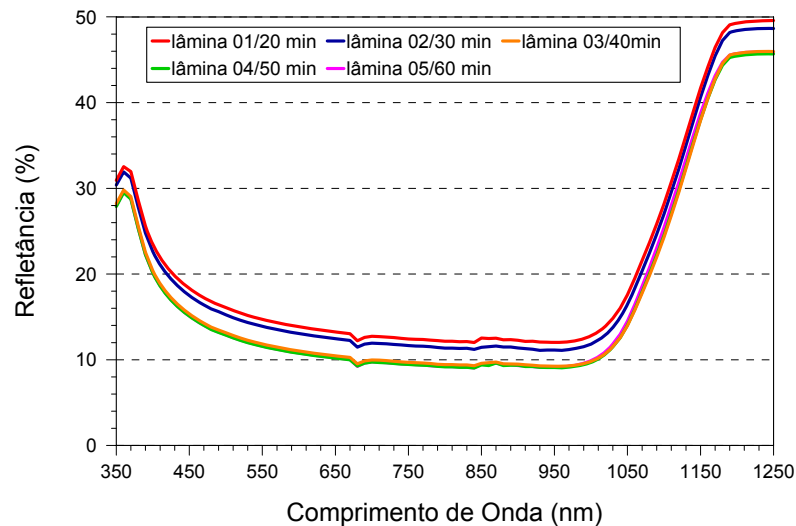


Figura 3.23. Refletância em função do comprimento de onda das amostras do teste 3.

Após análise da média aritmética do valor para refletância, da altura das pirâmides, homogeneidade das pirâmides e, considerando o tempo de imersão na solução, o melhor processo de texturação para lâminas finas consiste em banho a temperatura de 90 °C, 1600 mL de H₂O-DI, 146 mL de IPA e 85 g de KOH durante 40 min. Esses parâmetros obtiveram um valor baixo para refletância e o menor valor para altura da pirâmide de 4,3 µm.

Para confirmar os resultados, na sequência foram realizados cinco processos, com os parâmetros ótimos. De cada processo foram retiradas três lâminas e, em cada lâmina foram medidos três pontos de refletância. A refletância espectral média calculada dos processos, para comprimentos de onda da ordem de 400 a 1050 nm, foi de 11,2 %.

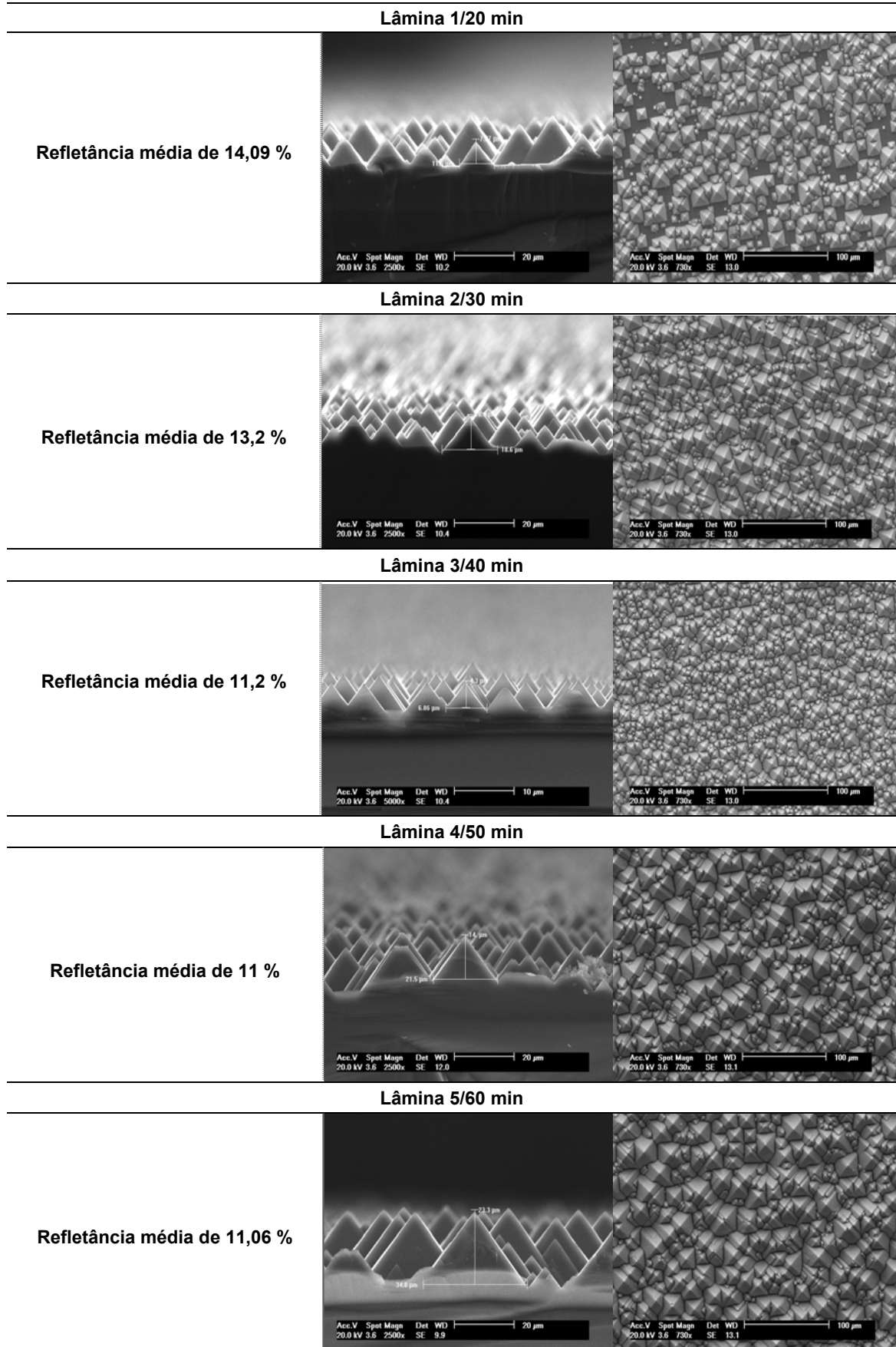


Figura 3.24. Micrografia da superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 730x para distribuição das pirâmides.

3.3.2. Difusão de Fósforo (POCl_3)

Baseado em processos desenvolvidos, no NT-Solar/PUCRS, para obtenção da região n^+ , estabeleceu-se a temperatura de difusão de fósforo de $875\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos, seguida de redistribuição de 60 min e concentração de POCl_3 de 0,17%. Para estes parâmetros obteve-se uma média da resistência de folha, para os processos, de aproximadamente $(33 \pm 2)\ \Omega/\square$. A medida da resistência de folha (R_\square), para um dos processos, pode ser visualizada na Figura 3.25. Ao término da medida foi calculada a média aritmética dos valores.

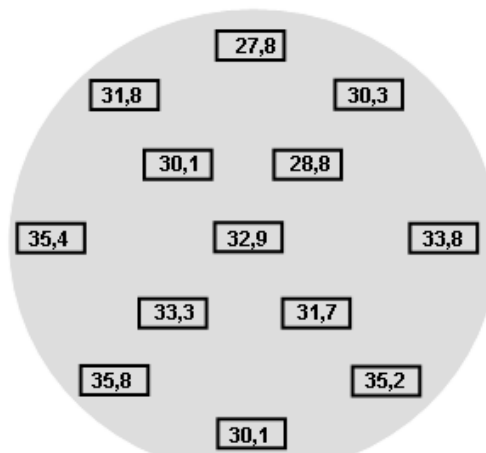


Figura 3.25. Medidas da resistência de folha da região n^+ em 13 pontos, com média aritmética de $32\ \Omega/\square$.

A profundidade da junção pn (x_j) formada pela difusão de fósforo, com os valores de resistência de folha muito próximos e concentração de dopagem na superfície (C_s) da ordem de 10^{20} cm^{-3} foi de, aproximadamente, $0,57\ \mu\text{m}$. Para esta medida foi utilizada a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage profiling*) com o equipamento *Wafer Profiler CV21* [31]. A Figura 3.26 ilustra o gráfico da profundidade de junção em função da concentração de dopagem da amostra ilustrada na Figura 3.25.

Observando a Figura 3.26, nota-se que a alta concentração de fósforo se mantém muito próxima da superfície até uma profundidade em torno de $0,06\ \mu\text{m}$. Segundo Jiménez [46] esta zona de alta concentração próxima a superfície é formada na maior parte de precipitados de átomos de fósforo que se tornam

eletricamente inativos. Esta área é conhecida como “zona morta” devido à presença de alta taxa de recombinação de portadores de carga minoritários.

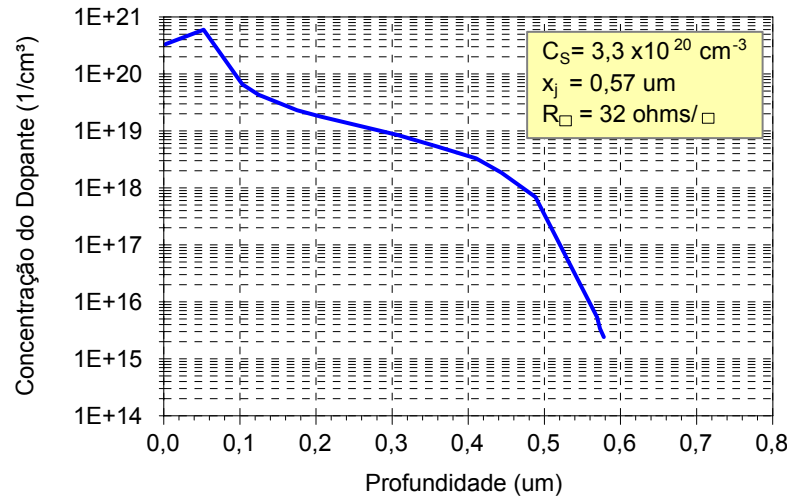


Figura 3.26. Perfil da concentração de fósforo para lâmina dopada com POCl_3 .

3.3.3. Otimização da Temperatura de Difusão de Al e Queima Simultânea da Pasta de Ag

Para encontrar a melhor temperatura de difusão de alumínio e queima da pasta de prata, este parâmetro foi variado de 800 °C a 850 °C quando se usou a pasta PV381 [87]. Os primeiros resultados obtidos foram para células solares bifaciais sem óxido de silício. Após encontrar a melhor temperatura para esta pasta, o mesmo processo foi realizado para a pasta de Ag/Al (PV202) utilizando-se um intervalo menor de temperatura de queima, de 830 a 850 °C.

Os parâmetros elétricos médios das células solares tais como a densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de forma e eficiência bem como a maior eficiência ($\eta_{\text{Máx}}$) são apresentados na Tabela 3.2. Estes valores foram obtidos da curva característica I-V, medida sob condições padrão.

Pode-se concluir dos resultados que: 1) a melhor temperatura de difusão/queima para as pastas PV381 e PV202 na estrutura estudada é de 840 °C; 2) a pasta PV381 produziu células com maior eficiência principalmente pela maior J_{sc} , da ordem de 2 mA/cm^2 acima do valor encontrado para células com a pasta PV202 para iluminação pela face n^+ ; 3) o baixo fator de forma advém da alta

resistência em série da malha na face posterior, pois a malha cobre somente 9,5 % da superfície e não há região dopada entre as trilhas metálicas; 4) a baixa eficiência da célula solar iluminada pela face posterior onde está o BSF localizado denota o efeito da ausência de passivação de superfície e/ou um baixo tempo de vida dos portadores minoritários na base.

Tabela 3.2. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais sem SiO₂ e com filme AR na face n⁺.

Iluminação pela face n ⁺							
Pasta	T _{Queima} (°C)	Nº de células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	η _{Máx} (%)
Al PV381	800	03	560 ± 23	21 ± 4	0,46 ± 0,05	5,4 ± 1,8	6,7
	820	02	536 ± 7	25,0 ± 0,4	0,60 ± 0,03	8,1 ± 0,7	8,5
	830	03	572 ± 2	29,3 ± 0,5	0,66 ± 0,02	11,0 ± 0,6	11,4
	840	03	572 ± 3	29,7 ± 0,6	0,69 ± 0,02	11,7 ± 0,2	11,9
	850	02	562 ± 2	26,9 ± 0,7	0,68 ± 0,02	10,24 ± 0,05	10,3
Ag/Al PV202	830	03	570 ± 1	27 ± 1	0,66 ± 0,01	10,1 ± 0,6	10,7
	840	03	572 ± 2	27,9 ± 0,5	0,68 ± 0,01	10,8 ± 0,3	11,0
	850	02	570 ± 4	26 ± 2	0,67 ± 0,01	10 ± 1	10,6
Iluminação pela face p, com região de BSF localizada							
Al PV381	800	03	496 ± 36	3,1 ± 1,6	0,63 ± 0,01	1,0 ± 0,5	1,4
	820	02	466 ± 6	2,7 ± 0,2	0,67 ± 0,04	0,84 ± 0,01	0,8
	830	03	520 ± 3	4,72 ± 0,05	0,68 ± 0,03	1,7 ± 0,1	1,7
	840	03	520 ± 4	4,8 ± 0,2	0,71 ± 0,02	1,8 ± 0,0	1,8
	850	02	516 ± 1	4,7 ± 0,3	0,69 ± 0,01	1,7 ± 0,1	1,8
Ag/Al PV202	830	03	525,6 ± 0,3	5,4 ± 0,1	0,71 ± 0,02	2,0 ± 0,1	2,1
	840	03	526,8 ± 0,3	5,0 ± 0,4	0,73 ± 0,02	1,9 ± 0,2	2,1
	850	02	525 ± 2	5,02 ± 0,02	0,72 ± 0,01	1,899 ± 0,003	1,9

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros elétricos da melhor célula processada bem como os resultados obtidos de simulações com o programa PC-1D [60]. Foram fixados os seguintes parâmetros nas simulações: espessura de 150 μm, refletância da superfície texturizada frontal com filme AR de TiO₂, fator de sombra de 9,5% e resistividade de base de 2 Ω.cm. Para ajustar os dados obtidos das simulações com os experimentais, variou-se o tempo de vida dos portadores minoritários (τ), a velocidade de recombinação na superfície n⁺ (S_f), a velocidade de recombinação efetiva na superfície posterior de tipo p e com BSF localizado (S_{p-ef}) e a resistência em série específica (r_s^*). Como na face posterior há 9,5 % da área com BSF, calculou-se a velocidade de recombinação efetiva, utilizando a equação 2.7. Foi considerado esta região de BSF com $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de concentração de superfície e

espessura da região p^+ de 4 μm e o restante da superfície sem passivação, isto é, com a velocidade de recombinação da superfície na face p (S_p) de 1×10^7 cm/s .

Tabela 3.3. Características elétricas da melhor célula processada sem passivação com SiO_2 e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.

Pasta / T_{Queima} ($^{\circ}\text{C}$)	Iluminação	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
PV381 / 840 $^{\circ}\text{C}$	n^+	Experimental	573	29,3	0,709	11,9
		Simulado	579	29,2	0,698	11,8
	p	Experimental	521	4,7	0,723	1,8
		Simulado	523	2,8	0,799	1,2

Os valores que melhor se ajustaram aos resultados experimentais com os dois modos de iluminação independentes foram: $S_f = 1 \times 10^7$ cm/s , $S_{p\text{-ef}} = 9,05 \times 10^6$ cm/s , $\tau = 10$ μs e resistência em série específica de 2,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os valores de S estão de acordo com ausência de passivação de superfície, mas o τ é muito baixo para células que passam por difusão de fósforo em alta concentração, processo que realiza *gettering*. Da mesma forma, a resistência em série é elevada, mas como foi comentado anteriormente, pode ser explicada pela resistência na face posterior, onde há malha de alumínio, mas não há região dopada por toda a superfície. Embora o fator de forma tenha sido bem ajustado para iluminação pela face n^+ considerando a resistência específica de 2,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, há grande diferença entre o FF experimental e o simulado para iluminação pela face p . Isto deve-se a malha de Al, que no caso da iluminação pela face n^+ está totalmente em contato com a plataforma, o que não ocorre quando a célula é iluminada pela face p e somente as barras coletoras são contatadas.

3.3.4. Análise do Óxido de Passivação

A Tabela 3.4 apresenta os resultados de células solares bifaciais com óxido de silício na face posterior e com óxido crescido em ambas as faces. Para as células com SiO_2 somente na face posterior, o óxido foi obtido no primeiro passo térmico do processo de fabricação e foi reduzido por ataque químico para 18 nm depois da difusão de fósforo. Já o óxido crescido foi realizado após retirada do óxido de proteção e realizado em processo térmico a 800 $^{\circ}\text{C}$ atingindo uma espessura de 10

nm. Tendo em vista a existência de uma camada de óxido nas faces das células solares, avaliaram-se duas temperaturas de difusão/queima das pastas: 840 °C, a melhor para situação sem óxido e 850 °C.

Tabela 3.4. Parâmetros elétricos de células solares bifaciais com passivação da superfície posterior (SiO_2 reduzido) e com passivação em ambas as faces (SiO_2 crescido).

Iluminação pela face n^+								
SiO_2	Pasta	Nº de células	T_{Queima} (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{\text{Máx}}$ (%)
SiO_2 Crescido	PV381	04	840	581 ± 1	$30,0 \pm 0,5$	$0,65 \pm 0,04$	$11,3 \pm 0,6$	11,9
		03	850	583 ± 3	$30,1 \pm 0,4$	$0,69 \pm 0,01$	$12,1 \pm 0,2$	12,3
SiO_2 Reduzido		03	840	580 ± 3	$29,1 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,01$	$11,4 \pm 0,3$	11,8
		04	850	579 ± 3	$29,4 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,01$	$11,5 \pm 0,2$	11,7
Iluminação pela face p, com região de BSF localizada								
SiO_2 Crescido	PV381	04	840	529 ± 2	$4,3 \pm 0,1$	$0,72 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$	1,68
		03	850	530 ± 3	$4,3 \pm 0,1$	$0,74 \pm 0,01$	$1,67 \pm 0,03$	1,70
SiO_2 Reduzido		03	840	529 ± 4	$4,0 \pm 0,6$	$0,74 \pm 0,03$	$1,6 \pm 0,2$	1,74
		04	850	528 ± 3	$4,3 \pm 0,1$	$0,74 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,02$	1,69

Dos resultados apresentados pode-se concluir que: 1) a V_{oc} das células solares, quando são iluminadas pela face n^+ , para as temperaturas de difusão/queima das pastas metálicas aumentou na ordem de 9 mV - 11 mV para células totalmente passivadas e de 8 mV - 17 mV para as células com face posterior passivada; 2) a J_{sc} somente cresceu nas células com face frontal passivada; 3) verificou-se uma tendência no aumento do FF para as células com SiO_2 crescido que passaram por processo de difusão/queima a temperatura de 850 °C, resultado compatível com a necessidade das pastas perfurarem uma camada de óxido para contatar as lâminas de silício; 4) não se observou uma melhora na J_{sc} das células solares para iluminação pela face posterior para ambos tipos de óxido em relação as células sem passivação apresentadas na Tabela 3.2, indicando que o tempo de vida dos portadores de carga minoritários pode ser o principal limitador para a baixa eficiência com este modo de iluminação.

A Tabela 3.5 resume os resultados da melhor célula fabricada com óxido de silício crescido e os valores obtidos por simulação com o programa PC-1D [60]. Com exceção das velocidades de recombinação em superfície, os demais parâmetros anteriormente comentados foram mantidos. Para a superfície frontal, para ajustar os

resultados experimentais ao das simulações, a S_f foi de 1×10^5 cm/s, compatível com valores experimentais para regiões altamente dopadas com fósforo [15]. No caso da região tipo p, o melhor ajuste foi obtido com uma $S_{p\text{-ef}}$ de $2,5 \times 10^4$ cm/s, valor muito acima do necessário para as regiões entre as trilhas da malha de alumínio da face posterior.

Tabela 3.5. Características elétricas da célula solar mais eficiente com SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.

Pasta / T_{Queima} (°C)	Iluminação	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
PV381 / 850 °C	n ⁺	Experimental	585	30,5	0,688	12,3
		Simulado	584	31,0	0,694	12,5
	p	Experimental	532	4,3	0,750	1,7
		Simulado	533	4,0	0,788	1,7

As melhores células solares sem óxido, com óxido na face posterior e com óxido em ambas as faces foram analisadas pela técnica LBIC (*light beam induced current*), com o equipamento WT2000 PV da Semilab [34], em quatro comprimentos de onda: 648 nm, 845 nm, 953 nm e 973 nm. Com a medida da corrente de curto-circuito nestes quatro comprimentos de onda é possível estimar o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários. A Figura 3.27 apresenta os mapas de comprimento de difusão para as três melhores células. Observa-se que este parâmetro é menor que a espessura da lâmina de silício usada na fabricação das células solares, o que explica a baixa eficiência para iluminação pela face posterior com região p⁺ localizada. Comprimentos de difusão médios de 73 μm , 92 μm e 102 μm foram obtidos para células sem óxido, com óxido na face posterior e com óxido em ambas as faces.

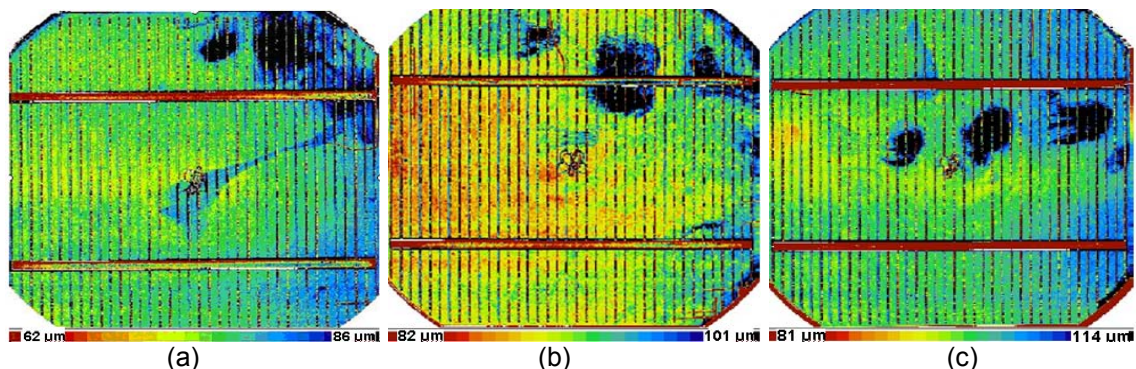


Figura 3.27. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares: (a) sem SiO_2 (variação de 62 μm a 86 μm), (b) com SiO_2 na face posterior (variação de 82 μm a 101 μm) e (c) com óxido em ambas as faces (variação de 81 μm a 114 μm).

3.3.5. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários nas Lâminas após as Etapas do Processo

A análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi realizada a fim de verificar o comportamento das lâminas em cada etapa do processo e, se os passos a alta temperatura influenciavam no tempo de vida dos portadores minoritários. Foram utilizadas dezoito lâminas e ao término de cada etapa do processo duas lâminas foram retiradas para medida do tempo de vida. As medições foram realizadas utilizando a técnica de decaimento da fotocondutividade com o equipamento WCT100, para o nível de injeção de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [15]. Outra técnica usada foi o μ PCD (*microwave induced photoconductivity decay*), no equipamento WT 2000 PV da Semilab [34].

O primeiro passo foi medir, pela técnica de decaimento da fotocondutividade, o tempo de vida inicial das dezoito lâminas antes de passarem pelo processo de redução da espessura. Após a etapa de texturação, o τ foi medido novamente para as dezoito lâminas. Após a oxidação a 1000 °C, duas lâminas foram retiradas do processo. Estas lâminas passaram por um banho com HF para retirar o óxido antes das medidas. O restante das lâminas seguiu o processo.

Para a medida do tempo de vida dos portadores de carga minoritários das duas lâminas após a difusão no forno Bruce com concentração de 0,17 % de POCl_3 , a região dopada com fósforo foi removida em ataque CP4 durante 1 minuto. Desta forma foi medido o valor do tempo de vida na base do dispositivo, que pode ser comparado com o valor obtido antes da formação da junção pn, permitindo analisar a influência dos passos térmicos nas propriedades do dispositivo. Nesta etapa, a metade das lâminas sem óxido foi para o forno, para ser crescido um novo óxido e, a outra metade com óxido reduzido seguiu o processo.

Em seguida, duas lâminas com óxido crescido passaram pelo ataque CP4 para retirada da junção pn antes de serem medidas. Após esse passo, foi simulada a metalização sem pasta metálica, e realizada a secagem a 150 °C (duas vezes) e a difusão/queima a 850 °C.

Para análise do tempo de vida, o TiO_2 e as pastas metálicas não foram depositados, pois seria muito difícil sua extração para a realização das medidas. Desta forma, as lâminas foram submetidas ao procedimento completo de fabricação das células solares, porém não receberam a deposição de TiO_2 , nem das pastas metálicas de alumínio e Ag/Al.

Na Figura 3.28 apresentam-se os resultados das medidas do tempo de vida dos portadores minoritários utilizando a técnica de decaimento da fotocondutividade para as etapas do processo: (a) processo comum a todas as lâminas, (b) processo para as lâminas com óxido crescido e (c) processo para as lâminas com óxido reduzido.

Observando a Figura 3.28, percebe-se que o desvio padrão da média aritmética foi realizado apenas para as medidas da etapa inicial e com texturação, por apresentarem um número considerável de amostras. Para as demais etapas do processo foram feitas medidas em duas amostras, o que inviabiliza o cálculo do desvio padrão por apresentar valor inferior a incerteza do equipamento.

Pode-se observar na Figura 3.28 (a), que o tempo de vida dos portadores minoritários inicial não sofre muita variação quando comparadas as lâminas texturadas, o que significa que a etapa de redução da espessura e texturação não degradou o substrato. Porém, após a oxidação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nota-se uma pequena diminuição nos valores medidos acarretada, possivelmente, pela alta temperatura que pode induzir a precipitação de impurezas, diminuindo assim, o tempo de vida dos portadores minoritários [88].

Com a difusão de fósforo baseada em POCl_3 observa-se um aumento considerável do tempo de vida de, aproximadamente, $100\text{ }\mu\text{s}$ quando comparado ao inicial. Isso demonstra que esta etapa produziu *gettering*, melhorando a qualidade do substrato.

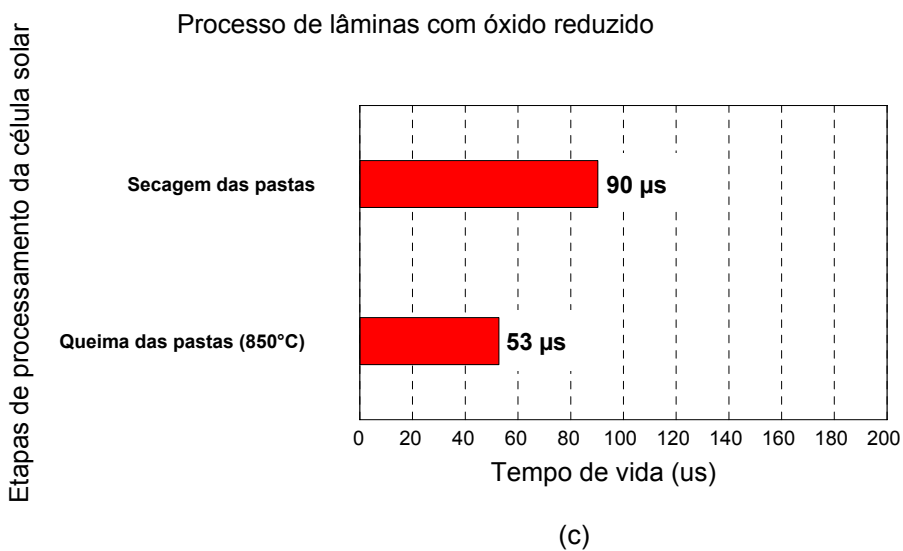
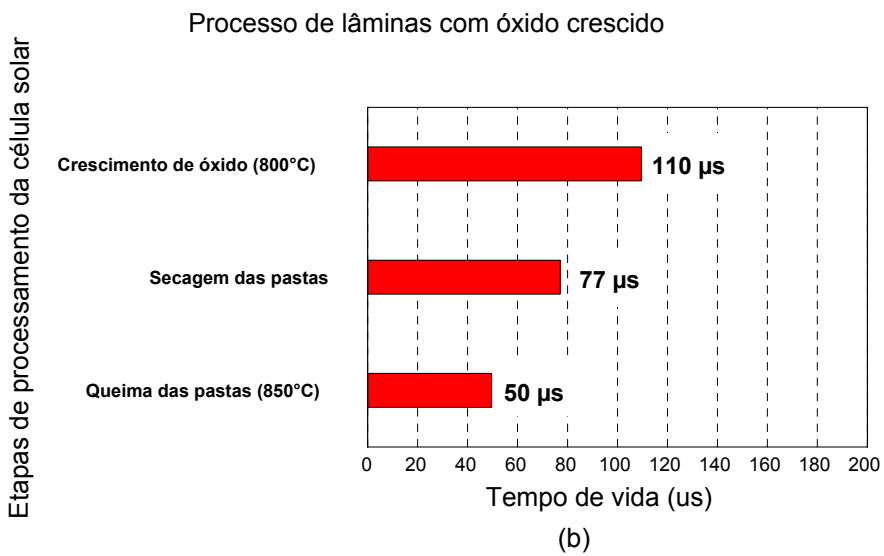
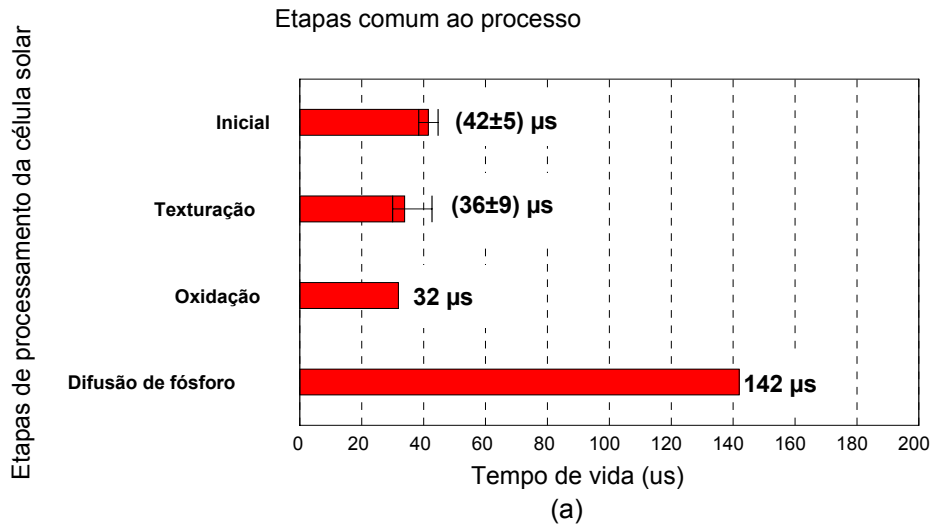


Figura 3.28. Tempo de vida dos portadores minoritários medido pela técnica do decaimento da fotocondutividade após as etapas do processo de fabricação de células solares: (a) processo comum a todas as lâminas, (b) processo para as lâminas com óxido crescido e (c) processo para as lâminas com óxido reduzido.

Analisando as lâminas que passaram pelo processo de crescimento do óxido, na Figura 3.28 (b), nota-se que após a oxidação a 800 °C apresentaram uma redução do tempo de vida da ordem de 40 μ s, em relação ao passo anterior.

Comparando as Figuras 3.28 (b) e (c) verifica-se que os valores para o tempo de vida após a secagem das pastas é um pouco maior para as lâminas com óxido reduzido, possivelmente por estas não terem sofrido mais um passo térmico. Já o tempo de vida após a difusão/queima das pastas ficou muito próximo. Isso demonstra que o passo extra de oxidação, em um dos processos, não influenciou diretamente na redução do tempo de vida final das amostras. Também, pode-se observar que os valores finais para o tempo de vida dos portadores minoritários apresentaram pequeno aumento em relação aos valores iniciais.

Após passarem pela medida do tempo de vida dos portadores minoritários pela técnica de decaimento da fotocondutividade, as lâminas foram analisadas pela técnica de μ PCD. É importante salientar que ao serem retiradas do processo para medida do τ , estas não retornaram, portanto, as figuras apresentadas na sequência são de lâminas diferentes.

A Figura 3.29 apresenta o mapa de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários resultantes da medição nas etapas do processo comum a todas as lâminas: (a) inicial, (b) texturação, (c) oxidação e (d) difusão de fósforo. A média do tempo de vida dos portadores de carga minoritários calculados pelo equipamento foi de 47 μ s para etapa inicial, 46 μ s para texturação, 27 μ s para oxidação e 153 μ s para difusão de fósforo.

A Figura 3.30 apresenta o mapa do tempo de vida dos portadores minoritários nas etapas do processo com óxido crescido: (a) depois do crescimento do óxido (800 °C), (b) depois da secagem das pastas (150 °C) e (c) após a difusão/queima das pastas (850 °C). A média do tempo de vida dos portadores minoritários calculados foi de 126 μ s, 86 μ s e 30 μ s, respectivamente.

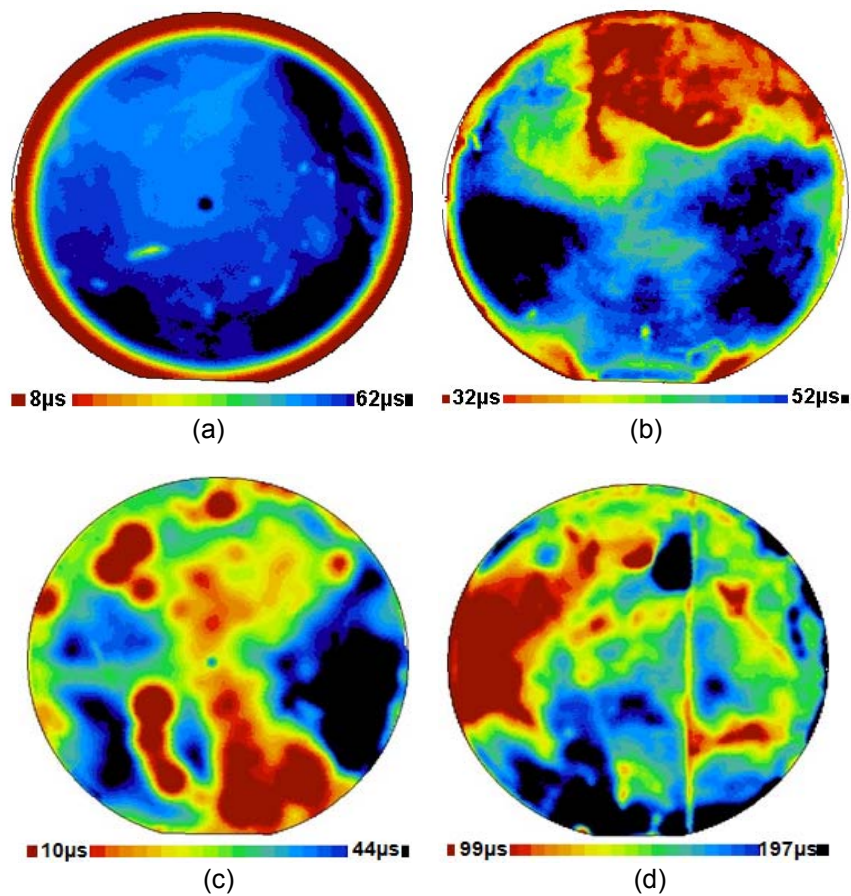


Figura 3.29. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μ PCD medidos após os passos de processamento das lâminas: (a) inicial, (b) texturação, (c) oxidação e (d) difusão de fósforo.

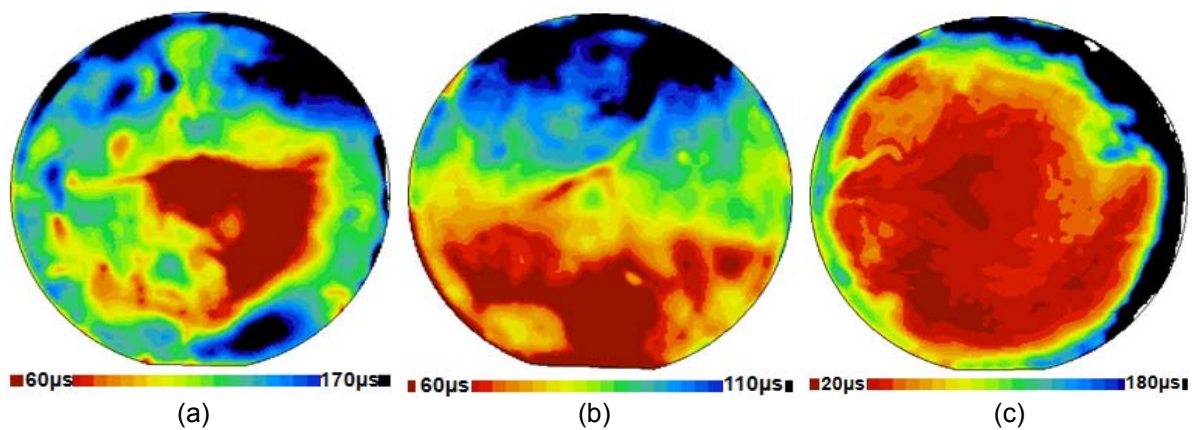


Figura 3.30. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μ PCD medidos nas etapas do processo com óxido crescido: (a) depois do crescimento do óxido (800 °C), (b) depois da secagem das pastas (150 °C) e (c) após a queima/difusão das pastas (850 °C).

Na Figura 3.31 podem ser observados os mapas de distribuição do tempo de vida nas etapas do processo com óxido reduzido: (a) depois da secagem das pastas

(150 °C) e (b) após a difusão/queima das pastas (850 °C). A média do tempo de vida dos portadores minoritários calculada foi de 104 μs e 92 μs , respectivamente.

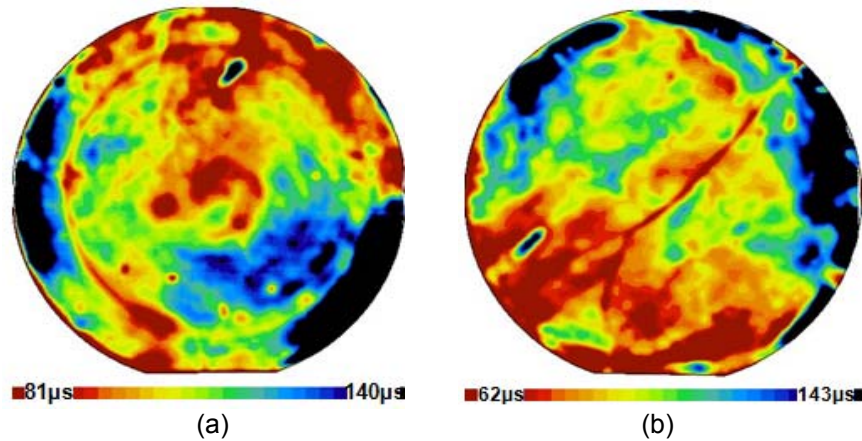


Figura 3.31. Mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos pela técnica μPCD medidos nas etapas do processo com óxido reduzido: (a) depois da secagem das pastas (150 °C) e (b) após a queima/difusão das pastas (850 °C).

A Figura 3.30 (c) mostra uma degradação do substrato após a difusão/queima das pastas, talvez por ter sido submetido a dois processos de oxidação. Esta degradação fica evidente ao comparar esta figura com a Figura 3.31 (b) que apresenta uma lâmina que também sofreu difusão/queima das pastas (850 °C), porém, passou apenas por um processo de oxidação. Novamente, observa-se que a média do tempo de vida dos portadores minoritários medidos para as lâminas com óxido reduzido, ou seja, com SiO_2 apenas na face p, apresenta maior valor que as com óxido crescido em ambas as faces. Este resultado mostra que o óxido passivador não protege as lâminas de possíveis contaminações no forno de esteira.

Foram constatados, em algumas medidas realizadas pela técnica de μPCD , mapas de distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com forma de redemoinho. Esse fenômeno denominado *swirl patterns* ocorre quando há precipitação de oxigênio. Geralmente é detectado após algum passo térmico, mas podem ser observados para lâminas iniciais, ou seja, sem processo [88,89,90]. A Figura 3.32 mostra o mapa de distribuição do tempo de vida dos portadores minoritários, medido neste trabalho, para lâminas (a) na fase inicial e (b) após oxidação a 1000 °C. A média do tempo de vida para a amostra (a) foi de 30 μs e para a (b) 4 μs . Valores bem abaixo dos apresentados na Figura 3.29 (a) e (c) que obtiveram uma média de 47 μs e 27 μs , respectivamente.

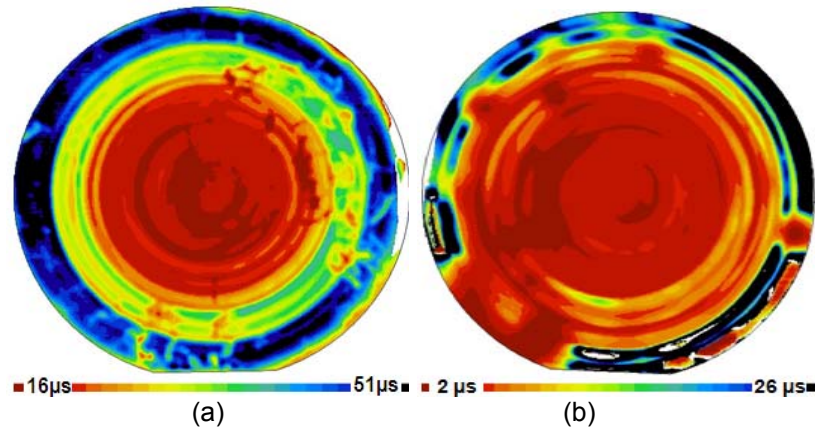


Figura 3.32. Mapa do tempo de vida dos portadores minoritários, com precipitação de oxigênio, obtidas pela técnica μ PCD nas etapas de: (a) fase inicial e (d) após oxidação (1000 °C).

Também, por meio das medições observou-se que o *swirl patterns* ocorreu apenas para lâminas que já apresentavam precipitação de oxigênio na fase inicial. Desta forma, antes da realização dos processos as lâminas foram selecionadas, utilizando a técnica de μ PCD, sem passivação. Comparando as Figuras 3.32 (a) e (b), nota-se que a região central apresenta uma forma circular, que corresponde a precipitação de oxigênio.

3.3.6. Análise do Processo de Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas com BSF Local de Al na Face Posterior

A partir dos resultados obtidos na Tabela 3.5, simularam-se células solares para identificar quais os parâmetros mais importantes para aumentar a eficiência das mesmas. Verificou-se que aumentar o τ de 10 μ s para 200 μ s faz com que a eficiência aumente de 12,5 % para 13,3 %, na face frontal. Para a face posterior e considerando a mesma com filme AR, o aumento seria de 1,7 % para 2,1 %. Em resumo, um tempo de vida muito elevado teria pouco impacto nestas células bifaciais finas. Por outro lado, para $\tau = 50 \mu$ s e com $S_f = 1 \times 10^4$ cm/s e $S_{p-ef} = 100$ cm/s, a eficiência sob iluminação frontal sobe para 15,1 %. Nesta condição, a eficiência da célula solar sob iluminação pela face p subiria de 1,8 % para 13,9 %.

Se a resistência em série efetiva for diminuída para 1,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pela redução da resistência advinda da malha posterior, a eficiência subiria para 16,4 % para a iluminação pela face n^+ e para 14,9 % quando a célula é iluminada pela face p.

Neste caso, a V_{OC} seria de aproximadamente 628 mV para ambas iluminações, a J_{SC} seria de 34,8 mA/cm² e de 31,3 mA/cm² para iluminação pela região n⁺ e pela face posterior p, respectivamente. Somente nesta condição haveria uma célula bifacial eficaz, com uma razão entre as correntes de curto-circuito posterior e frontal de 0,9. Desta forma, percebe-se a necessidade da utilização de um óxido passivador de melhor qualidade para reduzir a velocidade de recombinação na superfície.

Outra possibilidade é a utilização de um campo retrodifusor de boro na face p. Este, associado ao óxido que completa as ligações interrompidas na superfície, realiza BSF, repelindo os portadores de carga minoritários que chegam a face p e aumentando os parâmetros elétricos da célula solar.

3.3.7. Simulação e Análise das Características Elétricas de Células Solares Bifaciais Finas

Com o objetivo de comparar o efeito da redução da espessura sobre as características elétricas das células solares bifaciais com BSF local e BSF total na face p, foram simulados com o programa PC-1D [60], dispositivos com diferentes espessuras e variando-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e a velocidade de recombinação em superfície, parâmetros que caracterizam a qualidade da lâmina e das superfícies, respectivamente.

Foram realizadas duas simulações distintas para células solares bifaciais de estrutura n⁺pp⁺, e tecnologia de difusão fósforo/alumínio (P/Al) em lâminas de silício tipo p. Uma das simulações foi realizada com BSF total na face posterior e outra com BSF local, usando como base, alguns, parâmetros característicos básicos utilizados por Lago-Aurrekoetxea [15], como: concentração em superfície frontal, profundidade de junção, concentração em superfície posterior e profundidade da região de BSF. Os parâmetros utilizados podem ser visualizados na Tabela 3.6.

No total foram simuladas aproximadamente 594 células solares com BSF total e 594 com BSF localizado. Nas simulações realizadas, usou-se um tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 10 μ s, 50 μ s e 100 μ s, espessuras de 100 a 300 μ m, com variação de 20 μ m.

Tabela 3.6. Parâmetros utilizados para simulação das células solares bifaciais em lâminas finas.

Parâmetro	Valor
Resistividade de base	2 Ω .cm
Tempo de vida dos portadores minoritários	10 μ s, 50 μ s e 100 μ s
Reflexão frontal com TiO ₂ sobre superfície texturada	-
Concentração em superfície frontal	1x10 ²⁰ cm ⁻³
Profundidade de junção	0,6 μ m
Concentração em superfície posterior	1x10 ¹⁹ cm ⁻³
Profundidade da região de BSF	4 μ m

Os valores da velocidade de recombinação variaram de 10³ cm/s, que representa uma superfície bem passivada, 10⁵ cm/s com passivação ruim e 10⁷ cm/s que representa uma superfície sem passivação.

3.3.7.1. Células Solares Bifaciais com BSF Total

Para a velocidade de recombinação da superfície com BSF total foram usadas as velocidades de 10³, 10⁵ e 10⁷ cm/s. As simulações foram realizadas para a face frontal (n⁺p) e posterior (pp⁺). Para melhor compreensão das figuras, a velocidade de recombinação na face frontal (n⁺) foi estipulada S_f e a velocidade de recombinação na face posterior (pp⁺) foi denominada S_p.

A análise dos gráficos da V_{OC} e J_{SC} foi realizada apenas para o tempo de vida de 50 μ s, pois esse valor é o que mais se aproxima do medido, para o tempo de vida inicial, nas lâminas de Si-Cz, tipo p, que foram usadas nesta tese. Para os tempos de vida de 10 e 100 μ s foram analisados os gráficos da eficiência.

Os resultados da V_{OC}, J_{SC} e η , com iluminação pela face frontal (n⁺p), que comparam as características elétricas de células solares bifaciais com BSF total na face posterior (pp⁺), são apresentados nas Figuras 3.33 (a), (b) e (c) em função da espessura da célula solar, respectivamente.

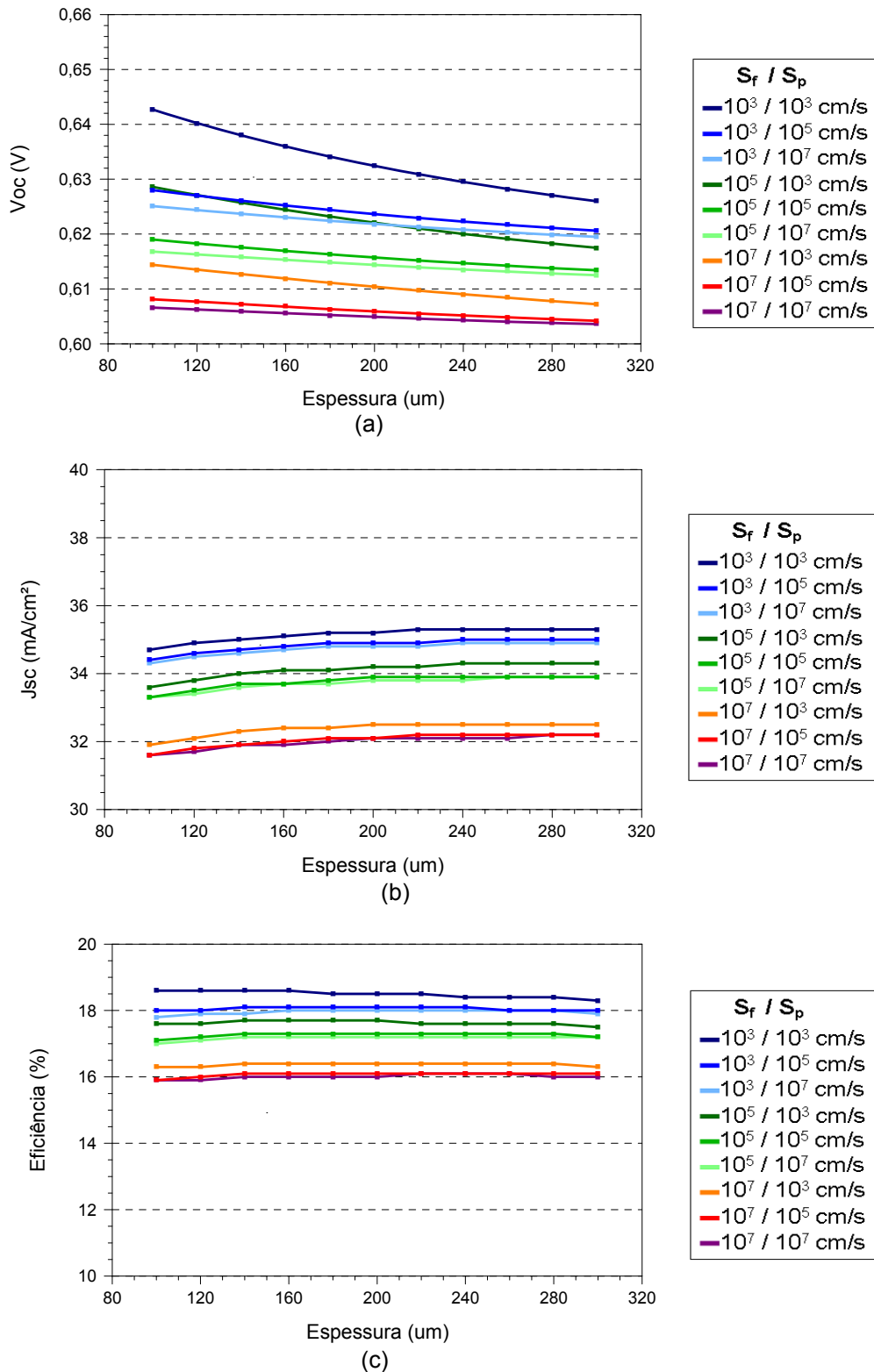


Figura 3.33. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de $50 \mu\text{s}$.

Analisando a Figura 3.33, observa-se que a tensão de circuito aberto tem um aumento, da ordem de 16 mV para uma redução de 200 μm , em células passivadas

tanto na face frontal como na posterior. A V_{OC} é maior para lâminas finas devido ao comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários que chega a, aproximadamente, 385 μm para lâminas com resistividade de 2 $\Omega\cdot\text{cm}$ e τ de 50 μs de acordo com o programa PC1D [60], fazendo com que um maior número de portadores de carga minoritários cheguem a região posterior, quando se reduz a espessura.

Em relação a densidade de corrente de curto-circuito, nota-se que há uma redução da J_{SC} , da ordem de 0,6 mA/cm^2 com a diminuição da espessura, devido a um menor volume para absorção de fótons de comprimento de onda na faixa da radiação infravermelha para lâminas com $S_f=10^3$ cm/s e $S_p=10^3$ cm/s . Também, pode-se perceber que a diminuição da J_{SC} é expressiva quando compara-se células com boa passivação na face n^+p ($S_f=10^3/S_p=10^3$ cm/s) e sem passivação ($S_f=10^7/S_p=10^3$ cm/s), resultando numa diferença de 2,8 mA/cm^2 para células de 100 μm de espessura. Isto ocorre, devido a elevada recombinação na superfície que impede que os portadores de carga minoritários gerados cheguem na junção pn. Observando os resultados da eficiência pode-se constatar que apresentam um pequeno aumento, da ordem de 1,6 % (absoluto), para lâminas de espessura inferior a 160 μm com baixa velocidade de recombinação na face frontal e posterior. Esta melhora é proporcionada pelo aumento da tensão de circuito aberto, pois ao reduzir a espessura, o comprimento de difusão dos portadores de carga se aproxima da espessura da lâmina, melhorando a coleta dos mesmos e deste modo a eficiência. Também, pode-se observar que houve uma variação mínima da eficiência das células com passivação ruim e sem passivação na face posterior.

Os gráficos da eficiência versus espessura da célula, iluminadas pela face n^+p , para tempos de vida de 10 e 100 μs são apresentados nas Figuras 3.34 (a) e (b), respectivamente. Comparando os gráficos das Figuras 3.34 (a) e (b) com o da Figura 3.33 (c), pode-se constatar que para tempos de vida de 50 e 100 μs , relativamente elevados para as espessuras consideradas e que produzem comprimentos de difusão desta mesma ordem de magnitude, a eficiência praticamente não é alterada com a espessura da lâmina. Para o tempo de vida de 10 μs , na Figura 3.34 (a) observa-se que a eficiência aumenta com a redução da

espessura. Para uma redução de espessura de 200 μm , a eficiência pode aumentar em 0,7 % a 0,8 % (absolutos).

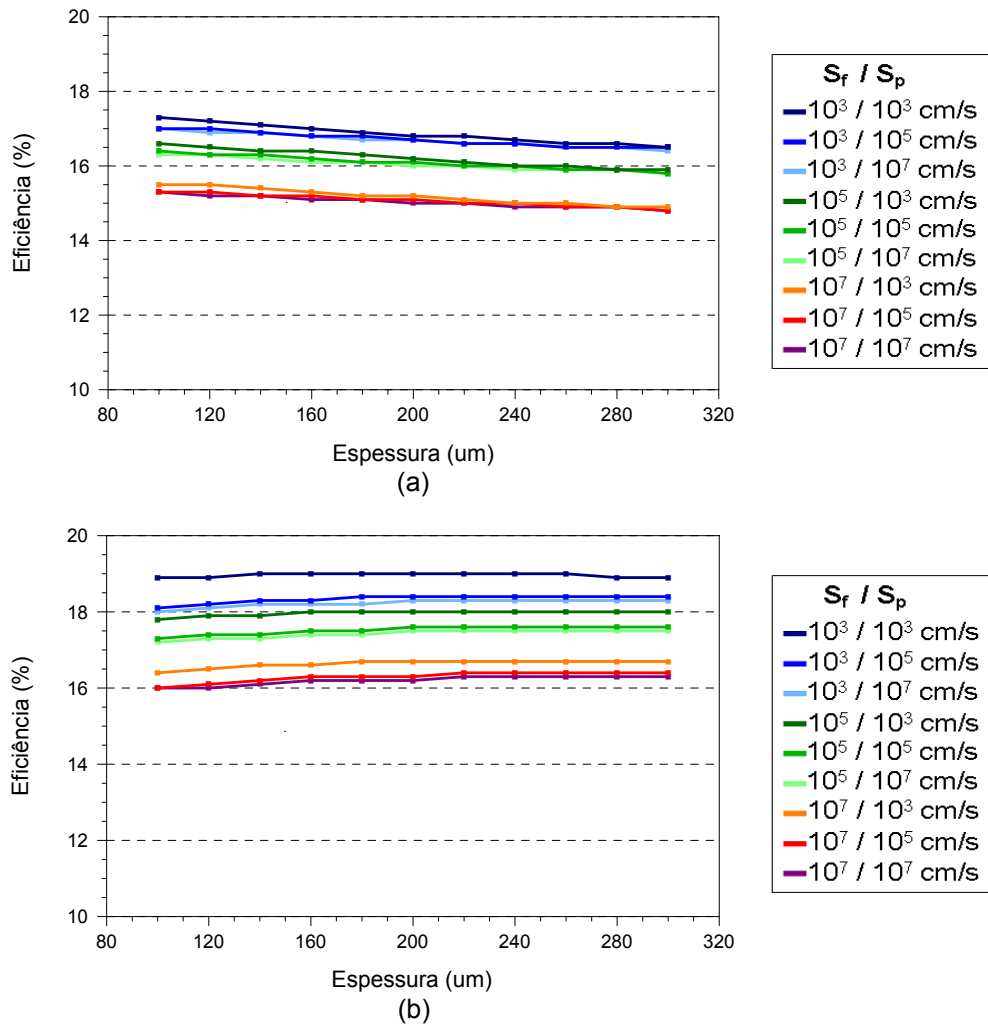


Figura 3.34. Eficiência em função da espessura das células solares, iluminadas pela face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a) 10 μs e (b) 100 μs .

Os resultados com iluminação pela face pp^+ , que comparam as características elétricas de V_{OC} , J_{SC} e η em função da espessura da célula solar, de células solares bifaciais com BSF total nesta região, podem ser vistos nas Figuras 3.35 (a), (b) e (c), respectivamente. Observando as Figuras 3.35 (a), (b) e (c), percebe-se que as variações na S_r não promovem mudanças na V_{OC} , J_{SC} e η sendo assim, apenas três linhas são apresentadas, foram mantidas as mesmas cores para as curvas com mesmo valor de S_p . Isto mostra que quando iluminada pela face pp^+ (com BSF total) a passivação da superfície na face n^+p não será determinante para o aumento dos parâmetros elétricos. Este fato ocorre, porque os portadores de carga minoritários

gerados na face pp^+ , não chegam na face n^+ , ou porque sofreram recombinação ou foram coletados antes pela junção pn.

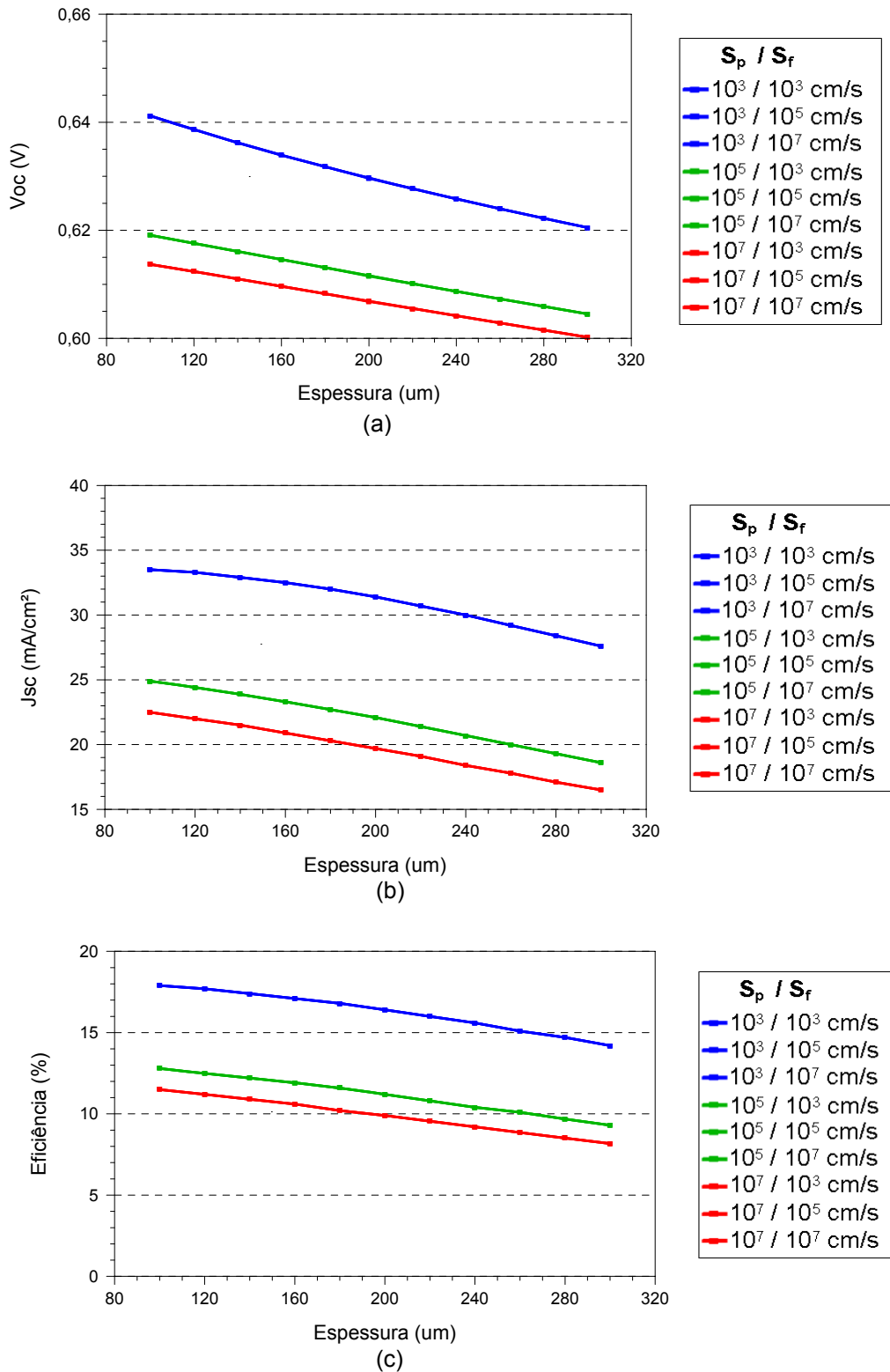


Figura 3.35. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} e (c) η em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de $50 \mu s$.

Ao analisar a Figura 3.35 (a) nota-se que a V_{OC} da célula solar quando iluminada pela face pp^+ e passivada em ambas as faces, também apresenta aumento com a redução da espessura, como quando iluminada pela face n^+p , de aproximadamente 21 mV para uma redução de 200 μm .

Também, pode-se notar que quando fixada a velocidade de recombinação na face pp^+ e variada na face n^+p , a V_{OC} permanece a mesma. Para J_{SC} também é notado um aumento considerável, de aproximadamente 2,1 mA/cm^2 quando reduzida a espessura de 300 para 100 μm .

Este aumento pode ser explicado pela redução do volume da célula solar, permitindo que um maior número de portadores de carga minoritários, gerados na face p^+ , chegue na junção pn antes de se recombinarem. Analisando a Figura 3.35 (c) verifica-se que ao reduzir a espessura para 100 μm há um aumento da ordem de 3,7 % (absolutos) na eficiência, que ocorre pelo aumento da V_{OC} e J_{SC} mencionados anteriormente.

Os gráficos da eficiência em função da espessura da célula solar, quando iluminada pela face posterior, para tempos de vida de 10 e 100 μs são apresentados nas Figuras 3.36 (a) e (b), respectivamente.

Comparando os gráficos das Figuras 3.35 (c) e 3.36 (a) e (b) percebe-se que para todos os tempos de vida houve um aumento na eficiência quando foi reduzida a espessura. Para o tempo de vida de 50 μs foi da ordem de 3,7 % (absolutos), para 100 μs foi de 2 %, já para o tempo de vida de 10 μs , o aumento foi considerável, chegando ao valor de aproximadamente 9 % (absolutos) para uma redução de 200 μm .

Ao analisar as Figuras 3.35 (c) e 3.36 (b), para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de 50 μs e 100 μs , respectivamente, percebe-se que as células de espessura reduzida apresentam eficiências muito próximas, mostrando que substratos com baixo tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial podem ser usados na produção.

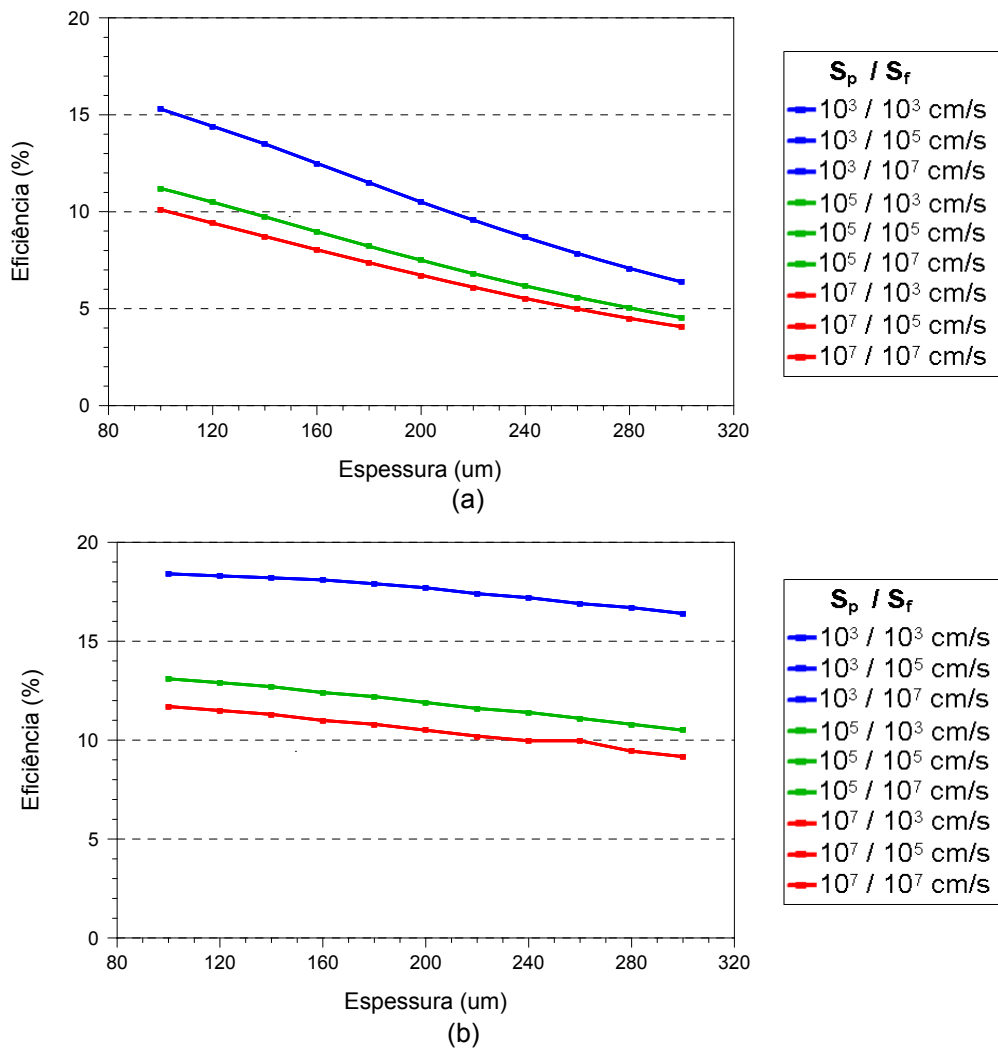


Figura 3.36. Eficiência em função da espessura das células solares com BSF total, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a) $10 \mu s$ e (b) $100 \mu s$.

3.3.7.2. Células Bifaciais com Região de BSF Localizada

Na sequência serão apresentadas as características elétricas obtidas pela simulação realizada para uma célula solar bifacial com BSF local na face pp^+ e tempo de vida de $50 \mu s$. Como o programa computacional PC-1D [60] não calcula a S_{ef} para células com BSF local, esta teve que ser calculada utilizando a Equação 2.7.

Os valores substituídos na equação foram retirados da Tabela 3.6 e dos dados apresentados por Moehlecke [23] baseados em Kane e Swanson [91] que podem ser visualizados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Dados do tempo de vida, coeficiente de difusão e comprimento de difusão dos portadores minoritários para três concentrações de dopagem (p^+), de acordo com o emissor para essa região p [23].

$p^+ \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\tau_e \text{ (ns)}$	$D_e \text{ (cm}^2\text{/s)}$	$L_e \text{ (}\mu\text{m)}$
10^{18}	282	8,8	15,7
10^{19}	22,7	6,3	3,8
10^{20}	0,77	6,0	0,68

Substituindo os dados da Tabela 3.7 referente a região p^+ (área com BSF) e o dos da Tabela 3.6, na Equação 2.7, o valor de S_{ef} encontrado para uma concentração de dopagem de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ foi de 12,3 cm/s. Como na célula solar em questão há região sem BSF na face posterior, deve-se calcular uma S_{ef} que considere com e sem BSF. Este valor é introduzido no PC-1D como velocidade de recombinação efetiva na região tipo p (posterior). Para calcular a S_{ef} para uma superfície com BSF localizado, foi utilizada a Equação 3.1 abaixo [23]:

$$S_{ef} = (1 - F_S)S_1 + F_S \cdot S_2 \quad (3.1)$$

onde F_S é o fator de recobrimento (área coberta pelo BSF/área total), S_1 a velocidade de recombinação na superfície sem BSF e S_2 a velocidade de recombinação na superfície com BSF (valor de S_{ef}). A Equação 3.2 que expressa o F_S pode ser visualizada abaixo [35].

$$F_S = \frac{A_{met}}{A_{total}} \quad (3.2)$$

onde A_{met} é a área coberta pelo BSF e A_{total} a área total da célula solar. Sendo assim, foi calculada a área da região posterior com BSF usando dados da malha serigráfica apresentada na Figura 3.17. Considerando que uma célula padrão utilizada no NT-Solar/PUCRS possui área total de 61,58 cm² e a metalização, com a malha cobre uma área de 5,85 cm², foi calculado o fator de recobrimento (F_S).

O F_S fornece a porcentagem de área coberta pela malha, que neste caso ficou em 9,5 %. Se for considerada uma célula de 1 cm², a área com incidência de radiação solar coberta pelo BSF é de aproximadamente 0,095 cm² e o restante é 0,905 cm². Desta forma, substituindo os valores para velocidade de recombinação

de 10^3 , 10^5 e 10^7 cm/s na variável S_1 , e 12,3 cm/s na S_2 , bem como o F_S de 0,095 na Equação 3.1 obtiveram-se os valores para S_{ef} de 906 cm/s (passivadas), 90500 cm/s (pouco passivadas) e $9,05 \times 10^6$ cm/s (sem passivação).

Inicialmente, as simulações foram realizadas com iluminação na face n^+p e podem ser visualizadas nas Figuras 3.37 (a), (b) e (c) que apresentam a V_{OC} , J_{SC} e η em função da espessura da célula solar, respectivamente.

Analisando a Figura 3.37 (a), nota-se que há um pequeno decréscimo da V_{OC} da ordem de 6 mV quando a célula, com boa passivação em ambas as faces, tem sua espessura reduzida em 200 μm . Também, observa-se que quando variadas a velocidade de recombinação para 906 e 90500 cm/s na face posterior e mantida a S_f de 10^3 cm/s na face n^+p , em lâminas de 100 μm , a V_{OC} apresenta um decaimento de 20 mV. Esse decréscimo, para lâminas pouco passivadas na região p^+ , ocorre devido ao aumento da recombinação dos portadores minoritários nessa região.

Observando a Figura 3.37 (b) verifica-se que a J_{SC} também apresenta uma diminuição do seu valor, da ordem de 0,7 mA/cm² quando as células tem sua espessura reduzida de 300 para 100 μm . Com a diminuição do volume da célula, um maior número de portadores de carga minoritários alcançarão com mais facilidade a região pp^+ em células finas. Quando alcançarem essa região apenas os portadores que chegarem ao BSF localizado serão repelidos em direção a junção pn, os demais, poderão se recombinar na região sem BSF com pouca ou sem passivação. Isto pode ser observado no caso em que se mantém a velocidade de recombinação da face n^+p em 10^3 cm/s e varia a S_p na região pp^+ .

Devido à diminuição dos valores da V_{OC} e J_{SC} para lâminas com redução da espessura de 300 para 100 μm , os valores da eficiência também apresentam diminuição da ordem de 0,6 % (absolutos), como ilustra a Figura 3.37 (c).

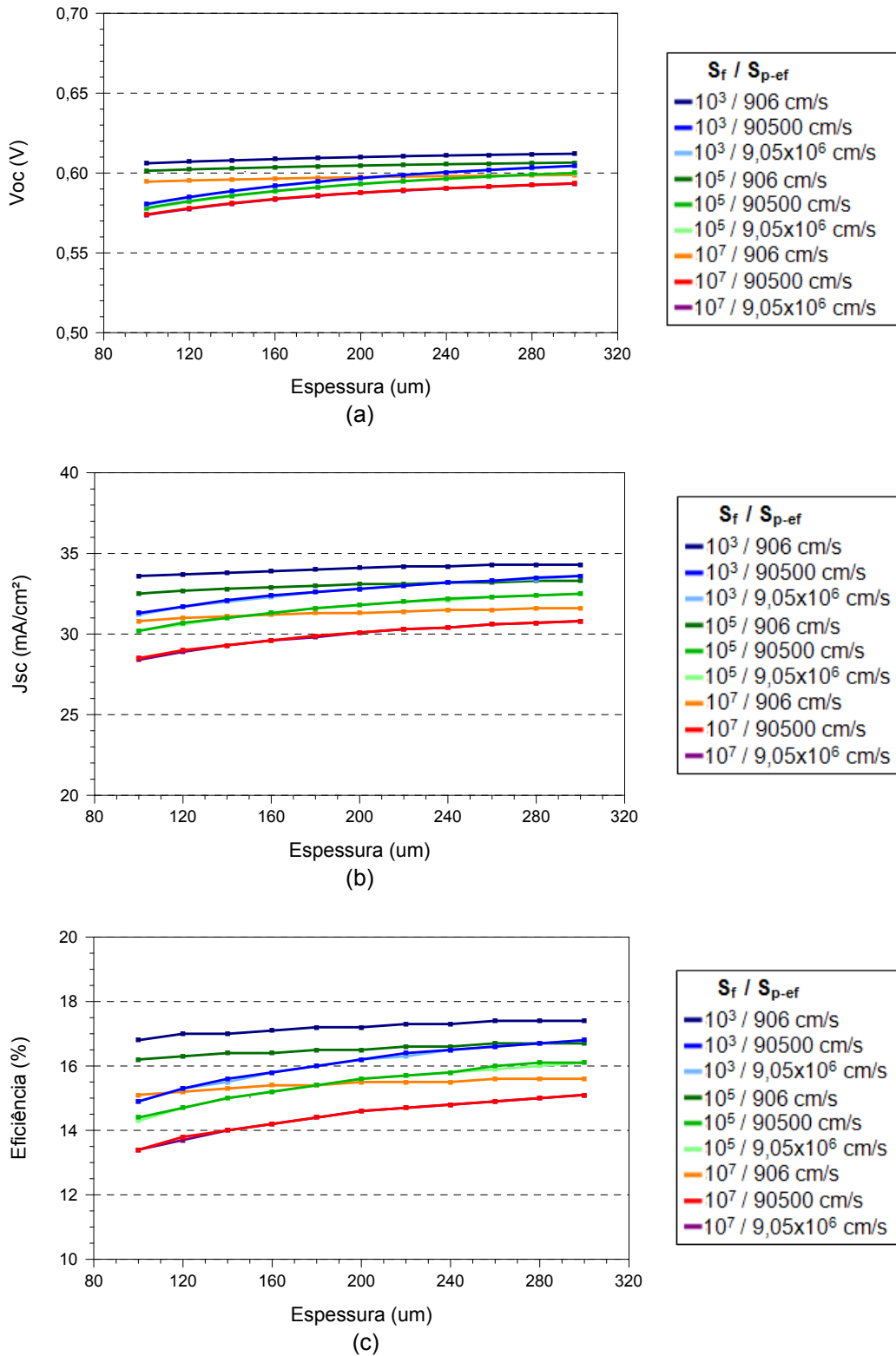


Figura 3.37. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} e (c) η em função da espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de $50 \mu s$.

As Figuras 3.38 (a) e (b) apresentam os gráficos da eficiência para os tempos de vida de 10 e 100 μs , respectivamente, para uma célula bifacial iluminada pela face n^+p e com BSF local na face p .

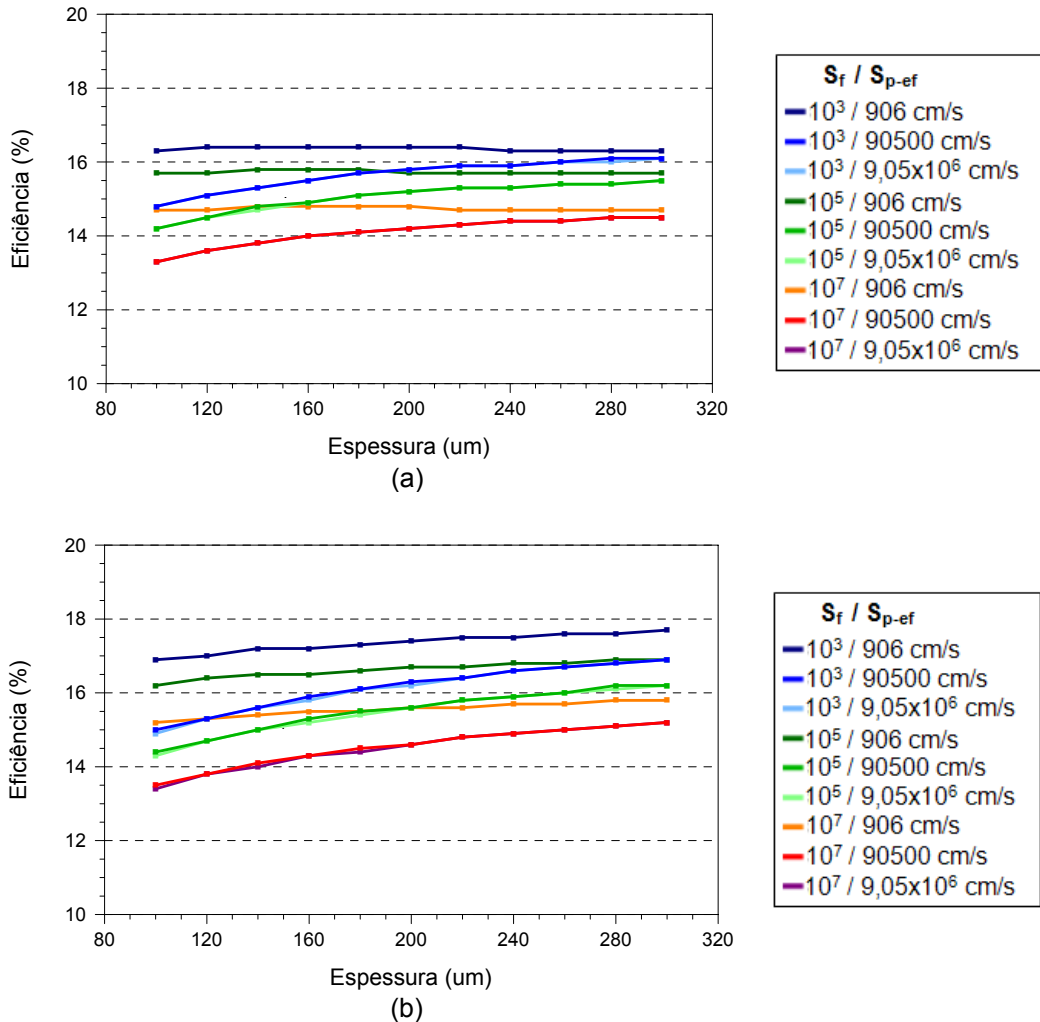


Figura 3.38. Eficiência em função da espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face n^+p , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de: (a) 10 μs e (b) 100 μs .

Comparando as Figuras 3.37 (c) e, 3.38 (a) e (b) para os tempos de vida de 50, 10 e 100 μs , respectivamente, pode-se afirmar que houve uma redução da eficiência de 0,8 % (absolutos) em células solares com tempo de vida de 100 μs e de 0,6 % (absolutos) para 50 μs para células solares que tiveram sua espessura reduzida em 200 μm .

A seguir serão apresentados os resultados da V_{OC} , J_{SC} e η obtidos da simulação, com iluminação pela região com BSF localizado, pp^+ . Estes resultados

poderão ser visualizados na Figura 3.39 (a), (b) e (c) em função da espessura da célula solar, respectivamente.

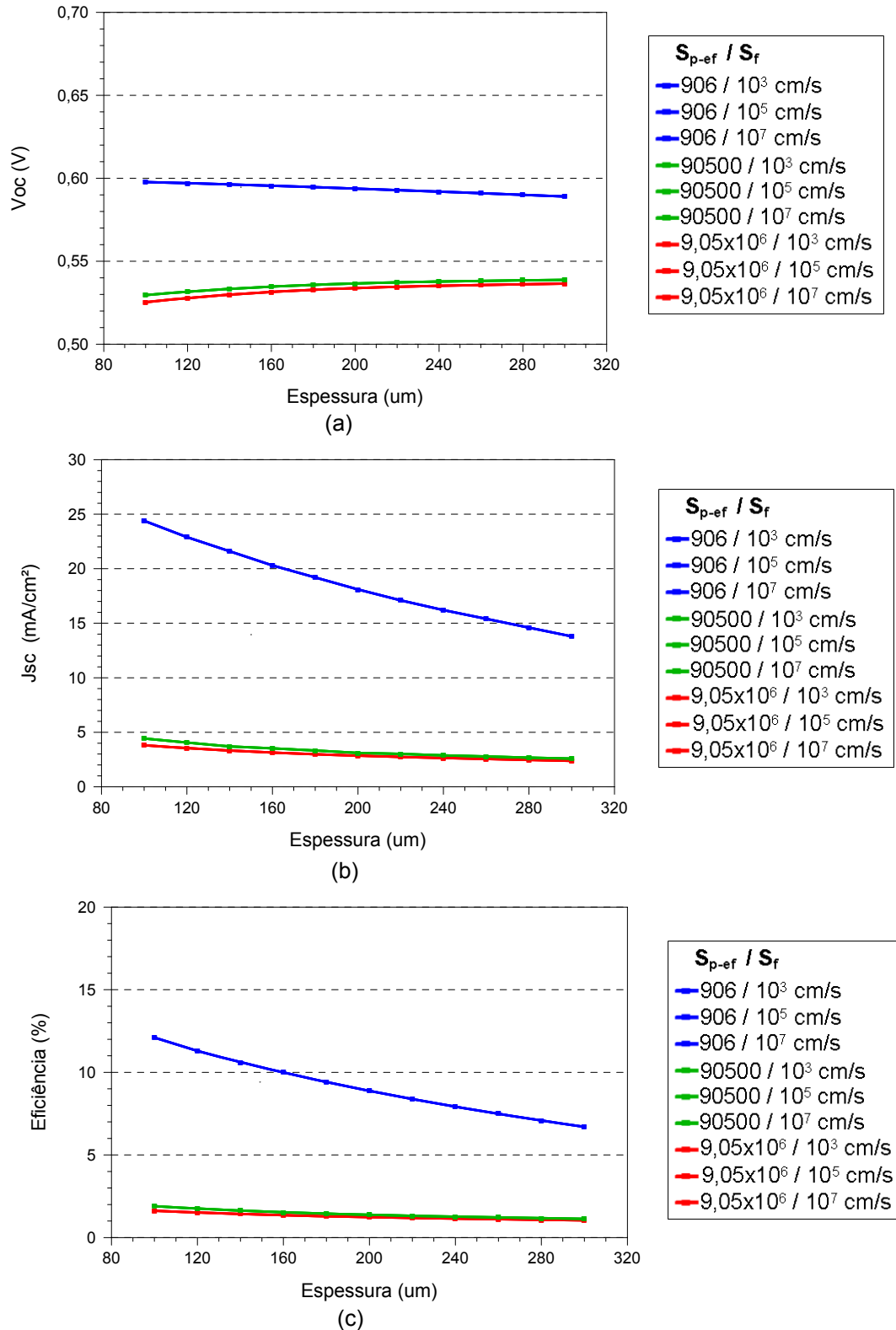


Figura 3.39. (a) Voc, (b) Jsc e (c) η em função da espessura das células solares com BSF local, iluminada na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para o tempo de vida dos portadores de carga minoritário de $50 \mu\text{s}$.

Ao analisar a Figura 3.39 (a), nota-se que a V_{OC} apresenta um aumento no seu valor de, aproximadamente, 8 mV quando reduzida a espessura de uma célula solar passivada, em ambas as faces, de 300 para 100 μm . Também, pode-se observar que para uma célula solar bifacial iluminada pela face p, com pouca ou sem passivação nesta região, os valores da V_{OC} são muito próximos. Outra questão observada é que quando a célula solar é iluminada pela face com BSF local, a S_f na região n^+p não influencia nos resultados característicos da célula solar bifacial, conforme foi explicado anteriormente.

Em relação a J_{SC} , comparando os resultados da Figura 3.39 (b), de uma célula passivada em ambas as faces, conclui-se que ao reduzir a espessura de 300 para 100 μm há um aumento de 10,6 mA/cm^2 . A diferença da J_{SC} de uma célula solar bifacial passivada na região pp^+ , quando comparada as que possuem pouca ou nenhuma passivação nesta mesma região é de, aproximadamente, 20 mA/cm^2 para células de 100 μm e de 17,9 mA/cm^2 para as de 140 μm .

Para células passivadas, ao reduzir a espessura o forte aumento da J_{SC} e o pequeno aumento da V_{OC} fazem com que a eficiência (η) apresente um aumento na ordem de 5,4% (absolutos). No entanto para as células com passivação ineficiente ou sem passivação nesta região, a η aumenta muito pouco devido a recombinação na face p. Já a comparação entre as células com passivação na região p, com as células com pouca ou sem passivação nesta região, revela uma diferença na eficiência de, aproximadamente, 10,2 % (absolutos) para espessura de 100 μm e 9 % (absolutos) para 140 μm .

As Figuras 3.40 (a) e (b) apresentam os gráficos da eficiência para os tempos de vida de 10 e 100 μs , respectivamente, para uma célula bifacial iluminada pela face n^+p e com BSF local na face pp^+ .

Analisando as Figuras 3.39 (c) e 3.40 (a) e (b), pode-se constatar que para todos os valores do tempo de vida houve um aumento da eficiência, para células bifaciais passivadas ($S_{p\text{-ef}} = 906 \text{ cm/s}$) na região pp^+ , quando a espessura foi reduzida em 200 μm . Para o tempo de vida de 10 μs este aumento foi de 7 %

(absolutos), para 50 μs foi de 5,4 % (absolutos) e para 100 μs foi de 4,9 % (absolutos).

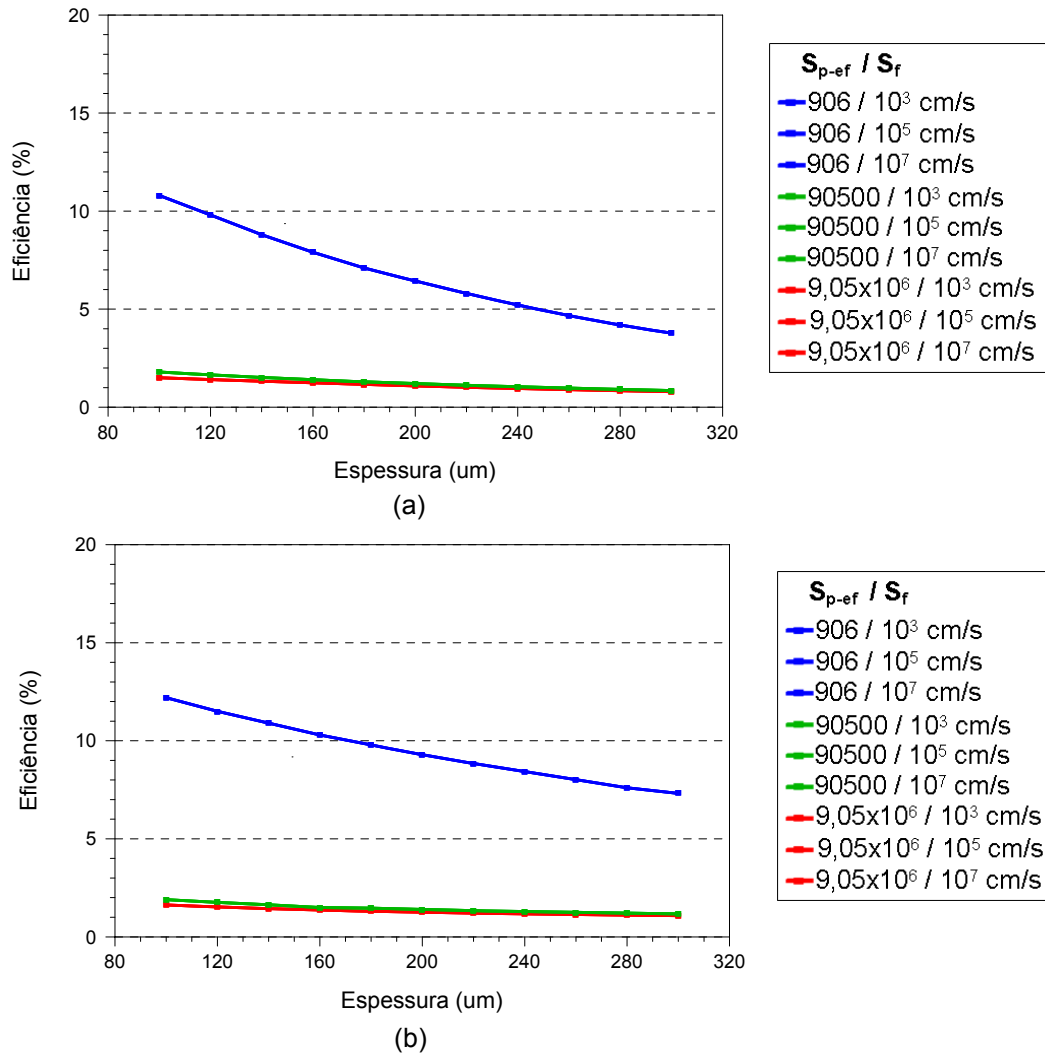


Figura 3.40. Gráfico da eficiência versus a espessura das células solares com BSF local, iluminadas na face pp^+ , conforme as velocidades de recombinação de 10^3 a 10^7 cm/s para os tempos de vida dos portadores de carga minoritários de carga de (a) $10 \mu\text{s}$ e (b) $100 \mu\text{s}$.

Na sequência é apresentado um resumo dos gráficos da eficiência comparando as células bifaciais com BSF total e local, para tempos de vida de 10, 50 e 100 μs , e velocidade de recombinação para células com passivação e sem passivação. As Figuras 3.41 e 3.42 apresentam células solares bifaciais iluminadas pela face n^+ e pela face p^+ para tempos de vida de: (a) $10 \mu\text{s}$, (b) $50 \mu\text{s}$ e (c) $100 \mu\text{s}$, respectivamente. Nas figuras, as cores em tons de azul representam células bifaciais com BSF total, onde o azul escuro mostra células com passivação e azul claro sem

passivação. Já as cores, vermelho e laranja, mostram os resultados para células com BSF local com passivação e sem passivação, respectivamente.

Como conclusão geral para as simulações de células solares bifaciais com estrutura n^+pp^+ , com BSF total e local, pode-se dizer que para ambas, os melhores resultados das características elétricas foram alcançadas para células com passivação na superfície. Quando iluminadas pela face n^+p , a V_{OC} das células que sofreram redução de 200 μm na espessura, com BSF total, passivadas, apresentou maior valor do que para as mesmas células com BSF local. Isso porque, quanto maior a área do BSF, maior o número de portadores de carga minoritários repelidos em direção a junção pn e, quanto menor o volume da célula, menor é o caminho a ser percorrido e menor as chances de recombinação desde que as superfícies sejam bem passivadas.

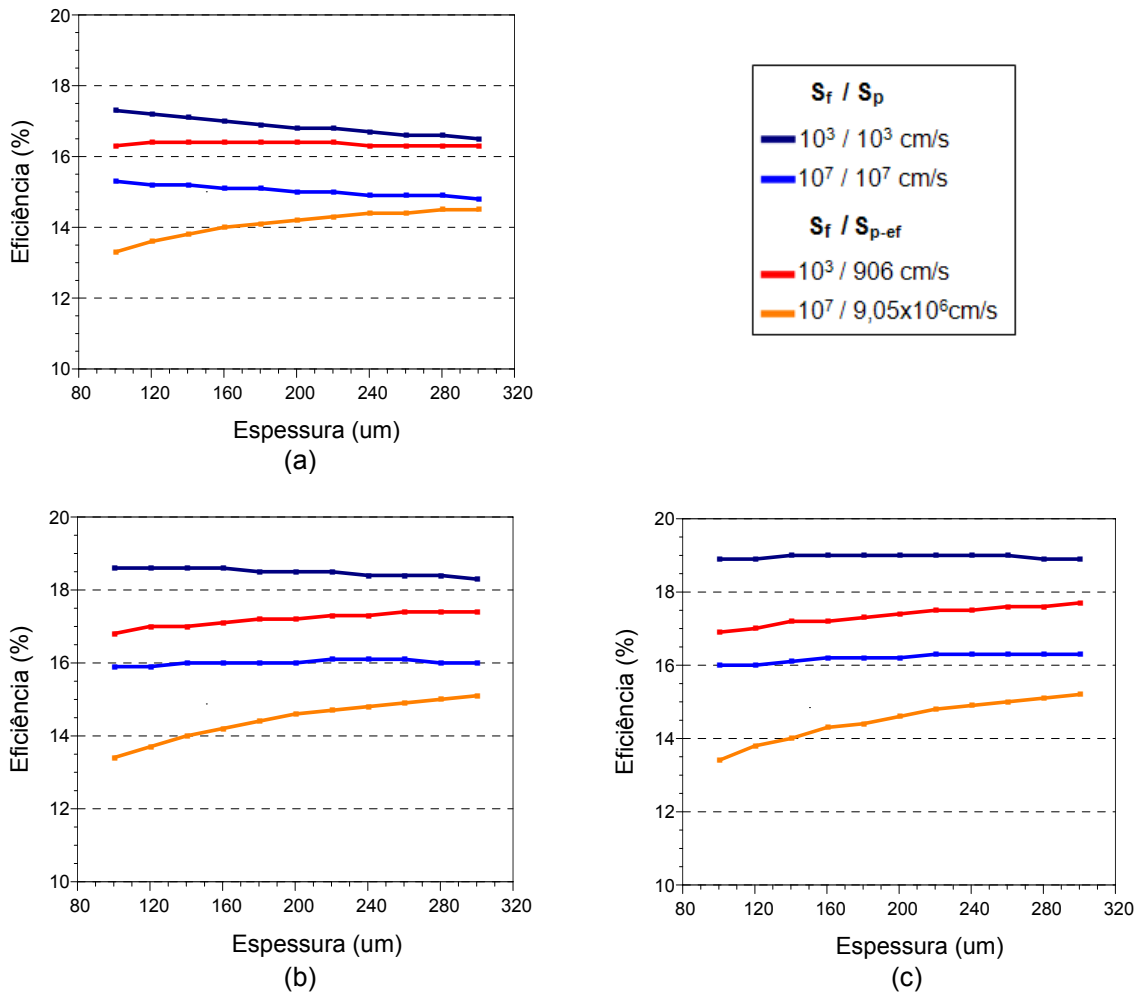


Figura 3.41. Eficiência em função da espessura para comparar células bifaciais iluminadas pela face n^+ , com BSF total e local, para tempos de vida de (a) 10 μs , (b) 50 μs e (c) 100 μs , e velocidade de recombinação para células com passivação e sem passivação.

Em relação a iluminação pela face pp^+ pode-se concluir que a passivação ou não da região n^+p não influencia nos resultados das características das células solares. Para a eficiência verificou-se que com lâminas de alta qualidade é possível reduzir a espessura sem perdas e em células de menor qualidade a redução de espessura produz aumento de eficiência para, ambas, as células com BSF total e local.

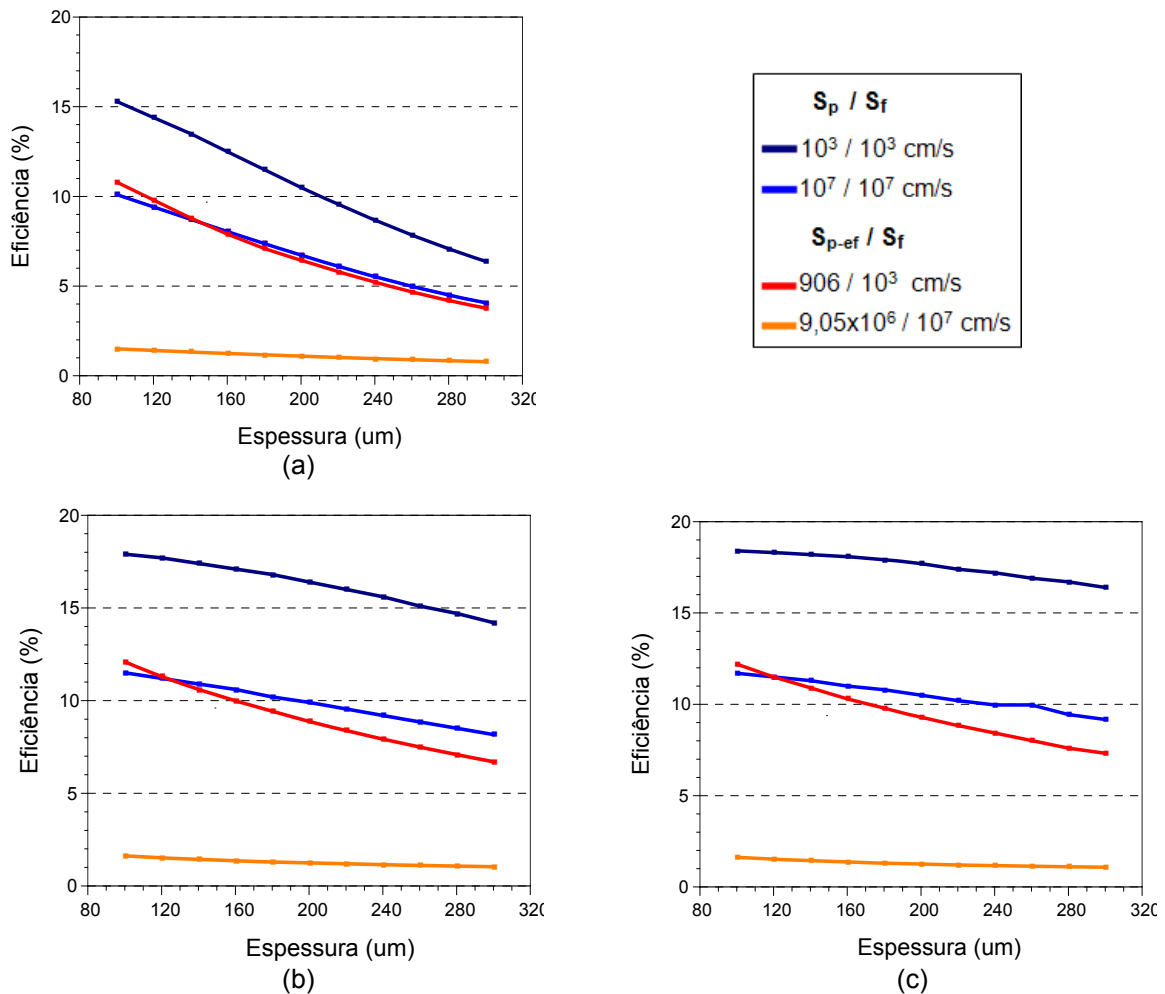


Figura 3.42. Eficiência em função da espessura para comparar células bifaciais iluminadas pela face p^+ , com BSF total e local, para tempos de vida de (a) $10 \mu s$, (b) $50 \mu s$ e (c) $100 \mu s$, e velocidade de recombinação para células com passivação e sem passivação.

Após análise das simulações, também pode-se dizer que o BSF local é melhor empregado quando utilizado na fabricação de células solares bifaciais finas em substrato com tempo de vida de $10 \mu s$ e com boa passivação em ambas as faces, por apresentar pouca diferença na eficiência das células quando comparadas com as de tempo de vida de 50 e $100 \mu s$. Já células solares com BSF total apresentam melhores resultados dos parâmetros elétricos para células com

substrato com tempos de vida de 50 μs e 100 μs , principalmente na região posterior, devido a maior área de BSF.

3.3.8. Difusão de Boro para Formação de Campo Retrodifusor

Com a finalidade de formar um campo retrodifusor na região p^+ foi acrescentado ao processo de fabricação inicial a deposição do dopante boro Polyboron PBF20 da *Filmtronics*, por *spin-on*, na face p. Neste processo, portanto, a face posterior foi formada por BSF total com o dopante boro e com BSF em formato de malha com a difusão da pasta de Al (PV381), que se constitui em uma região de BSF seletivo.

Foram testadas duas ordens de deposição deste dopante: depois da difusão de fósforo, denominado processo α e antes da difusão de fósforo, chamado de processo β . A Figura 3.43 apresenta o modelo da célula solar bifacial com BSF de Al e boro.

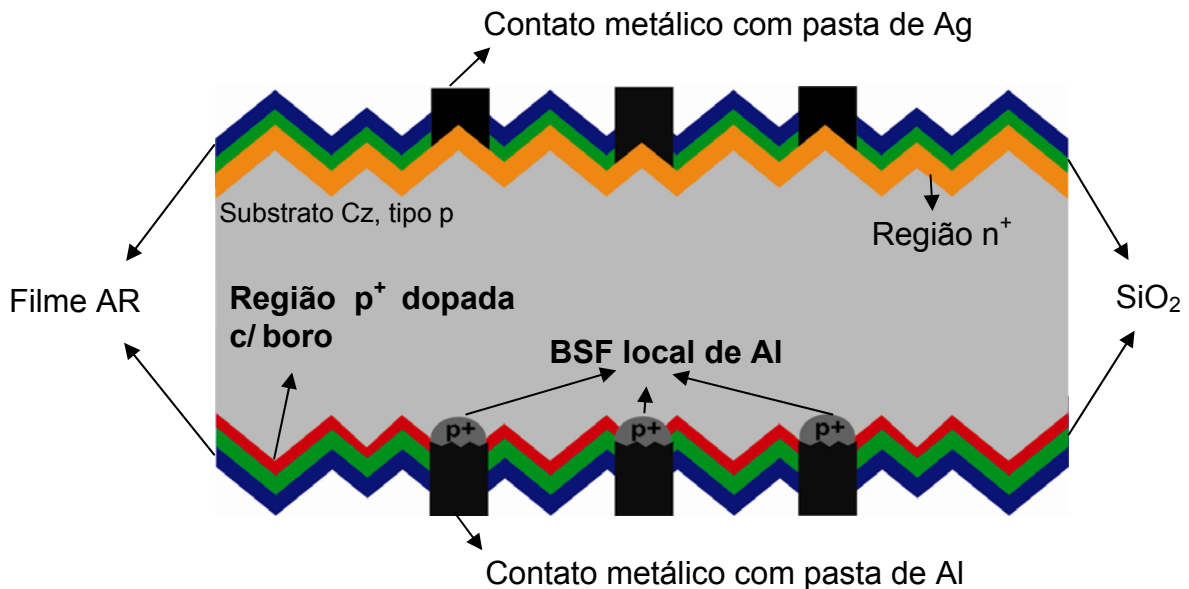


Figura 3.43. Modelo de célula solar bifacial fina com BSF seletivo de Al e boro.

Para verificar se a eficiência alcançada ao reduzir a espessura da célula solar depende ou não do tipo de substrato, foram comparados os parâmetros elétricos de um substrato com menor tempo de vida dos portadores de carga minoritários (Si-Cz) com outro com maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários (Si-FZ). Sendo assim, foram adicionadas aos processos lâminas crescidas pela técnica da

fusão zonal flutuante (Si-FZ), na qual não há utilização de cadinho ou outros componentes aquecidos, gerando purezas elevadas e baixos níveis de defeitos.

Em ambos os processos foram sempre utilizadas 10 lâminas de silício Cz e 08 lâminas de silício FZ. As lâminas de Si-FZ da marca *Topsil*, com orientação dos planos cristalinos de $\{100\}$ e resistividade de base entre 1-5 Ω .cm apresentaram tempo de vida inicial dos portadores de carga minoritários medido pela técnica de decaimento da fotocondutividade de (165 ± 12) μ s. Por possuírem espessura inicial de aproximadamente 278 μ m, as lâminas de Si-FZ passaram pelo mesmo processo de afinamento das lâminas de Si-Cz, porém com tempo de imersão na solução de 35 minutos. Desta forma, foram obtidas lâminas com espessura de (148 ± 2) μ m.

Para os dois processos, após as difusões houve a medição da resistência de folha das regiões dopadas em ambas as faces n^+ (fósforo) e p^+ (boro) e a medida do perfil de dopagem em função da profundidade na lâmina de silício.

3.3.8.1. Processo α

Este processo é semelhante ao inicial esquematizado na Figura 3.10, mas foi acrescentada a deposição de boro por *spin-on* e difusão de boro após a difusão de fósforo e, realizada a comparação com células solares sem óxido e óxido crescido. Após a deposição do dopante PBF20 por *spin-on* no equipamento *spinner* e secagem do dopante a 200 °C em estufa, foi realizada a difusão de boro no forno Bruce 3 a uma temperatura de 1000 °C e tempo de 20 min [92]. O filme AR foi depositado apenas na face n^+ , como no processo básico. A Figura 3.44 apresenta o esquema do processo α . A difusão de fósforo foi realizada com os mesmos parâmetros do processo básico: 60 min de POCl_3 e 60 min de redistribuição.

Depois da difusão de boro e ataque do óxido formado durante a difusão, uma lâmina foi retirada do processo para medir a resistência de folha das regiões dopadas em ambas as faces, a profundidade da junção pn e a profundidade da região p^+ com difusão de boro. A comparação dos valores medidos pela técnica ECV [31] para o perfil de fósforo deste processo (cor azul) e do processo básico, sem difusão de boro (cor preta), podem ser visualizados na Figura 3.45.

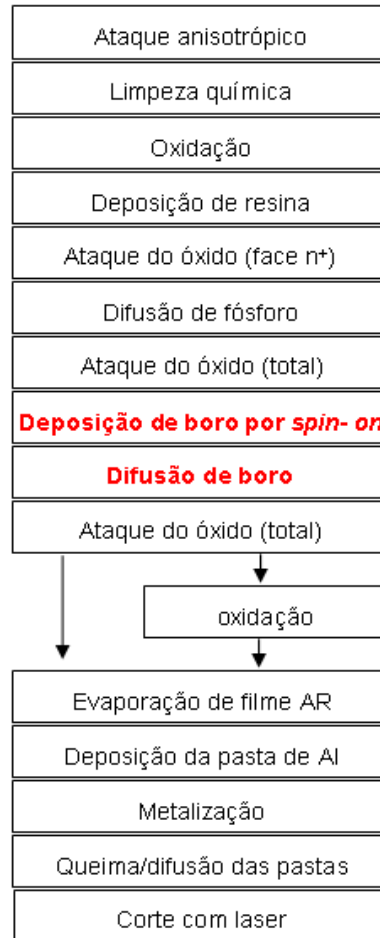


Figura 3.44. Esquema do processo com difusão de boro após a difusão fósforo [92].

Observando a Figura 3.45, verifica-se que a resistência de folha medida para a região com fósforo foi de $33 \Omega/\square$, a concentração de dopante na superfície foi de $4,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e a profundidade de junção da região pn foi de, aproximadamente, $0,8 \mu\text{m}$. Estes dados são referentes ao gráfico na cor azul, medido neste processo.

Apesar dos parâmetros serem os mesmos do processo básico e a resistência de folha ser semelhante, quando comparados os perfis da Figura 3.45, nota-se que para o processo α (cor azul), a profundidade de junção é maior, em torno de $0,23 \mu\text{m}$. Este aumento deve-se ao passo de difusão de boro após o de fósforo que faz com que o fósforo continue difundindo dentro do substrato. Também, percebe-se que a região denominada zona morta é mais profunda para este processo, gerando maior recombinação nesta região e assim diminuindo a eficiência da célula solar quando iluminada pela face n^+ .

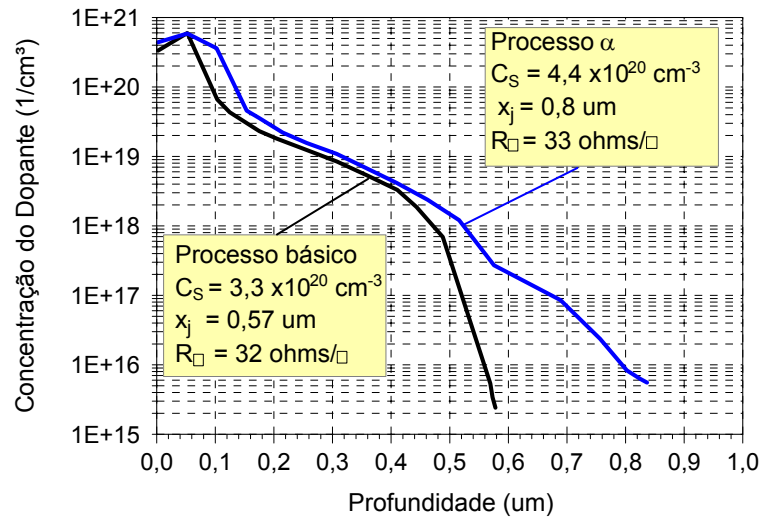


Figura 3.45. Comparação dos perfis da concentração de fósforo do processo α (linha azul) com o do processo básico (linha preta).

A resistência de folha medida para face p^+ difundida com boro foi de $29 \Omega/\square$, a concentração de superfície de $4,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e a profundidade da região p^+ (x_{BSF}) de, aproximadamente, $0,8 \mu\text{m}$, conforme ilustra a Figura 3.46.

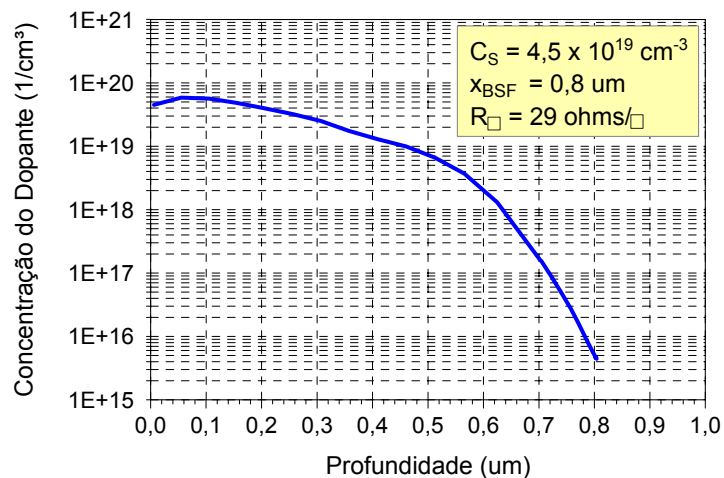


Figura 3.46. Profundidade da região p^+ para lâmina dopada com PBF20 e R_{\square} de $29 \Omega/\square$.

As Tabelas 3.8 e 3.9 apresentam os resultados dos parâmetros elétricos, de células solares em lâminas de silício Cz e FZ, com e sem óxido crescido a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As medidas foram realizadas pela face n^+ e p^+ .

Analisando os resultados da Tabela 3.8, pode-se dizer que: 1) com a deposição de boro na face p^+ , para as lâminas Cz com óxido, obteve-se um aumento na média de aproximadamente $6,6 \%$ para a eficiência, de 48 mV para a V_{OC} e de

14,7 mA/cm² para a J_{SC} quando comparadas aos resultados da Tabela 3.4, apenas com SiO₂ crescido nesta face. Esses valores demonstram que o aumento da área de BSF com a deposição do dopante boro, aumenta o número de portadores de carga minoritários repelidos nesta região e, conseqüentemente, os parâmetros elétricos. Porém, quando se compara os resultados das células solares de Si-Cz iluminadas pela face n⁺, com os da Tabela 3.4, nota-se que os valores são muito próximos, revelando que não houve um aumento significativo dos parâmetros elétricos quando depositado o dopante boro na face p⁺. Esse fato ocorreu, possivelmente, pela ordem das etapas do processo.

Após difusão de fósforo as lâminas de silício passaram por outro processo térmico para difusão de boro. Todo o processo gerou uma junção pn mais profunda e um aumento da espessura da “zona morta” fazendo com que a velocidade de recombinação na face n⁺ também aumentasse.

Tabela 3.8. Parâmetros elétricos de células solares fabricadas com o processo α, com lâminas de silício Cz, com e sem óxido crescido a 800 °C.

Iluminação pela face n ⁺								
SiO ₂ cresc.	Subst	Nº de células	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η(%)	η _{Máx} (%)
Sim	Cz	04	850°C	584 ± 8	27 ± 1	0,69 ± 0,01	10,9 ± 0,3	11,2
Não	Cz	03	840°C	586 ± 1	27 ± 1	0,71 ± 0,01	11,2 ± 0,4	11,6
Iluminação pela face p ⁺ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	Cz	04	850°C	578 ± 9	19 ± 2	0,69 ± 0,01	8 ± 1	8,37
Não	Cz	03	840°C	579 ± 3	18 ± 1	0,72 ± 0,01	7,6 ± 0,4	8,0

Tabela 3.9. Parâmetros elétricos de células solares fabricadas com o processo α, com lâminas de silício FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C.

Iluminação pela face n ⁺								
SiO ₂ cresc.	Subst	Nº de células	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η(%)	η _{Máx} (%)
Sim	FZ	06	850°C	590 ± 6	28 ± 1	0,71 ± 0,01	11,5 ± 0,4	12,1
Não	FZ	04	840°C	589 ± 6	27,4 ± 0,6	0,72 ± 0,01	11,7 ± 0,3	11,9
Iluminação pela face p ⁺ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	FZ	06	850°C	587 ± 9	20 ± 1	0,71 ± 0,01	8,6 ± 0,4	8,9
Não	FZ	04	840°C	574 ± 20	17 ± 5	0,72 ± 0,01	7 ± 2	8,9

No que se refere aos resultados obtidos com Si-FZ, observa-se que foram obtidos parâmetros elétricos similares confirmando que o processo está definindo a eficiência da célula solar.

As Tabelas 3.10 e 3.11 resumem os resultados das células solares fabricadas em Si-Cz e Si-FZ que apresentaram a maior eficiência e os valores

obtidos por simulação com o programa PC-1D [60]. Para ajustar os dados obtidos das simulações com os experimentais, variou-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, a velocidade de recombinação na superfície n^+ , a velocidade de recombinação na superfície posterior com BSF total de boro (S_p) e a resistência em série específica. Foi utilizada uma aproximação dos parâmetros medidos para resistência de folha na face n^+ de $30 \Omega/\square$, profundidade da junção pn de $0,8 \mu\text{m}$, resistência de folha na face p^+ de $30 \Omega/\square$ e x_{BSF} de $0,8 \mu\text{m}$.

Tabela 3.10. Características elétricas das melhores células de Si-Cz, fabricadas com o processo α , com e sem SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação pelas faces n^+ e p^+ .

SiO ₂ cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 8 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $S_p = 7 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $\tau = 11 \mu\text{s}$ $r_s^* = 4,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	587	28,0	0,689	11,2
				Simulado	593	30,8	0,635	11,6
			p^+	Experimental	584	20,5	0,696	8,3
				Simulado	580	18,0	0,699	7,3
Não	$S_f = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $S_p = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $\tau = 9 \mu\text{s}$ $r_s^* = 3,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	586	27,5	0,722	11,6
				Simulado	588	30,0	0,680	12,0
			p^+	Experimental	576	17,5	0,729	7,4
				Simulado	575	17,0	0,720	7,1

O melhor ajuste para os resultados experimentais das células de Si-Cz, observados na Tabela 3.10, com SiO_2 crescido e, os dois modos de iluminação independentes, apresentou S_f e S_p muito próximo de $1 \times 10^6 \text{ cm/s}$, o que revela células solares quase sem passivação. A dificuldade em ajustar a corrente de curto-circuito é explicada pela profundidade da zona morta que aumenta a velocidade de recombinação na superfície e não é identificada pelo programa PC-1D. Para as lâminas de Si-Cz sem SiO_2 , o resultado das velocidades de recombinação corresponderam a células solares não passivadas.

A Figura 3.47 apresenta os gráficos da tensão elétrica em função da densidade de corrente (mA/cm^2) para as células solares mais eficientes fabricadas em substrato Cz e com o processo α com e sem SiO_2 , sendo : (a) com iluminação para face n^+ e (b) com iluminação pela face p^+ . Analisando a Figura 3.47 (a), nota-se que os gráficos para as células com óxido e sem óxido na face n^+ possuem valores próximos. Já a Figura 3.47 (b) revela que para a face p^+ , a célula com óxido apresentou melhores resultados.

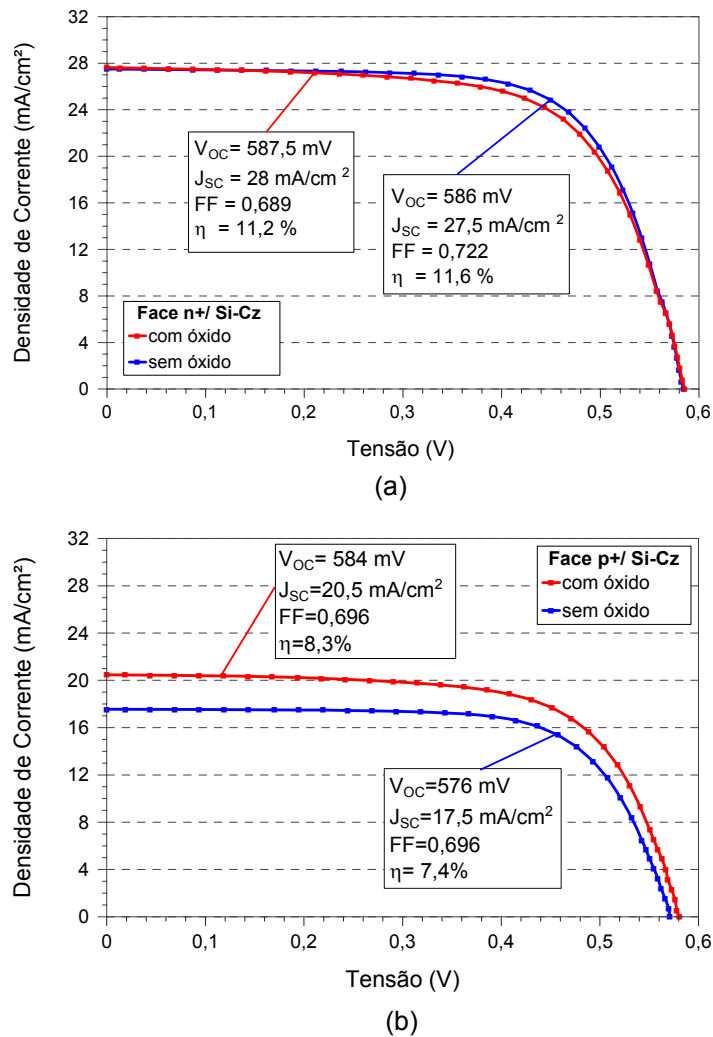


Figura 3.47. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato Cz e com o processo α , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

Tabela 3.11. Características elétricas das melhores células de Si-FZ, fabricadas com o processo α , com e sem SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação pelas faces n^+ e p^+ .

SiO_2 cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 5 \times 10^5$ cm/s $S_p = 4 \times 10^5$ cm/s $\tau = 10 \mu\text{s}$ $r_s^* = 3,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	591	29,0	0,708	12,1
				Simulado	593	30,9	0,699	12,2
			p^+	Experimental	585	20,8	0,718	8,9
				Simulado	580	18,0	0,727	7,6
Não	$S_f = 1 \times 10^7$ cm/s $S_p = 1 \times 10^7$ cm/s $\tau = 14 \mu\text{s}$ $r_s^* = 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	594	28,0	0,717	11,9
				Simulado	594	30,4	0,698	12,5
			p^+	Experimental	580	19,0	0,711	8,0
				Simulado	580	18,0	0,727	7,6

Para as células fabricadas em lâminas de Si-FZ e sem óxido, o tempo de vida dos portadores de minoritários obteve um pequeno aumento quando comparado as células de Si-FZ passivadas. No entanto, o valor de $14 \mu\text{s}$ continua sendo um

tempo de vida muito baixo. A velocidade de recombinação de 1×10^7 cm/s condiz com células solares sem passivação na face n^+ e p^+ .

A Figura 3.48 apresenta a curva J-V das células mais eficientes fabricadas com o processo α , mas com lâminas de Si-FZ, com SiO_2 e sem SiO_2 , onde se observa que os parâmetros elétricos são semelhantes aos obtidos com lâminas de silício Cz.

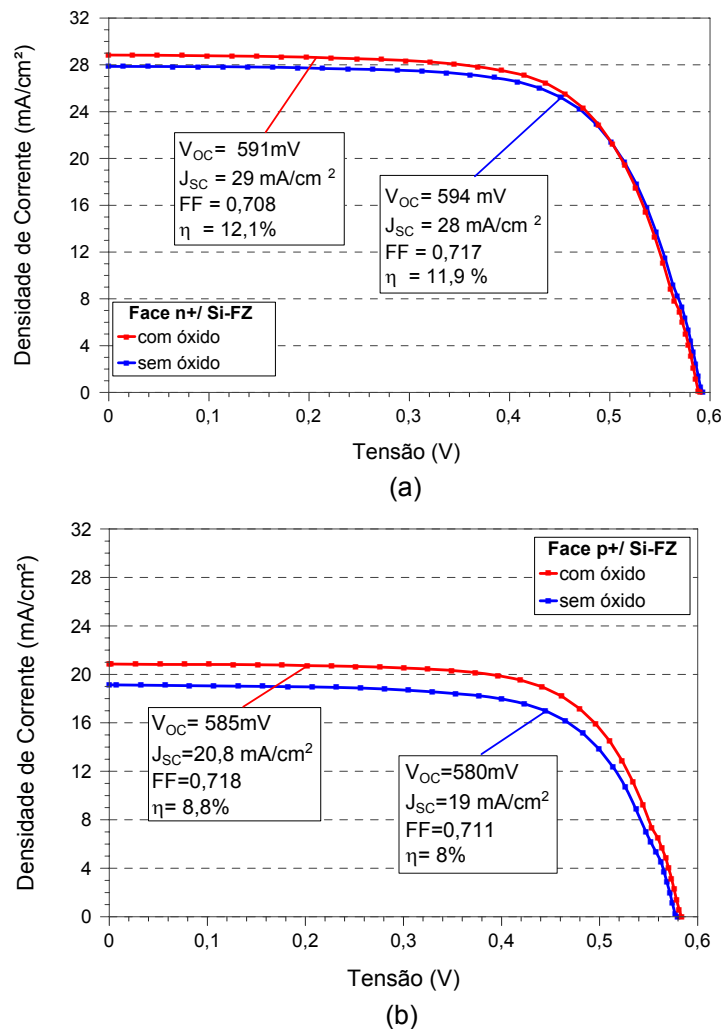


Figura 3.48. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato FZ e com o processo α , com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

Pode-se considerar que a elevada velocidade de recombinação simulada para as células solares bifaciais finas com óxido tanto em Si-Cz quanto em Si-FZ esteja relacionada a ordem das etapas do processo α , mas também a qualidade do óxido passivador. A alta resistência em série efetiva pode ser explicada por

problemas relacionados a metalização por serigrafia como, falha nas trilhas metálicas.

A Figura 3.49 ilustra o mapa da distribuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários realizado pela técnica LBIC para lâminas de silício Cz (a) com óxido e (b) sem óxido. Este mapa forneceu a média para o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários de 442 μm e 393 μm , respectivamente. As lâminas de silício FZ são apresentadas na Figura 3.50 (a) com óxido e (b) sem óxido e a média do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários fornecida foi de 507 μm e 412 μm , respectivamente.

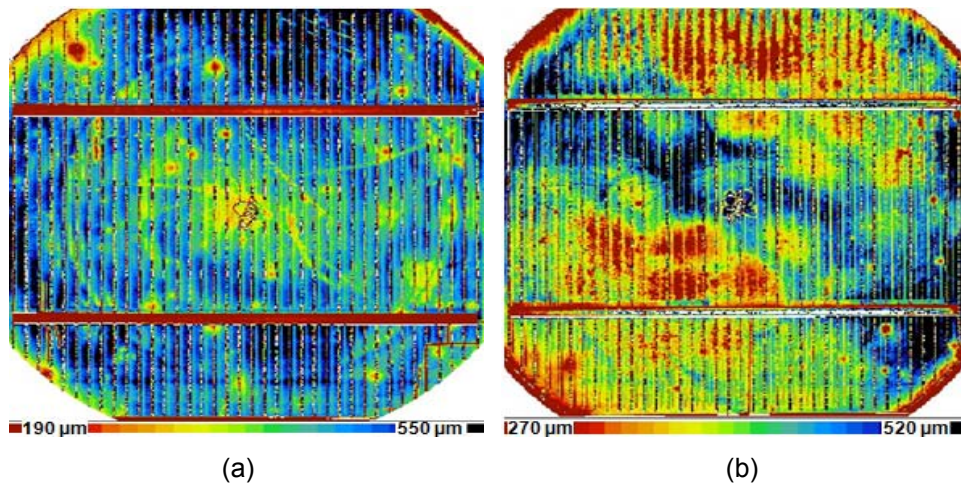


Figura 3.49. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, medidos pela técnica LBIC, das melhores células solares fabricadas com processo α e usando Si-Cz: (a) com SiO_2 (variação de 190 μm a 550 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 270 μm a 520 μm).

O resultado das médias para o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários realizado pela técnica LBIC, mostra um aumento significativo quando se comparam os resultados da Figura 3.49 (a) e (b), com os obtidos para células solares de Cz sem SiO_2 e com SiO_2 crescido da Figura 3.27 (a) e (c). O aumento do comprimento de difusão é resultado da difusão de boro na face p, que faz com que os portadores de carga minoritários sejam repelidos e não recombinem nesta região.

Observando as figuras nota-se pontos vermelhos circulares, que são pontos de recombinação dos portadores de carga minoritários que podem ter sido causados por: falha na trilha metálica durante a serigrafia, aumentando a resistência em série, problemas no campo retrodifusor de boro ou pela degradação do substrato

devido ao processo. As bordas avermelhadas representam regiões de alta recombinação nos sulcos formados ao passar o laser de corte.

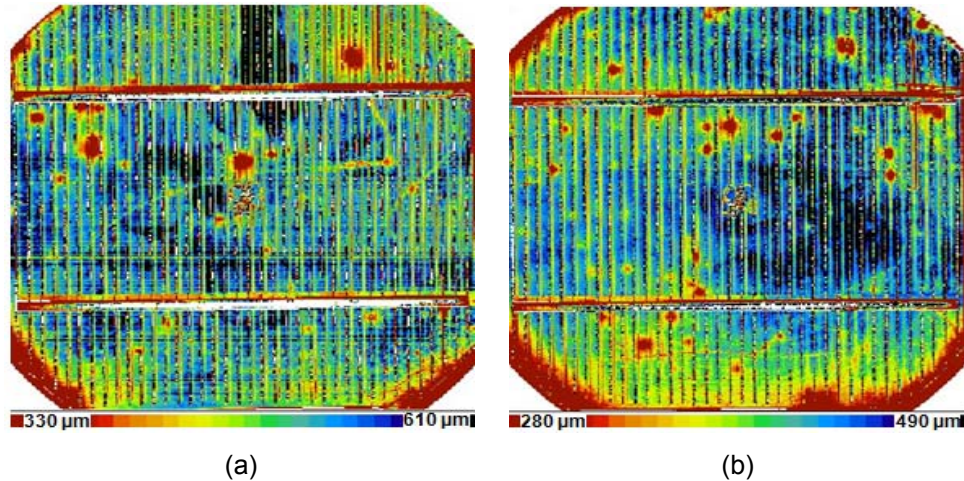


Figura 3.50. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, medidos pela técnica LBIC, das células solares mais eficientes fabricadas com o processo α e lâminas de Si-FZ: (a) com SiO_2 (variação de 330 μm a 610 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 280 μm a 490 μm).

3.3.8.2. Processo β

Este processo diferencia-se do anterior pelo posicionamento da difusão de boro dentro da sequência do processo. Neste, a difusão de boro ocorre antes da difusão de fósforo, para evitar que região n^+ já dopada passasse por dois passos térmicos, a alta temperatura e longo período de tempo, conforme ilustra o esquema do processo na Figura 3.51 [93]. Os parâmetros utilizados foram os mesmos para a difusão de boro. Para a de fósforo, o primeiro processo realizado foi com os mesmos parâmetros do processo básico e o segundo, teve o período de difusão de POCl_3 alterado para 60 min e 10 min de redistribuição, com o objetivo de alcançar uma resistência de folha próxima de 40 Ω/\square e reduzir a espessura da “zona morta”. No primeiro processo testado obteve-se a média dos treze pontos medidos para resistência de folha na região n^+ de 33 Ω/\square e para região p^+ de 30 Ω/\square . Foram usadas lâminas de Si-Cz e Si-FZ e, fabricadas células solares com e sem óxido crescido, respectivamente.

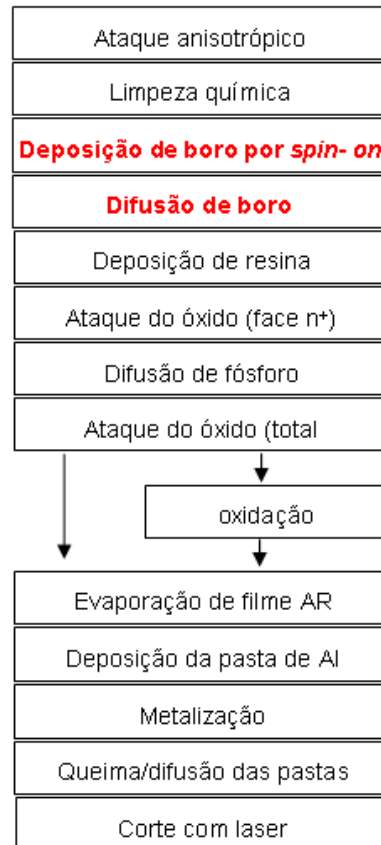


Figura 3.51. Esquema do processo em que a difusão de boro ocorre antes da difusão de fósforo [93].

As Tabelas 3.12 e 3.13 apresentam os parâmetros elétricos obtidos da medição da curva J-V, para as células solares iluminadas pelas faces n^+ e p^+ .

Ao observar a Tabela 3.12, que resume os resultados obtidos com lâminas de silício Cz, pode-se afirmar que: 1) as células solares iluminadas pela face n^+ sem óxido obtiveram parâmetros elétricos maiores que os anteriormente descritos de células desenvolvidas nesta tese; 2) quando se comparam os resultados desta tabela com os da Tabela 3.8, percebe-se que com a modificação da ordem das difusões de fósforo e boro, as células de Si-Cz sem óxido obtiveram um aumento na média de, aproximadamente, 2 % (absoluto) na eficiência, de 9 mV em V_{OC} , de 4 mA/cm^2 para J_{SC} e de 0,02 em FF; 3) a comparação da eficiência com iluminação pela face p^+ revela que para este processo, também houve um aumento de aproximadamente 1 % (absoluto) na η ; 4) para as células com óxido, observou-se um aumento de 1 % absoluto na eficiência, 7 mV na tensão de circuito aberto e 2,4 mA/cm^2 na J_{SC} , quando comparado aos valores da Tabela 3.8; 5) percebe-se que os

parâmetros elétricos para iluminação pela região p^+ , com e sem óxido, apresentaram valores próximos.

Tabela 3.12. Parâmetros elétricos das células solares mais eficientes obtidas com o processo β , para lâminas de silício Cz, com e sem óxido crescido a 800 °C, quando iluminadas pela face n^+ e p^+ . A resistência de folha da região n^+ foi de 33 Ω/\square .

Iluminação pela face n^+								
SiO ₂ cresc.	Subst.	Nº de células	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{Máx}$ (%)
Sim	Cz	03	850 °C	577 ± 13	29,4 ± 0,6	0,70 ± 0,01	11,9 ± 0,3	12,1
Não	Cz	03	840 °C	595 ± 2	31 ± 1	0,73 ± 0,01	13 ± 1	13,7
Iluminação pela face p^+ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	Cz	03	850 °C	585 ± 5	21,5 ± 1,3	0,72 ± 0,04	9,0 ± 0,1	9,1
Não	Cz	03	840 °C	587 ± 1	19,7 ± 0,9	0,74 ± 0,01	8,6 ± 0,5	8,9

Tabela 3.13. Parâmetros elétricos das células solares mais eficientes obtidas com o processo β , para lâminas de silício FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C, quando iluminadas pela face n^+ e p^+ . A resistência de folha da região n^+ foi de 33 Ω/\square .

Iluminação pela face n^+								
SiO ₂ cresc.	Subst.	Nº de células	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{Máx}$ (%)
Sim	FZ	03	850 °C	601 ± 1	32,2 ± 0,1	0,72 ± 0,01	14,0 ± 0,1	14,1
Não	FZ	03	840 °C	595 ± 3	30,7 ± 0,7	0,72 ± 0,01	13,3 ± 0,3	13,5
Iluminação pela face p^+ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	FZ	03	850 °C	593 ± 1	23,1 ± 0,3	0,73 ± 0,01	10,0 ± 0,1	10,2
Não	FZ	03	840 °C	588 ± 1	19,9 ± 1,0	0,74 ± 0,01	8,7 ± 0,6	9,1

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.13, relativos a células solares sem óxido de silício processadas com Si-FZ, observa-se que para ambas as faces, os parâmetros elétricos são muito próximos aos obtidos com lâminas tipo Cz (resumidos na Tabela 3.12), demonstrando que para lâminas de espessura reduzida, substratos com menor tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial podem apresentar resultados semelhantes aos de substrato com maior tempo de vida, conforme verificado no subcapítulo 3.3.7.

As Tabelas 3.14 e 3.15 resumem os resultados das melhores células fabricadas com o processo β , para Si-Cz e Si-FZ, respectivamente e os valores obtidos por simulação com o programa PC-1D [60]. Para ajustar os dados obtidos das simulações com os experimentais, variou-se o τ , a S_f , a S_p e a r_s^* . Também, foi utilizada uma aproximação dos parâmetros medidos para resistência de folha na face n^+ de 33 Ω/\square , ou seja, profundidade da junção pn de 0,56 μm , resistência de folha na face p^+ de 30 Ω/\square e x_{BSF} de aproximadamente 1 μm [94]. Considerou-se que

a profundidade da região p^+ seja maior para o processo β , devido ao segundo passo de difusão que as lâminas passaram, após ser realizada a difusão de boro. Os resultados da simulação realizada para os dados da Tabela 3.14 mostram que para células com óxido, a S_f e S_p , demonstram que foram pouco passivadas. Já o valor da resistência em série, quando comparado ao da Tabela 3.9, apresenta uma redução de $0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para as células sem óxido, os valores da velocidade de recombinação, tanto na face n^+ quanto na face p^+ , são condizentes aos de células sem passivação. A resistência série obteve uma diminuição de $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabela 3.14. Características elétricas das melhores células fabricadas com o processo β e usando Si-Cz, com e sem SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação nas faces n^+ e p^+ .

SiO ₂ cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 7 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $S_p = 7 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $\tau = 10 \mu\text{s}$ $r_s^* = 3,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	587	29,8	0,693	12,1
				Simulado	593	31,5	0,664	12,4
			p^+	Experimental	582	22,4	0,687	9,0
				Simulado	578	17,6	0,727	7,4
Não	$S_f = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $S_p = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $\tau = 20 \mu\text{s}$ $r_s^* = 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	597	31,2	0,736	13,7
				Simulado	597	31,5	0,733	13,8
			p^+	Experimental	588	20,3	0,748	8,9
				Simulado	585	19,2	0,765	8,6

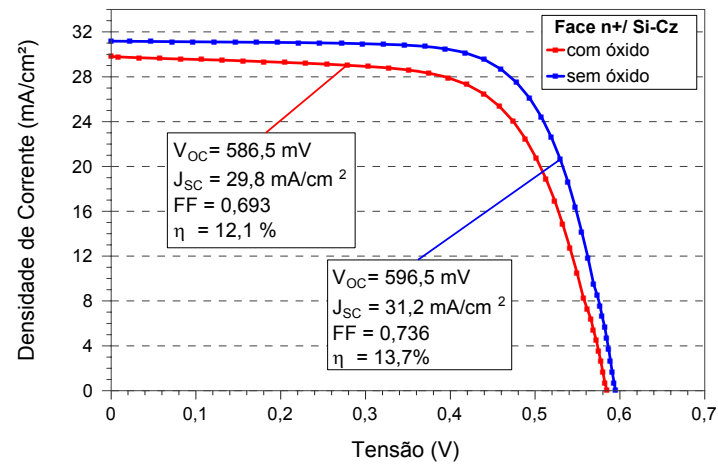
Tabela 3.15. Características elétricas das melhores células fabricadas com o processo β e usando de Si-FZ, com e sem SiO_2 crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série para iluminação nas faces n^+ e p^+ .

SiO ₂ cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 1,5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $S_p = 3 \times 10^4 \text{ cm/s}$ $\tau = 12 \mu\text{s}$ $r_s^* = 2,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	601	32,1	0,732	14,1
				Simulado	601	32,8	0,720	14,2
			p^+	Experimental	595	23,3	0,733	10,2
				Simulado	592	23	0,741	10,1
Não	$S_f = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $S_p = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $\tau = 22 \mu\text{s}$ $r_s^* = 2,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	597	31,2	0,727	13,5
				Simulado	598	31,5	0,721	13,6
			p^+	Experimental	589	20,6	0,752	9,1
				Simulado	586	19,5	0,752	8,6

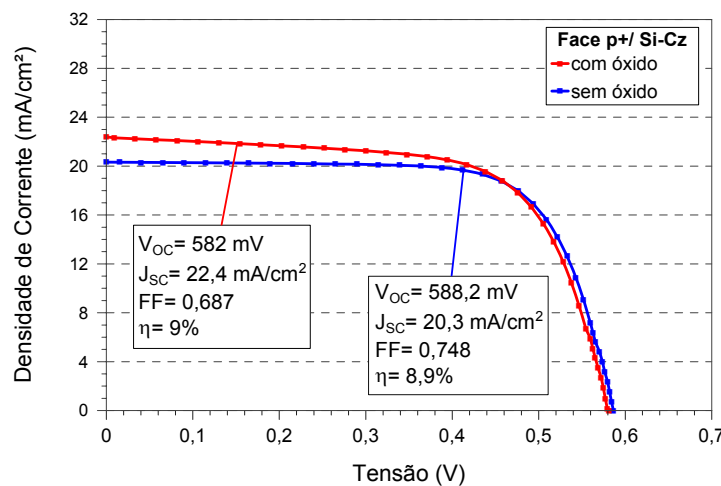
A Tabela 3.15 mostra que para as células solares com óxido, o valor da S_p foi compatível com os de células passivadas. Já o valor para S_f ficou próximo ao estipulado para uma célula solar com pouca passivação. Também se percebe que a resistência simulada, para lâminas com óxido, reduziu em comparação a da Tabela 3.11, em aproximadamente $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e o tempo de vida aumentou em $2 \mu\text{s}$. Já as lâminas sem óxido, apresentaram S_f e S_p compatíveis aos valores estipulados e,

também apresentaram redução no valor da resistência em série de $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e um acréscimo expressivo de $8 \mu\text{s}$ no tempo de vida dos portadores de carga minoritários, quando comparado ao da Tabela 3.11. As simulações mostram que os altos valores para a velocidade de recombinação se repetiram para esse processo.

As características J-V das melhores células solares produzidas com o processo β e com emissor n^+ com $R_{\square} = 33 \Omega/\square$, em substrato de Si-Cz, com e sem SiO_2 , são ilustradas na Figura 3.52, sendo: (a) quando iluminada pela face n^+ e (b) pela face p^+ .



(a)



(b)

Figura 3.52. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas com o processo β em substrato de silício Cz, com emissor n^+ de $33 \Omega/\square$, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

Observando a Figura 3.52 (a) nota-se que quando iluminada pela face n^+ , a célula sem óxido obteve melhor resultado, porém isso não ocorreu quando iluminada pela face p^+ , ilustrada na Figura 3.52 (b).

A Figura 3.53 apresenta as curvas J-V das células solares mais eficientes produzidas no processo β , em substrato de Si-FZ, com e sem SiO_2 , sendo: (a) quando iluminada pela face n^+ e (b) quando iluminada pela face p^+ . Nota-se na Figura 3.53 (a) que para esse substrato, os parâmetros elétricos medidos para a célula solar com e sem óxido foram próximos. Já a Figura 3.53 (b) revela que quando iluminada pela face p^+ a célula solar com óxido apresentou maior resultado para os parâmetros elétricos.

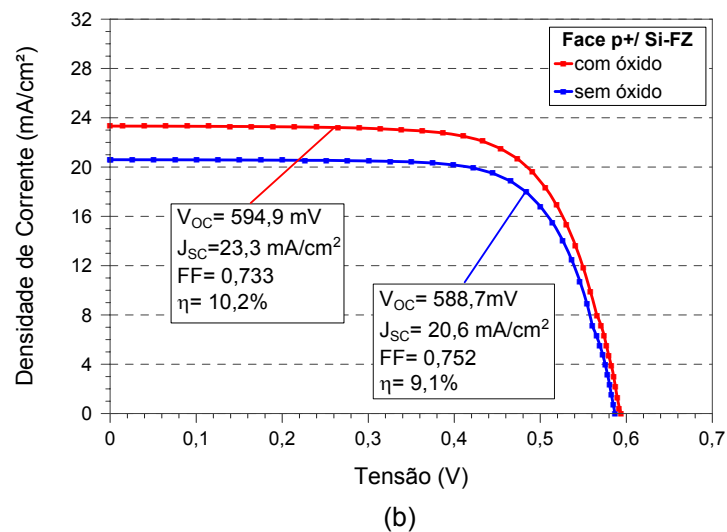
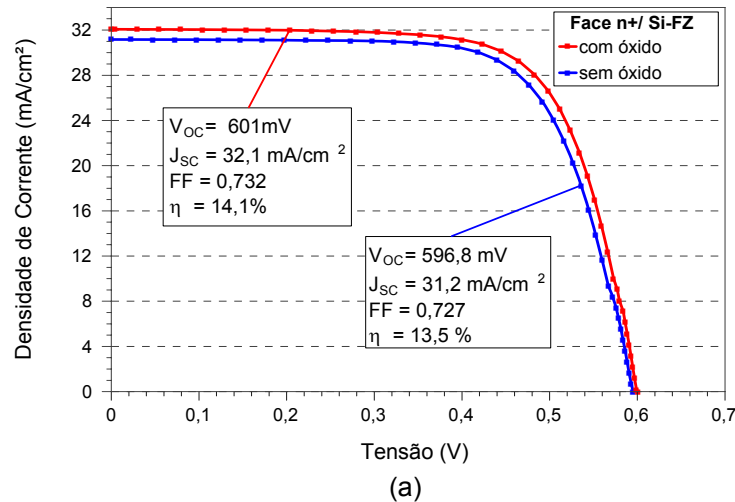


Figura 3.53. Curva J-V das melhores células solares bifaciais finas fabricadas em substrato FZ com o processo β , com emissor n^+ de $33 \Omega/\square$, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

Com a análise dos resultados das Tabelas 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15, conclui-se que a ordem da difusão de boro interfere nas características elétricas das células solares bifaciais finas.

A análise feita pela técnica LBIC, em quatro comprimentos de onda para as células de silício Cz, da Tabela 3.14, é ilustrada na Figura 3.54, onde: (a) é a medida para a célula solar com óxido e (b) sem óxido. As médias do comprimento de difusão dos portadores minoritários medidas para estas células solares foram de 501 μm e 462 μm , respectivamente. As medidas realizadas pela técnica LBIC para as melhores células solares em Si-FZ da Tabela 3.15 é apresentada na Figura 3.55, onde: (a) é a medida para célula solar com óxido e (b) sem óxido. Estas medidas obtiveram média de distribuição dos portadores minoritários de 556 μm e 490 μm , respectivamente.

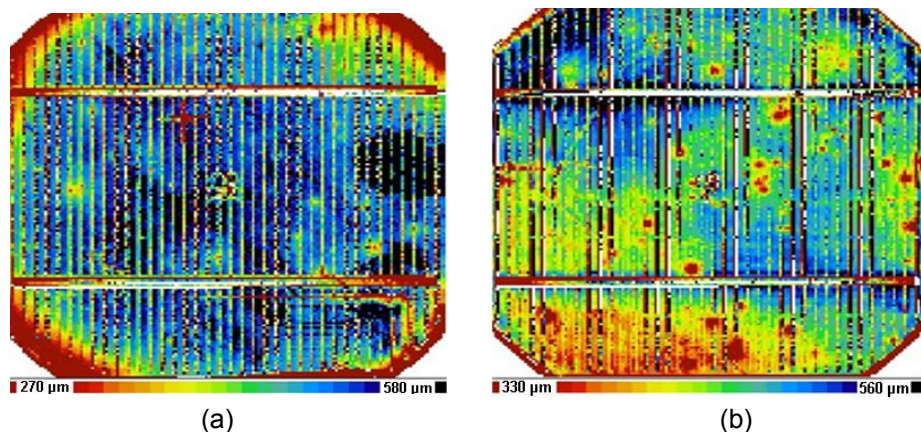


Figura 3.54. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários, obtidos pela técnica LBIC, das células solares fabricadas pelo processo β e usando Si-Cz (parâmetros elétricos das células estão na Tabela 3.14: (a) com SiO_2 (variação de 270 μm a 580 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 330 μm a 560 μm).

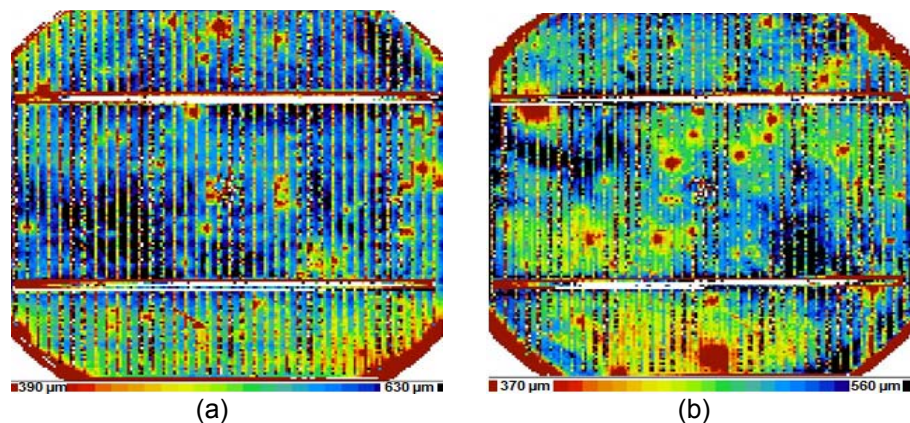


Figura 3.55. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares fabricadas com o processo β em Si-FZ (parâmetros elétricos das células estão na Tabela 3.15: (a) com SiO_2 (variação de 390 μm a 630 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 370 μm a 560 μm).

O resultado das médias para o comprimento de difusão realizado pela técnica LBIC revela que a inversão do processo de difusão do boro proporcionou um aumento significativo neste parâmetro na ordem de 59 μm para a célula solar de Si-Cz com óxido, de 69 μm sem óxido e, de 49 μm para a célula solar de Si-FZ com óxido, de 78 μm para a sem óxido, quando comparadas ao resultado das Figuras 3.49 e 3.50, respectivamente. Também, mostra que as médias do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das Figuras 3.54 e 3.55 ficaram próximas para células solares de Si-Cz e Si-FZ com óxido e sem óxido. Observa-se que os pontos e as bordas vermelhas também aparecem nas células solares produzidas com o processo β .

Com o objetivo de reduzir a espessura da zona morta na face n^+ , modificou-se a difusão de fósforo reduzindo o tempo de redistribuição de 60 min para 10 min. Desta maneira, o processo de difusão ficou distribuído em 60 minutos com passagem de POCl_3 no forno e 10 min de redistribuição. Com esta difusão, os resultados obtidos para face n^+ foram da ordem de 10^{20} cm^{-3} para concentração em superfície, de 0,41 μm para x_j e de 43 Ω/\square para R_{\square} .

Para a face p^+ foi medida a concentração de superfície de $3,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, R_{\square} de 30 Ω/\square e profundidade da região p^+ de 1 μm . A comparação do perfil de átomos de fósforo medida neste processo (cor azul), com o perfil medido no processo α (cor preta) pode ser visualizada na Figura 3.56.

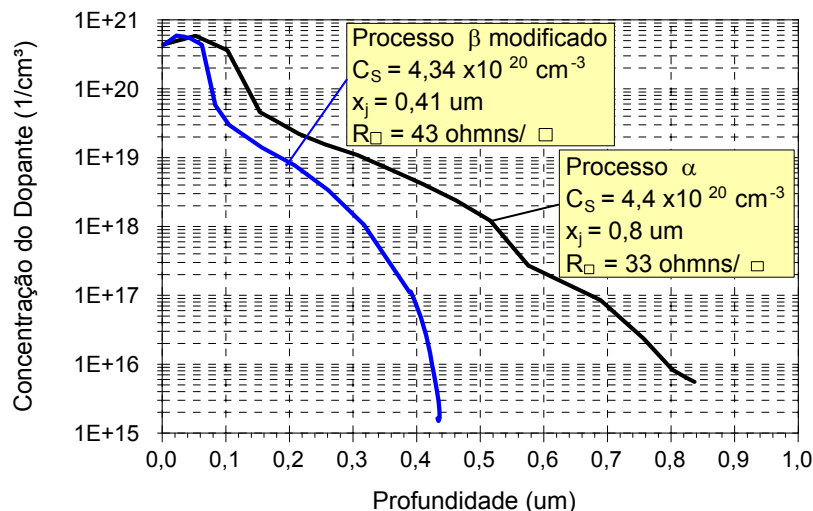


Figura 3.56. Perfis de concentração de fósforo do processo β com emissor n^+ de 43 Ω/\square e do processo α com emissor n^+ de 33 Ω/\square .

Comparando os gráficos da Figura 3.56, nota-se que com a mudança na ordem de difusão do boro e a redução do tempo de redistribuição de fósforo houve diminuição da “zona morta” e, conseqüentemente a redução da taxa de recombinação dos portadores de carga minoritários, nesta região.

A Figura 3.57, que apresenta a profundidade da região p^+ , mostra que o valor medido aumentou em $0,2 \mu\text{m}$ quando comparado ao da Figura 3.46 relativa ao processo α .

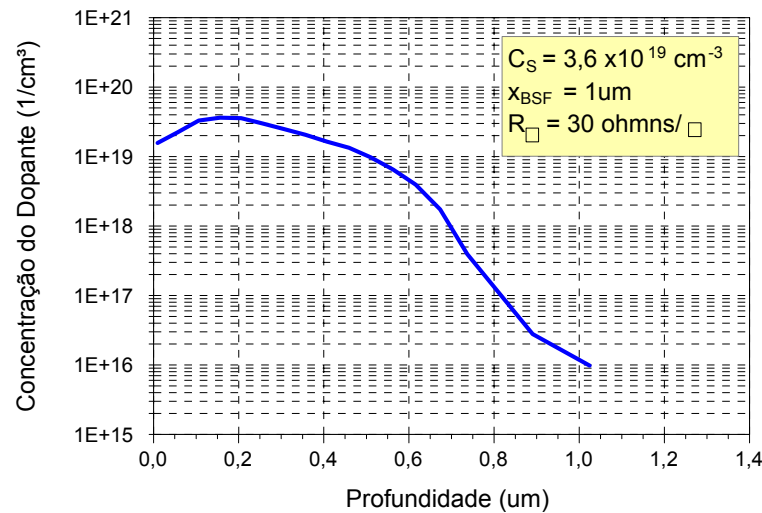


Figura 3.57. Perfil de átomos de boro relativo ao processo β .

As Tabelas 3.16 e 3.17 apresentam as características elétricas das células solares fabricadas com o processo β “modificado” (com menor tempo de redistribuição de fósforo), em substratos Cz e FZ, respectivamente. Foram fabricadas células solares com e sem óxido de silício de 10 nm de espessura.

Tabela 3.16. Parâmetros elétricos de células solares obtidas com o processo β “modificado”, para lâminas de Si-Cz, com e sem óxido crescido a 800°C e resistência de folha da região n^+ de $43 \Omega/\square$.

Iluminação pela face n^+								
SiO ₂ cresc.	Subst.	Nº de células	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)	$\eta_{\text{Máx}}$ (%)
Sim	Cz	03	850°C	592 ± 12	31 ± 2	0,67 ± 0,02	12 ± 1	13,4
Não	Cz	04	840°C	591 ± 17	31,6 ± 1,0	0,71 ± 0,01	13,4 ± 1,0	14,0
Iluminação pela face p^+ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	Cz	03	850°C	582 ± 13	22 ± 2	0,67 ± 0,1	8,4 ± 1,5	10
Não	Cz	04	840°C	582 ± 18	20,6 ± 2,6	0,73 ± 0,01	8,8 ± 1,5	9,7

Analisando os resultados da Tabela 3.16 e comparando com os da Tabela 3.12, chega-se a conclusão que: 1) as lâminas de Si-Cz com óxido iluminadas pela

face n^+ apresentaram um aumento na média dos parâmetros elétricos de, aproximadamente, 15 mV para V_{OC} , 1,6 mA/cm² para J_{SC} , porém, a média da eficiência ficou próxima; 2) por outro lado, foram as células sem óxido que apresentaram os maiores valores de J_{SC} , FF e η para este processo, com uma diferença de, aproximadamente 1,4 % na eficiência; 3) quando as células foram iluminadas pela face p^+ , apresentaram médias semelhantes para as com óxido e sem óxido, quando comparadas as da Tabela 3.12.

Ao observar a Tabela 3.17, que resume os resultados de células solares fabricadas em lâminas de silício FZ, pode-se concluir que: 1) as células solares iluminadas pela face n^+ , com óxido, apresentaram um aumento na média de, aproximadamente, 0,4 % absolutos na eficiência, 3 mV na V_{OC} e 1 mA/cm² na J_{SC} , quando comparadas as da Tabela 3.13; 2) as células sem óxido apresentaram um aumento de, aproximadamente, 1 % absoluto na eficiência, 6 mV na V_{OC} e 1 mA/cm² na J_{SC} ; 3) os valores dos parâmetros elétricos para iluminação pela face p^+ ficaram muito próximos para as células com e sem SiO₂.

Tabela 3.17. Parâmetros elétricos de células solares obtidas com o processo β “modificado”, para lâminas de Si-FZ, com e sem óxido crescido a 800 °C e resistência de folha da região n^+ de 43 Ω/\square .

Iluminação pela face n^+								
SiO ₂ cresc.	Subst.	Nº de células	T _{Queima} (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{Máx}$ (%)
Sim	FZ	03	850°C	604 ± 1	33,2 ± 0,2	0,72 ± 0,01	14,5 ± 0,1	14,5
Não	FZ	03	840°C	601 ± 1	32,2 ± 0,1	0,72 ± 0,01	14,0 ± 0,1	14,1
Iluminação pela face p^+ , com região de BSF de boro e Al								
Sim	FZ	03	850°C	595 ± 1	23,7 ± 0,3	0,73 ± 0,01	10,4 ± 0,2	10,4
Não	FZ	03	840°C	592 ± 1	22,2 ± 0,2	0,73 ± 0,01	9,7 ± 0,1	9,5

O aumento da J_{SC} , tanto para as células solares de Si-Cz quanto para as de Si-FZ deve-se a redução da “zona morta” e da menor profundidade do emissor n^+ .

As Tabelas 3.18 e 3.19 resumem os resultados das células solares mais eficientes fabricadas com o processo β “modificado”, para células solares em Si-Cz e Si-FZ e, os valores obtidos por simulação com o programa PC-1D [60].

Os ajustes da simulação foram feitos variando o τ , a S_f , a S_p e a resistência em série específica. Foi fixada a resistência de folha na face n^+ de 43 Ω/\square ,

profundidade da junção pn de 0,41 μm , resistência de folha na face p^+ de 30 Ω/\square e x_{BSF} de 1 μm .

Tabela 3.18. Características elétricas das melhores células solares bifaciais fabricadas com o processo β “modificado” e usando Si-Cz, com e sem SiO_2 crescido, região n^+ com R_{\square} de 43 Ω/\square e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D.

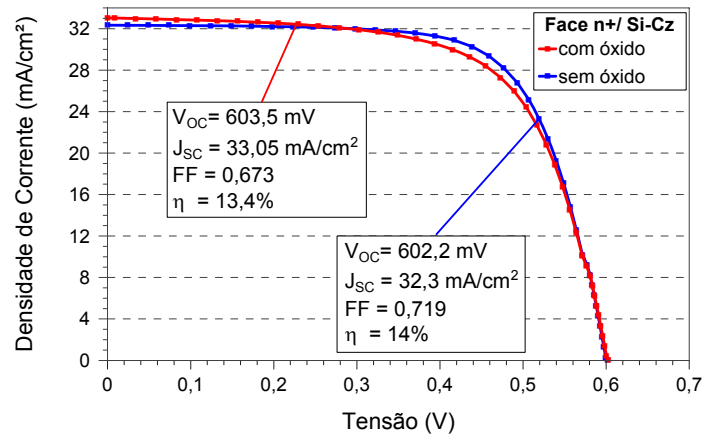
SiO_2 cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 3 \times 10^5 \text{ cm/s}$ $S_p = 4 \times 10^4 \text{ cm/s}$ $\tau = 17 \mu\text{s}$ $r_s^* = 3,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	603	33,05	0,673	13,4
				Simulado	603	33,4	0,658	13,5
			p^+	Experimental	595	23,7	0,706	10,0
				Simulado	595	24	0,707	10,1
Não	$S_f = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $S_p = 1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ $\tau = 60 \mu\text{s}$ $r_s^* = 2,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Cz	n^+	Experimental	602	32,3	0,719	14,0
				Simulado	601	32,6	0,714	14,0
			p^+	Experimental	594	22,2	0,739	9,7
				Simulado	590	21	0,750	9,3

As simulações realizadas para os dados experimentais da Tabela 3.18 mostram que para as células de Si-Cz com óxido os valores para as velocidades de recombinação, S_f e S_p são compatíveis com células pouco passivadas.

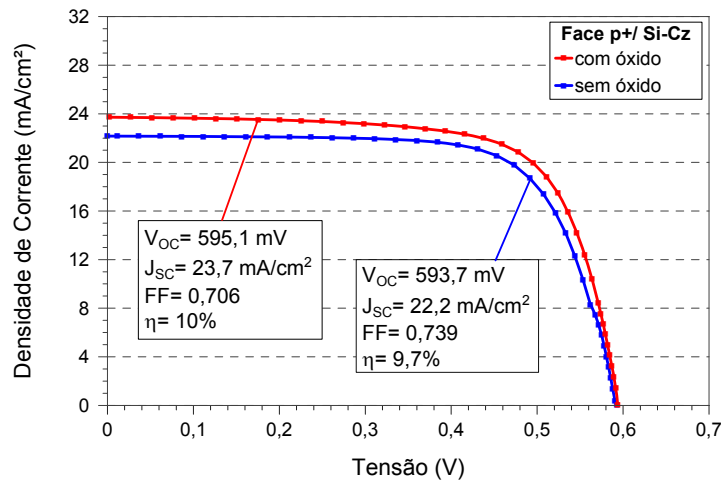
A velocidade de recombinação menor na face posterior pode ser devido ao BSF de boro, visto que a redução não ocorreu na face n^+ . O tempo de vida calculado apresenta um aumento de 7 μs para células com óxido e 40 μs para células sem óxido. A resistência em série específica apresenta uma diminuição de 0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para lâminas com óxido e um aumento de 0,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para as células sem óxido em relação ao processo β , porém menor resistência em série que das células da Tabela 3.14.

As características J-V para as melhores células solares bifaciais finas fabricadas com o processo β “modificado” e usando substrato de Si-Cz, com e sem SiO_2 , são apresentadas na Figura 3.58, sendo : (a) com iluminação pela face n^+ e (b) com iluminação pela face p^+ .

Observando a Figura 3.58 (a) verifica-se que os gráficos das células solares com e sem óxido são próximos. Já a Figura 3.58 (b) mostra, que com iluminação pela face p^+ , os maiores parâmetros elétricos foram para células solares com óxido.



(a)



(b)

Figura 3.58. Curva J-V da melhor célula solar bifacial fina fabricada com o processo β modificado (com região n^+ de $R_{\square} = 43 \Omega/\square$) em substrato Cz, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

A Tabela 3.19 mostra valores elevados da J_{SC} quando comparados com a Tabela 3.15 e como foi mencionado, este aumento deve-se a diminuição da espessura da “zona morta” e a menor profundidade da junção pn.

Observa-se que o tempo de vida para as células com óxido aumentou $7 \mu\text{s}$ e a resistência em série permaneceu a mesma em comparação ao mesmo processo porém, com a resistência de folha na face n^+ de $33 \Omega/\square$. Já a simulação feita para as células sem óxido revela que o tempo de vida aumentou $33 \mu\text{s}$ e a resistência em série diminuiu $0,4 \Omega.\text{cm}^2$ em relação aos dados da Tabela 3.15.

Tabela 3.19. Características elétricas das melhores células solares bifaciais fabricadas com o processo β “modificado” e usando lâminas de silício FZ, com e sem SiO_2 crescido, região n^+ com R_{\square} de $43 \Omega/\square$ e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D.

SiO_2 cresc.	Parâmetros ajustados por simulação	Subst.	Ilum.	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Sim	$S_f = 1,5 \times 10^5$ cm/s $S_p = 1 \times 10^5$ cm/s $\tau = 19 \mu\text{s}$ $r_s^* = 2,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	605	32,9	0,729	14,5
				Simulado	605	33,6	0,717	14,6
			p^+	Experimental	596	23,6	0,740	10,4
				Simulado	595	22,6	0,750	10,1
Não	$S_f = 1 \times 10^7$ cm/s, $S_p = 1 \times 10^7$ cm/s $\tau = 55 \mu\text{s}$ $r_s^* = 1,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$	FZ	n^+	Experimental	600	32,3	0,726	14,1
				Simulado	600	32,6	0,740	14,5
			p^+	Experimental	590	22	0,734	9,5
				Simulado	590	21	0,766	9,5

A elevada velocidade de recombinação simulada para as melhores células solares com óxido, mostram que a passivação com SiO_2 não foi eficaz neste processo.

Quando se comparam as Tabelas 3.18 e 3.19, nota-se que os resultados experimentais para as células sem óxido de Si-Cz e Si-FZ são próximos, o que também se nota para os parâmetros da simulação, com exceção da resistência em série que é maior para o substrato de Si-Cz. Desta forma, pode-se dizer que com os processos desenvolvidos e para lâminas de espessura da ordem de $150 \mu\text{m}$, não há vantagem em usar substratos com maior tempo de vida inicial.

A Figura 3.59 mostra as curvas J-V das células solares bifaciais finas mais eficientes fabricadas em Si-FZ com o processo β “modificado”, com e sem SiO_2 , para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

Analisando a Figura 3.59 (a) pode-se dizer que os gráficos apresentados são similares aos da Figura 3.58 (a) e, que para ambos os resultados as células solares com e sem óxido são próximos.

A Figura 3.59 (b) mostra que quando iluminadas pela face p^+ , as células com óxido, apresentaram melhores resultados para os parâmetros elétricos.

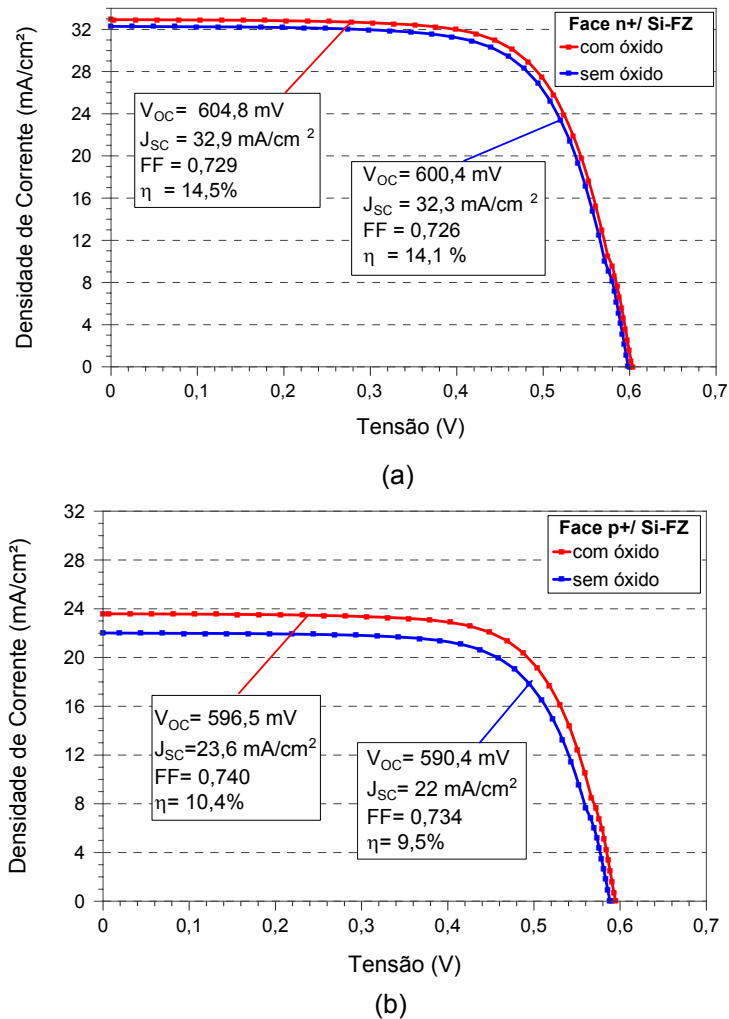


Figura 3.59. Curva J-V das células solares bifaciais finas mais eficientes fabricadas com o processo β “modificado” (com região n^+ $R_{\square} = 43 \Omega/\square$) e lâminas de silício FZ, com SiO_2 e sem SiO_2 para: (a) iluminação pela face n^+ e (b) iluminação pela face p^+ .

As medidas realizadas pela técnica LBIC para o processo β “modificado”, apresentaram resultados das médias para o comprimento de difusão para células solares bifaciais finas de Si-Cz na ordem de 556 μm com óxido e de 507 μm sem óxido. A análise da célula solar de Si-Cz sem SiO_2 , revela que a distância que o portador de carga minoritário percorre até se recombinar é de, aproximadamente, 3,4 vezes maior que a espessura da lâmina, de 150 μm , o que corresponde a um tempo de vida de 87 μs . A Figura 3.60 faz uma comparação entre os mapas de comprimento de difusão medidos para as células de Si-Cz fabricadas com o processo β “modificado” (com resistência de folha de 43 Ω/\square na região n^+), com e sem SiO_2 , com os mapas da Figura 3.27. Desta forma, na Figura 3.60 (a) é apresentado o mapa de distribuição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários da célula solar de Si-Cz com óxido e a (b) sem óxido, do processo

β “modificado” e na Figura 3.60 (c) mostra-se o mapa de distribuição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários da célula solar de Si-Cz com óxido crescido e a (d) sem óxido, do processo básico durante análise de passivação.

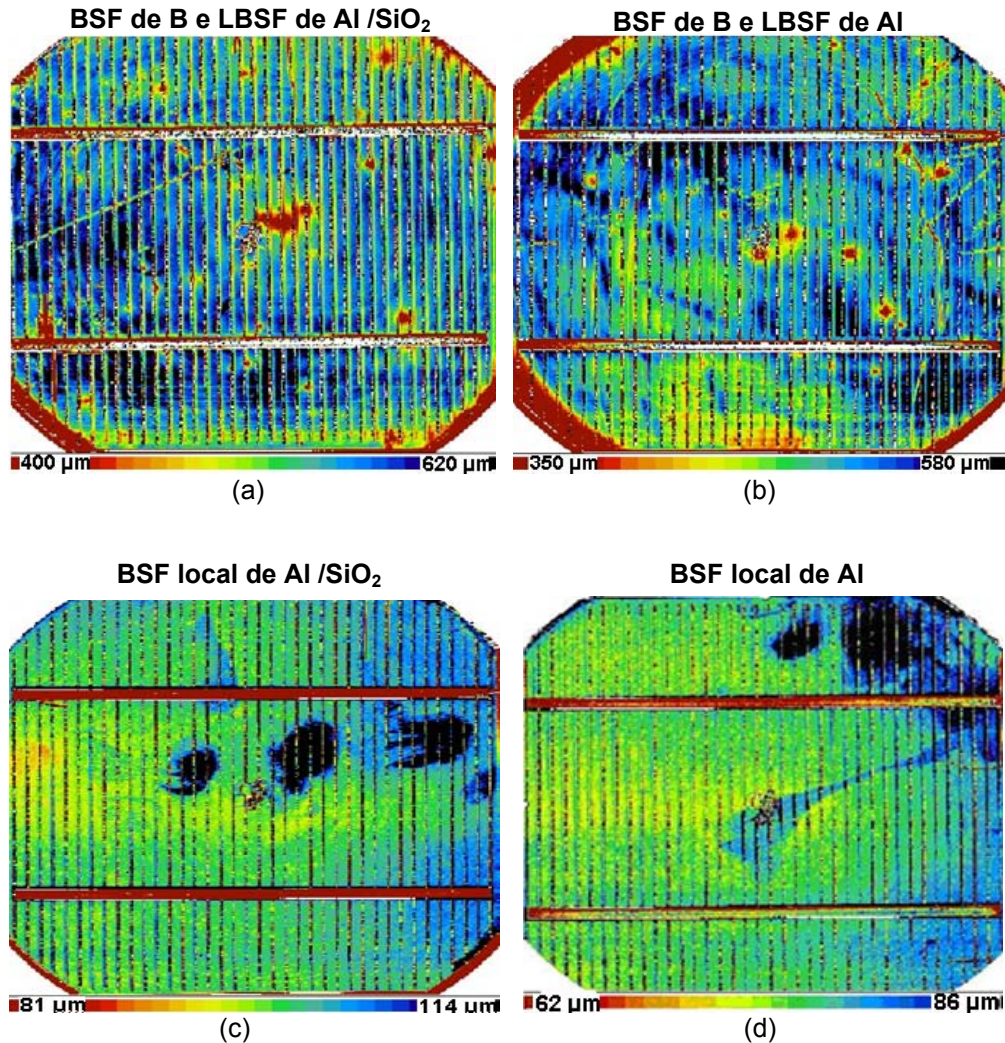


Figura 3.60. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares em Si-Cz: (a) com óxido (variação de 400 μm a 620 μm) e (b) sem óxido (variação de 350 μm a 580 μm) do processo β “modificado” e, (c) com óxido em ambas as faces (variação de 81 μm a 114 μm) e (d) sem SiO₂ (variação de 62 μm a 86 μm) do processo básico (sem difusão de boro).

A comparação dos mapas mostra o aumento no comprimento de difusão proporcionado pela formação na face p^+ do BSF total de boro e BSF local de Al nas células (a) com óxido e (b) sem óxido da Figura 3.60, em relação as células (c) com óxido e (d) sem óxido com apenas BSF de Al. A análise da média do comprimento de difusão das lâminas (a) e (c) com óxido mostra uma diferença de 454 μm e, para as lâminas sem óxido (b) e (d) de 434 μm . Com estes dados pode-se afirmar que o

BSF de boro e Al é mais eficiente que apenas o BSF local de Al para se obter células solares bifaciais finas com maior eficiência em ambas as faces.

As medidas para as células de Si-FZ com óxido podem ser observadas na Figura 3.61 (a) e a sem óxido na Figura 3.61 (b). Para as células de Si-FZ, as médias do comprimento de difusão foram de 582 μm para dispositivos com óxido e de 490 μm para os sem óxido. Comparando os valores médios medidos para as células de Si-Fz com os da Figura 3.55, verifica-se que houve um aumento de 26 μm para células com óxido. As sem óxido não apresentaram diferença no valor.

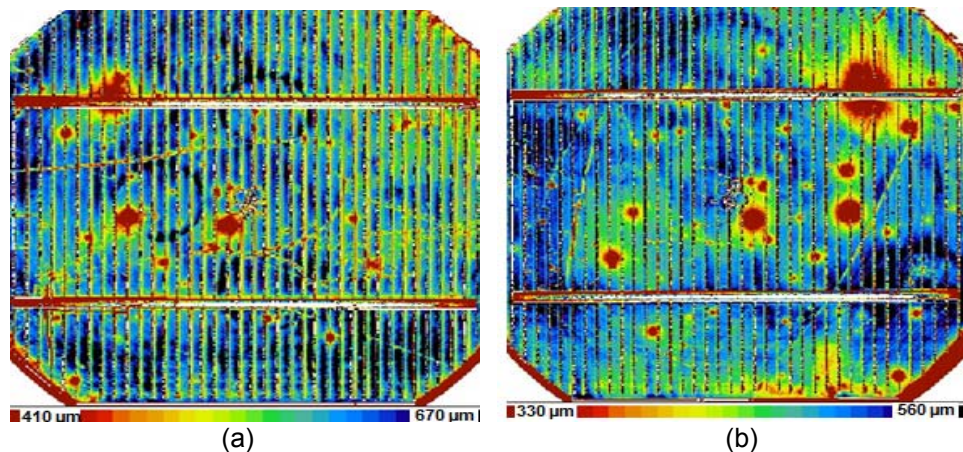


Figura 3.61. Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários das melhores células solares fabricadas com o processo β “modificado” (região n^+ com R_{\square} de 43 Ω/\square) e com Si-FZ (a) com SiO_2 (variação de 410 μm a 670 μm), (b) sem SiO_2 (variação de 330 μm a 560 μm).

Comparando os resultados dos parâmetros elétricos para células solares bifaciais finas, fabricadas durante este trabalho, em substrato de Si-Cz e Si-FZ, pode-se afirmar que o processo β com emissor n^+ de $R_{\square} = 43 \Omega/\square$ foi o que produziu as células solares com maior eficiência, também, observa-se que a elevada velocidade de recombinação na superfície simulada para ambos os substratos, possivelmente, é causada pela ineficácia do SiO_2 como óxido passivador. A proximidade dos resultados também leva a conclusão de que, para os processos desenvolvidos, ao reduzir a espessura, células solares com substrato de pior qualidade, ou seja, menor tempo de vida dos portadores de carga minoritários, pode alcançar características elétricas semelhantes aos de células solares de melhor qualidade.

Com a finalidade de observar o BSF de Al formado durante o processo β “modificado”, que resultou no maior valor da eficiência para células solares bifaciais finas de Si-Cz tipo p, foi realizada a micrografia por microscópio eletrônico de varredura. A Figura 3.62 mostra a micrografia obtida por MEV para amostra do processo β “modificado”: (a) seção transversal (1000x), (b) a largura da trilha (500x), (c) seção transversal com altura da trilha formada pela pasta Al e profundidade do BSF local (2000x) e (d) o EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-x) da região do BSF local.

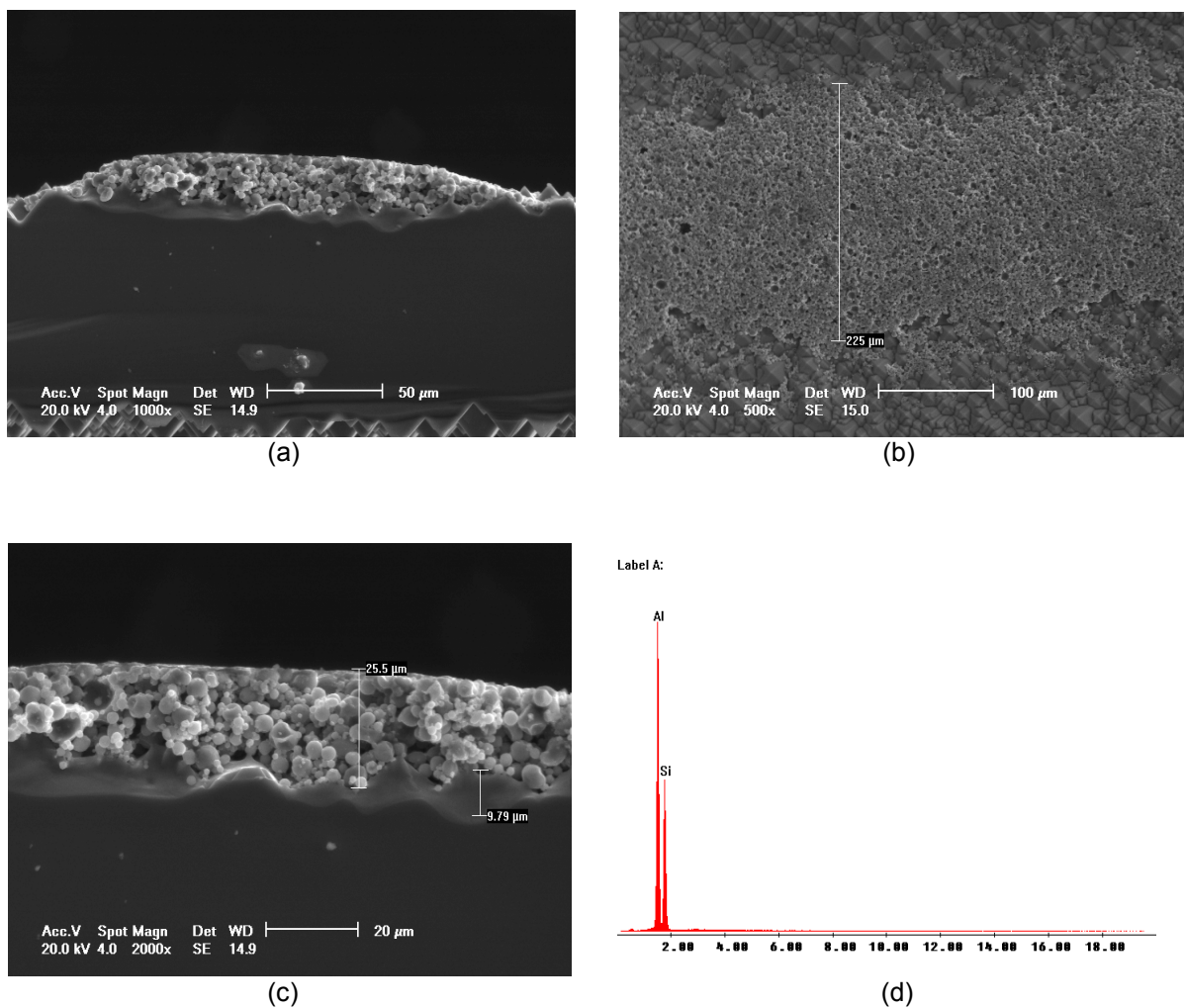


Figura 3.62. Imagem obtida por MEV para amostra do processo β modificado: (a) seção transversal (1000x), (b) a largura da trilha (500x), (c) seção transversal com altura da trilha formada pela pasta Al e profundidade do BSF local (2000x) e (d) o EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-x) da região do BSF local.

A Figura 3.62 (b) mostra a largura da trilha de aproximadamente 225 μm produzida pela pasta de Al depositada por serigrafia. Comparando esta medida com

a Figura 3.17, que mostra a largura da trilha da máscara utilizada para a formação do BSF verifica-se um aumento de 125 μm .

A Figura 3.62 (c) mostra a altura da trilha formada pela pasta de Al de, aproximadamente, 25,5 μm bem como a profundidade do BSF local de, cerca de, 9,79 μm na região mais profunda. Nota-se, ao comparar esta figura com a Figura 2.12 (a), que o BSF local da amostra medida, neste trabalho, apresenta pouca uniformidade. Este pode ter sido causado pela falta de homogeneidade do BSF que segundo Huster [53] e, Narasimha e Rohatgi [48] gera aumento da velocidade de recombinação efetiva, bem como alteração das características elétricas da célula solar. A análise qualitativa da amostra realizada por EDS, ilustrada na Figura 3.62 (d) revela para a região de BSF local uma composição de 50,06 % de Si e 49,9 % de Al.

3.3.8.3. Deposição de Filme AR na Face p^+

Como os maiores resultados para os parâmetros elétricos foram alcançados para o processo β “modificado” com resistência de folha do emissor n^+ na ordem de 43 Ω/\square , as células solares bifaciais finas, com e sem óxido, de Si-Cz e Si-FZ, deste processo, tiveram uma camada de filme AR depositada na face p^+ de, aproximadamente, 70 nm de TiO_2 .

A comparação entre os parâmetros elétricos antes e depois da deposição do filme AR pode ser visualizada nas Tabelas 3.20 para células fabricadas com Si-Cz e na Tabela 3.21 para aquelas produzidas com Si-FZ.

Tabela 3.20. Comparação das características elétricas da melhor célula fabricada com o processo β modificado e usando lâminas de Si-Cz para iluminação pela face p^+ , antes e após deposição de filme AR.

Subst.	Illum.	SiO_2 cresc.	Filme AR TiO_2	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
Cz	p^+	Sim	Não	595	23,7	0,706	10
			Sim	593	23,7	0,702	10,7
		Não	Não	594	22,2	0,739	9,7
			Sim	592	24,2	0,728	10,4

Analisando as tabelas, nota-se que para ambos os substratos, a eficiência obteve um aumento de, aproximadamente, 0,7 % após a deposição do filme AR na face p^+ . O aumento da J_{SC} deve-se ao maior número de fótons absorvidos pela célula solar e, pelo fato destes terem sido aprisionados no seu interior.

Tabela 3.21. Comparação das características elétricas da melhor célula fabricada com o processo β “modificado” e usando lâminas de Si-FZ para iluminação pela face p^+ , antes e após deposição de filme AR.

Subst.	Ilum.	SiO ₂ cresc.	Filme AR TiO ₂	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
FZ	p^+	Sim	Não	596	23,6	0,740	10,4
			Sim	594	25,4	0,735	11,1
		Não	Não	590	22,0	0,734	9,5
			Sim	590	24,1	0,726	10,3

3.3.8.4. Análise de Produtividade (yield)

Trabalhar com lâminas de silício finas é um desafio no que diz respeito a fabricação de dispositivos eficientes mas, sobretudo, na adaptação dos equipamentos e dos profissionais que as manuseiam.

Com a contabilização do número de lâminas quebradas, pode-se diagnosticar qual etapa do processamento de fabricação de células solares bifaciais se torna crítica quando a espessura é reduzida. Para maior controle foram realizadas anotações para cada fase do processo. Foram utilizadas 380 lâminas para fabricação de células solares finas, sendo que 130 quebraram (34,2 %). As lâminas utilizadas durante o processo de afinamento não foram contabilizadas. A porcentagem do número de lâminas quebradas em função da etapa do processamento pode ser visualizada na Figura 3.63.

Observando a Figura 3.63 percebe-se que a etapa de metalização por serigrafia foi a que obteve a maior porcentagem de quebra das lâminas. Nesta etapa um rodo move a pasta metálica sobre a tela para depositar a pasta através das regiões permeáveis. O fato das lâminas apresentarem problemas de uniformidade nas bordas devido ao ataque químico após o afinamento, fez com que a passagem do rodo as quebrasse, mesmo tendo regulado a distância entre a lâmina e a tela

para 19,5 μm . Para as demais etapas, o problema foi no manuseio com a pinça ao segurá-las.

Apesar de não serem contabilizadas, cabe mencionar que problemas de quebra com a secagem de N_2 , número de lâminas colocadas por suporte e exposição ao KOH também foram observadas durante a etapa de afinamento.

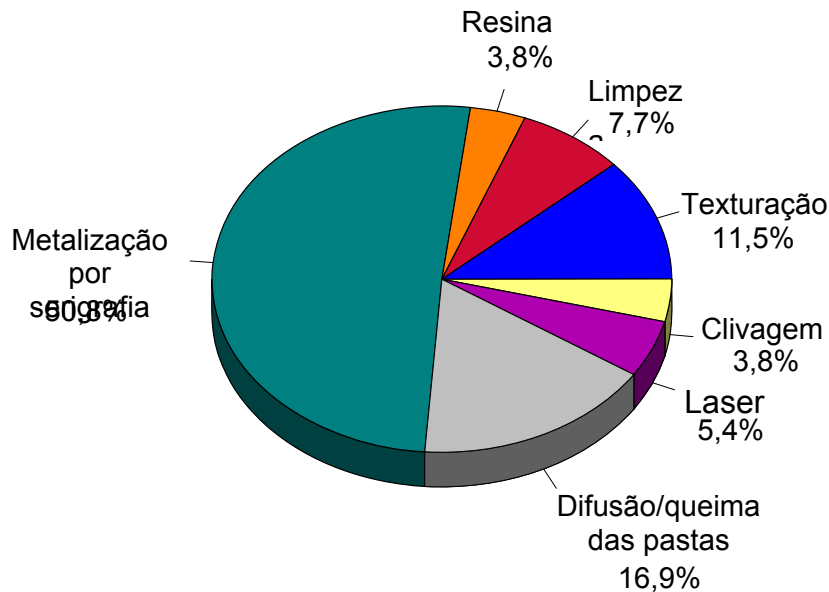


Figura 3.63. Porcentagem do número de lâminas quebradas em função da etapa do processamento de fabricação de células solares bifaciais finas.

Considerando os problemas de quebra durante as etapas do processo, sugere-se para a fabricação industrial de células solares a automatização dos processos.

3.3.8.5. Comparação com o Estado da Arte

Com lâminas de Si-Cz, tipo p e espessura de (146 ± 4) μm , as células solares mais eficientes fabricadas no âmbito desta tese alcançaram a eficiência de 14 % para iluminação pela face n^+ e de 10,4 % para iluminação pela face p^+ . As células solares foram fabricadas com o processo β "modificado", possuindo uma região de BSF dopada com boro e alumínio localizado e sem passivação de superfície baseada em SiO_2 e uma região n^+ com resistência de folha de 43 Ω/\square .

A Tabela 3.22 compara os parâmetros elétricos da célula solar mais eficiente produzida neste trabalho com aqueles apresentados por outros autores para células similares.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por Costa [71], que possui mesma área, percebe-se um aumento da V_{OC} e diminuição da J_{SC} , resultado esperado quando se reduz a espessura de células solares. O aumento da V_{OC} possivelmente foi causado pelo efeito do BSF local de Al. Em relação aos resultados de Recart [72], as eficiências dos dispositivos foram um pouco maiores que as apresentadas nesta tese, mas com dispositivos de menor área e com um processo que envolve um maior número de etapas, conforme mostra a Figura 3.64 (c).

Tabela 3.22. Comparação das características elétricas da melhor célula solar bifacial fabricadas com Si-Cz nesta tese com os resultados de outros autores para estrutura similares.

Ref.	Característica do processo	Espessura (μm)	Subst.	Ilum.	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
1) Este trabalho, 2012.	- n ⁺ pp ⁺ - BSF local de Al + boro (PBF20); - sem SiO ₂ ; - Filme AR de TiO ₂ ; -Área de 61,58 cm ² .	146 ± 4	Cz	n ⁺	602	32,3	0,719	14,0
				p ⁺	592	24,2	0,728	10,4
2) Costa [71], 2009.	- n ⁺ pp ⁺ -BSF de boro (PBF20); - contato metálico pasta de Al/Ag; - sem SiO ₂ ; - Filme AR de TiO ₂ ; - Área de 61,58 cm ² .	300	Cz	n ⁺	588	34,8	0,700	14,3
				p ⁺	578	25,8	0,728	10,9
3) Recart [72], 2001.	- n ⁺ pp ⁺ - BSF de boro BBr ₃ ; - Área de 24,7 cm ² , sem busbar.	120	Cz	n ⁺	601	31,8	0,743	14,3
				p ⁺	593	22,4	0,776	10,8
4)Stecke metz et. al. [73], 2001.	- n ⁺ pp ⁺ - BSF local de Al; - SiN _x em ambas as faces; -Área de 4 cm ² .	140	Cz	n ⁺	616	33,1	0,716	14,6
				p ⁺	619	28,9	0,727	13,0

Observando os resultados dos parâmetros elétricos das células solares apresentadas por Steckemetz *et. al.* [73], nota-se que quando iluminada pela face n⁺ a eficiência é próxima a alcançada neste trabalho. A Figura 3.64 mostra uma comparação do processo (a) desenvolvido nesta tese com o (b) apresentado por Steckemetz *et al.* e observa-se que estes autores utilizaram um menor número de passos de processamento, porém as células são passivadas com SiN_x e o processo foi usado para fabricar dispositivos pequenos de laboratório, com área de 4 cm².

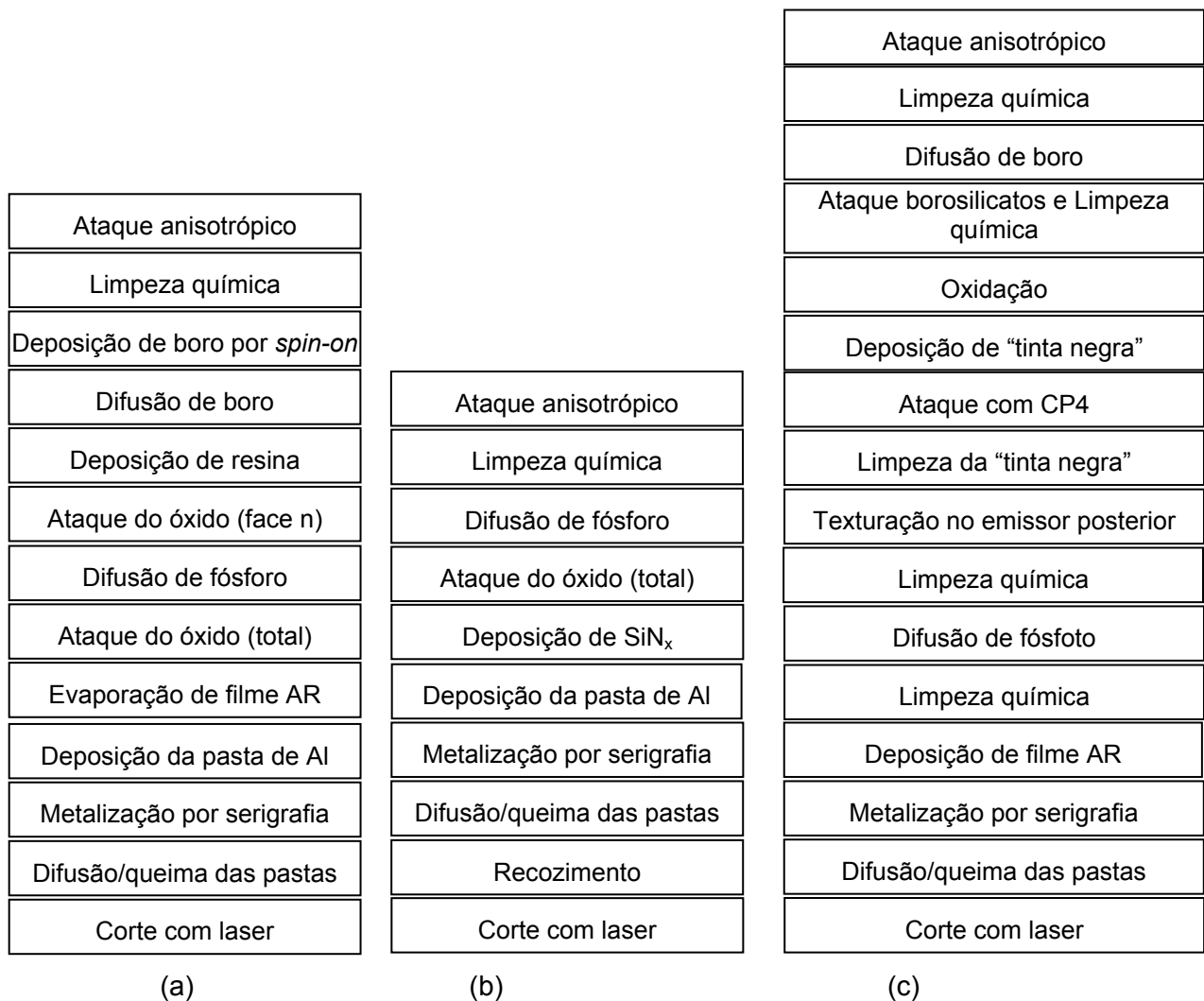


Figura 3.64. Esquema dos processos de fabricação de células solares finas produzidas (a) neste trabalho, (b) por Steckemetz *et. al.* [73] e (c) por Recart [72].

Com eficiência de 14 % para iluminação pela face n⁺ e de 10,4 % para iluminação pela face p⁺ as células solares bifaciais finas fabricadas neste trabalho alcançaram resultados para os parâmetros elétricos semelhantes aos melhores

alcançados em células fabricadas em lâminas de Si-Cz e com espessura da ordem de 140 μm .

4. CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Nesta tese foram desenvolvidas células solares bifaciais finas em silício monocristalino tipo p com estrutura n^+pp^+ , com região p^+ formada por alumínio e boro, depositados por serigrafia e *spin-on*, respectivamente.

Lâminas finas com espessuras, da ordem de 150 μm , foram obtidas por meio de um método de afinamento de lâminas baseado em solução com hidróxido de potássio, sendo que a solução que apresentou os melhores resultados foi composta de 1600 mL de água deionizada e 210 g de KOH, mantida a 90 °C. Observou-se que para reduzir a espessura inicial de aproximadamente 561 μm para (146 ± 4) μm , foram necessários 110 min.

No que se refere ao processo de texturação, concluiu-se que o melhor resultado para lâminas finas de silício Cz usadas nesta tese consiste em banho a temperatura de 90 °C, 1600 mL de água DI, 146 mL de IPA e 85 g de KOH durante 40 min, o que produz uma refletância média de 11,2 % no intervalo de comprimentos de onda de 400 nm a 1050 nm e altura das micropirâmides de aproximadamente 4 μm .

O uso da pasta de alumínio (PV381) permitiu a produção de células mais eficientes que com a pasta de prata/alumínio (PV202) e a temperatura ótima de difusão/queima foi de 840 °C para células sem óxido e de 850 °C para células com óxido de 10 nm em ambas as faces.

Da comparação dos parâmetros elétricos das células solares bifaciais finas com óxido crescido e reduzido, concluiu-se que os dispositivos passivados com uma camada de SiO_2 crescido em alta temperatura apresentaram os melhores resultados

para V_{OC} e J_{SC} . As melhores células atingiram eficiências de 12,3 % para iluminação pela face frontal n^+ e de 1,7 % para iluminação pela face posterior de tipo p.

A difusão de fósforo nas lâminas de Si-Cz, a partir de $POCl_3$ realizou *gettering*, porém, a metalização degradou o tempo de vida dos portadores minoritários e as lâminas apresentaram no final do processamento valores similares aos iniciais.

A implementação da dopagem com boro na face posterior, nos processos α e β , acarretou numa melhora das características elétricas das células devido ao efeito de BSF na face dopada com boro.

No processo α , em que o boro foi difundido depois do fósforo, constatou-se que a junção pn foi mais profunda e houve aumento da espessura da “zona morta” na região n^+ , elevando a recombinação nesta região e reduzindo a corrente de curto-circuito das células solares quando comparadas com aquelas sem dopagem com boro. Com iluminação pela face p^+ , observou-se um aumento de 6,6 % na eficiência para células de Si-Cz.

As células solares mais eficientes foram fabricadas com o processo β , isto é, em que o boro foi difundido antes do fósforo. Este processo foi implementado com diferentes tempos de difusão de fósforo. O primeiro teste, que consistiu em um processo térmico com 60 min com $POCl_3$ no ambiente do forno e 60 min de redistribuição (sem $POCl_3$), mesmo parâmetro utilizado no processo α , obteve uma resistência de folha de $33 \Omega/\square$ e, a maior eficiência alcançada para células solares bifaciais finas de Si-Cz sem óxido foi de 13,7 % quando iluminado pela face n^+ e 8,9 % pela face p^+ . O segundo processo de difusão de fósforo teve como objetivo diminuir a espessura da “zona morta” e, desta forma, foi realizada a difusão deste elemento com 60 min de $POCl_3$ e 10 min de redistribuição, chegando-se a uma $R_{\square} = 43 \Omega/\square$. A maior eficiência obtida com células solares fabricadas com Si-Cz e com este processo β “modificado” foi de 14,0 % com iluminação pela face n^+ e 10,4 % pela face p^+ sem SiO_2 , com filme antirreflexo em ambas as faces. Em células solares com Si-Cz e com camada passivadora de SiO_2 de 10 nm de espessura, embora a densidade de corrente de curto-circuito obtida fosse maior que a das

células sem óxido, o fator de forma limitou a eficiência dos dispositivos tendo-se atingido 13,4 % para iluminação pela face n^+ e 10,0 % para iluminação pela face p^+ . Esta redução em FF é devida a uma resistência em série acima do observado em outras células solares fabricadas neste trabalho e atribuiu-se a problemas específicos na malha de metalização destas células.

Para comparar os resultados obtidos com lâminas de Si-Cz com os obtidos com lâminas de Si-FZ, foram fabricadas e caracterizadas células solares com os processos α e β . A célula mais eficiente foi produzida com o processo β “modificado” e com camada de SiO_2 de 10 nm de espessura. Este dispositivo, fabricado com lâminas de Si-FZ, apresentou uma eficiência de 14,5 % para iluminação pela face n^+ e de 11,1 % para iluminação pela face p^+ . Sem a camada passivadora de SiO_2 , a melhor célula atingiu a eficiência de 14,1 % e de 10,3 %, para iluminação pela face n^+ e p^+ , respectivamente. Para células sem óxido, os resultados com lâminas FZ e Cz são similares e para células com óxido, a diferença de 1 % (absoluto) é devida a problemas de resistência em série não originadas do tipo de substrato. Desta maneira, pode-se concluir que, com os processos desenvolvidos para fabricar células solares bifaciais finas, podem ser usados substratos com menor tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

Sugere-se como continuidade deste trabalho: 1) aquisição de lâminas finas cortadas com serra, para evitar problemas de uniformidade das bordas; 2) obtenção de regiões n^+ de menor profundidade e maior resistência de folha e uso de pastas de metalização adequadas a maior R_{\square} ; 3) uso de outras camadas de passivação (Si_3N_4 , Al_2O_3 , etc) para aumentar a eficiência da célula solar quando é iluminada pela face p^+ e 4) realização de uma análise profunda do BSF local de Al formado sobre camadas passivadoras mais eficazes.

5. REFERÊNCIAS

1. KOVATS, R.S.; E HAINES, A. Global climate change and health: recent findings and future steps. **CMAJ [Canadian Medical Association Journal]**, v. 15, p.172, 2005.
2. Revolução Energética: perspectivas para uma energia global sustentável geográfica. Relatório Cenário Brasileiro Abril 2007. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/energia/pdf/cenario_brasileiro.pdf>. Acesso em: 26 outubro 2011.
3. SHEORAN, M.; UPADHYAYA, V.; UPADHYAYA, A.; ROHATGI, A. High-efficiency screen-printed thin silicon solar cells. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, Italy, p.1738-1741, September 2007.
4. CUEVAS, A. The early history of bifacial solar cells. **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, Espanha, p.647-650, 2005.
5. PAN, A. C.; CAÑIZO, C.; DEL, LUQUE A. Thin bifacial silicon solar cells. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, Italy, p.1438-1441, September 2007.
6. JIMENO J.C.; BUENO G.; FREIRE I.; LAGO R. Low cost using ultra-thin bifacial cells. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, Italy, p. 875-878, September 2007.
7. MARKVART, T.; CASTAÑER, L. Chapter 2: Low cost industrial technologies of crystalline. **Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation**. ELSEVIER, Oxford, 503p, 2005.
8. DUERINCKX, F.; CHOULAT, P.; BEAUCARNE, G.; YOUNG, R.J.S.; ROSE, M.; RABY, J.A. Improved screen printing process for very thin multicrystalline silicon solar cells. **19th EPVSEC**, Paris, 2004.
9. JANßEN, L.; BORCHERT D. Passivating thin bifacial silicon solar cells for industrial production. **Progress In Photovoltaics: Research And Applications**, v.15, p.469-475, 2007.
10. EBONG, A.; NAKAYASHIKI, K.; UPADHYAYA, V. Screen-printed solar cells on less than 200 µm thick EFG sheet silicon. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**. Milan, Italy, pp. 1442-1445, 3-7 September 2007.

11. JAßEN, L.; RINIO, M.; BORCHERT, D. *et.al.* Thin bifacial multicrystalline silicon solar cells for industrial production. **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Dresden, Germany, pp.834-836, September 2006.
12. GLUNZ, S.W.; KRAY, D.; GROHE, A. Laser-fired contact silicon solar cells on p- and n-substrates. **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Paris, France, pp.408-411, June 2004.
13. AGOSTINELLI, G.; CHOULAT, P.; DEKKERS, H.F.W. Rear surface passivation for industrial solar cells on thin substrates. **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Waikoloa, Hawaii, p.968-971, 2006.
14. CLEMENT, F.; PREU, R.; REIS, I.; BIRO, D. Pilot-line processing of very large (21 x 21 cm²) and thin mc-si solar cells. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, Italy, p.1438-1441, September 2007.
15. LAGO-AURREKOETXEA, R. 2002. **Recombinación Superficial y de Volumen en Células Solares con Tecnología Fósforo-Aluminio sobre Silício**, Tese de Doutorado, Universidade Politécnica de Madri, Madri, 176p, 2002.
16. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV.net) Results 2011 roadmap_itrpv_march_2012_full_web.pdf. Disponível em: <http://www.itrpv.net/Reports/>. Acesso em: 10 de junho 2012.
17. LORENZO, E. **Electricidad Solar: Ingeniería de los Sistemas Fotovoltaicos**. Progensa, Espanha. 338p, 1994.
18. GREEN, M.A. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. University of New South Wales, 2^o ed., 274p, 1992.
19. MARTÍ, A. Fundamentos de la conversión fotovoltaica: la célula solar. In. **Ciemat. Fundamentos, Dimensionado y Aplicaciones de la Energía Solar Fotovoltaica**. Ed. Ciemat, Madri, 1995.
20. GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J. **Crystalline silicon solar cells**. John Wiley & Sons, New York, 238 p, 1998.
21. GREEN, M.A. **Silicon solar cells: Advanced Principles & Practice**. University of New South Wales, Sydney, 366p, 1995.
22. CUEVAS, A.; BASORE, P. A.; GIROULT-MATLAKOWSKI. Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon. **Journal Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3370-3375, jun. 1996.
23. MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores p⁺ dopados com boro**. Madri. 2000. 201p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, 1996.

24. CAÑIZO, C. D. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicación a estructuras de células solares**. Madri. 2000. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, 2000.
25. LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Inglaterra: Wiley, p.1115, 2003.
26. CAÑIZO, C. D.; CABALLERO, L. J.; LUQUE, A. Development of a process for local BSF solar cells. **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 1735-1738, Escócia, 2000.
27. BENTZEN, A. **Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells**. Oslo. 2006. p.271. Tese de Doutorado. Universidade de Oslo, Noruega, 2006.
28. MEEMONGKOLKIAT, V.et. al. Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back surface field and its potential. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. G53-G58, 2006.
29. URUENA, A.; *et. al.* Local Al-alloyed contacts for next generation si solar cells. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Hamburg, 2009, Hamburg: Alemanha. 2009. p. 1483-1486.
30. LORENZO, E.; **Solar electricity: engineering of photovoltaic systems**. Spain, ed. Universidad Politecnica de Madrid, 321p, abril, 1994.
31. CVP21, **Manual of Wafer Profiler CVP21**, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling. 236 p.
32. PERKIN - ELMER, **Manual of spectrometer Lambda 950**, uv/vis, 175 nm -3300 nm. 156 p.
33. Sinton Consulting, **Manual of WCT-100 Photoconductance Tool**, 42p, 2000.
34. WT-2000PV User Manual: Measurement tool for solar cell manufacturing. Disponível em: <<http://www.semilab.com>>. Acesso em: 21 março 2010.
35. ZANESCO, I. **Concentradores estaticos com celulas bifaciales para sistemas fotovoltaicos autonomos**. Madri. 1996. 155p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, julho 1996.
36. JOGE, T.; EGUCHI, Y.; IMAZU, Y.; ARAKI, I.; UEMATSU, T.; MATSUKUMA, K. Basic application technologies of bifacial photovoltaic solar modules. **Electrical Engineering in Japan**, vol.149, No. 3, 2004, pp. 32-42.
37. MORI, H Radiation energy transducing device, **U.S. Patente n° 3.278.811**, outubro. 1966 (aplicação, outubro.de 1960).

38. GLUNZ, S.W.; KNOBLOCH, J.; BIRO, D.; WETTING, W. Optimized high-efficiency silicon solar cells, **14th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, . p. 392-395, junho. 1997.
39. OHTSUKA, H.; SAKAMOTO, M.; TSUTSUO, K.; YAZAWA, Y. Bifacial silicon solar cells with 21.3% front efficiency and 19.8% rear efficiency, **Progress in Photovoltaics: Research and Application**, Vol. 8, p.385-390, 2000.
40. CHEVALIER, Y.; CHAMBOUYLERON, I. Capteur photovoltaïque a retro-illumination, **Patenteado na França nº 7724669**, aplicação agosto de 1977.
41. JAEGER, K.; HEZEL, R. Bifacial MIS inversion layer solar cells based on low temperature silicon surface passivation. **19th IEEE Photovoltaic Specialist Conference**. , New Orleans, p. 388-391,1987.
42. ZHOU, C.Z.; VERLINDEN, P.J.; CRANE, R.A.; SWANSON, R.M.; SINTON, R.A. 21.9% efficient silicon bifacial solar cells. **15th IEEE Photovoltaic Specialist Conference**, Anaheim, p. 287-290, 1997.
43. MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A. Practical high efficiency bifacial solar cells, **Conference Record, IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, pp.1663-1666, Hawaii, 1994.
44. BORDIN, N.; KREININ, L.; EISENBERG, N. The use of the self-calibration method for accurate determination of silicon solar cell internal quantum efficiency. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 63, p.247-257, 2000.
45. ROOS, V. O. A simple theory of back surface field (BSF) solar cells. **Journal Applied Physics**, v. 49, n. 6, p. 3503-3511, jun. 1978.
46. JIMÉNEZ, L.J.C. **Caracterización, procesos y estructuras para la mejora de células solares de silício**. Madri. 2005. 213p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, 2005.
47. GODLEWSKI, M. P.; BARAONA, C. R.; BRANDHORST, H. W. Low-high Junction Theory Applied to Solar Cells. In: **10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Palo Alto, p. 40 – 49, 1973.
48. NARASIMHA, S.; ROHATGI, A. An optimized rapid aluminum back surface Field technique for silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n.7, p. 1363-1370, julho 1999.
49. ROHATGI, A.; *et. al.* Rapid processing of low-cost, high-cells. **Bull Mater Sci**, v. 22, n. 3, p. 383-390, 1990.
50. KAMINSKI, A.; VANDELLE, B.; FAVE, A. *et. al.* Aluminium BSF in silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 373-379, 2002.

51. KWON, T.; KIM, S.; KYUNG, D. et. al. The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 823-829, 2010.
52. LINDMAYER, J.; BETHESDA, Md. Method for the post-alloy diffusion of impurities into a semiconductor. **United States Patent 3,895,975**, 13 fev. 1973, 22 July 1975, Communications Satellite Corporation, Washington, n.331, 740.
53. HUSTER, F. Investigation of the alloying process of screen printed aluminium pastes for the BSF formation on silicon solar cells. **20th Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, p. 1466-1469, 2005.
54. PODEWILS, C. As cheap as brown coal. **Photon International**, p. 92-96, abril de 2007.
55. ROHATGI, A. Road to cost-effective crystalline silicon photovoltaics. **Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Japão, p. A29-A34, 2003.
56. WILLIKE, G.P. The Crystalline Silicon Solar Cell- History, Achievements and Perspectives. **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2004, Paris, França, p.383-386
57. BEAUCARNE, G. et al. Thin, thinner, thinnest: an evolutionary vision of crystalline Si technology. **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 554-559, 2006.
58. UPADHYAYA, A.; SHEORAN, M.; RISTOW, A.; ROHATGI, A.; NARAYANAN, S.; RONCIN, S. Greater than 16% efficient screen printed solar cells on 115-170 µm thick cast multicrystalline silicon. **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, p. 1052-1055, 2006.
59. MIHAILETCHI, V.D.; SAINOVA, D.S.; GEERLIGS, L.J.; WEEBER, A.W. 17.4% Efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 837-840, 2007.
60. BASORE, P. A.; CLUGSTON, D. A. PC1D Version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers, **26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Anaheim, EUA, p. 207-210, 1997.
61. ZHAO, J.; WANG, A. High efficiency rear emitter PERT cells on Cz and FZ n type silicon substrates. **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, p.996-999, Waikoloa, 2006.
62. SCHNEIDER, A.; GERHARDS, C.; FATH, P.; BUCHER, E.; YOUNG, R.J.S.; RABY, J.A., CARROL, A.F.. Bow reducing factors for thin screenprinted MC-Si solar cells with Al BSF. **29th Photovoltaic Specialists Conference**, p. 336-339, 2002.

63. YOUNG, R.J.S.; PRINCE, A.G.; WANG, Y.; ROSE, M.; LOCKLEAR, M.D.. Low bow lead free aluminium and aluminium-silver p-type contacts for thin silicon solar cells. **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 1239-1242, 2006.
64. ABERLE, A. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. **Progress In Photovoltaics: Research And Applications**, v.8, p.473-487, May 2000.
65. Fotovoltaica CDROM. Disponível em: <<http://www.udel.edu/igert/pvcdrom>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2011.
66. GAZUZ, V.; MÜHLBAUER, M.; AUER, R. Novel n-type silicon cell device by aluminium bonding to a glass substrate. **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Hamburg, Germany, september 2009.
67. ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. 24,5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24,7 % efficiency PERL cells on FZ substrates. **Progress In Photovoltaics: Research And Applications**, v.7, p.471-474, 1999.
68. KRÄNZL, A.; KOPECEK, B.; FATH, P. Bifacial solar cells on multi-crystalline silicon. **15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15)**, Shanghai, China, p.885-886, 2005.
69. ABERLE, G.A. Overview on surface passivation of crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.65, p.239-248, Janeiro 2001.
70. MEYER, R.; ENGELHART, P.; TERHEIDEN, B.; BRENDEL, R. A Process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, Dresden, 2006, pp. 713 – 716.
71. COSTA, R. C. **Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz**. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
72. RECART, F. **Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. 240p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Superior de Engenharia de Bilbao, Universidade do País Vasco, 2001.
73. STECKEMETZ, S.; METZ, A.; HEZEL, R. Thin Cz-silicon solar cells with rear silicon nitride passivation and screen printed contacts. **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Munique, 2001, pp. 1902-1906.
74. PÉREZ, L.; COELHO, J.; VARNER, K. Global processes for the fabrication of low cost bifacial solar cells. **20nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**. Barcelona, Spain, 2005, pp. 891-894.

75. SZLUFCHIK, J.; *et. al.* Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 13, p.1583 – 1584, 1991.
76. BÄTZNER, D. L.; HANTON, K.; LI, A.; CUEVAS, A. Investigation of the co-fired process for contact formation in screen printed silicon solar cells. **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Dresden, 2006.
77. SCHUBERT, G.; HUSTER, F.; FATH, P. Physical understanding of printed thick film front contacts of crystalline si solar cells - review of existing models and recent developments. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p.3399-3406, 2006.
78. LEE, E. J.; KIM, D. S.; LEE, S. H. Ni/Cu metallization for low-cost high-efficiency PERC cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 74, p.65-70, 2002.
79. MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, julho, p. 394-397, 2005.
80. GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering**, v. 40, p.1-46, 2003.
81. GANGOPADHYAY, U.; DHUNGEL, S. K.; MONDAL, A. K.; SAHA, H.; YI, J. Novel low-cost approach for removal of surface contamination before texturization of commercial monocrystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v. 91, p. 1147-1151, 2007.
82. MOON, I. S.; KIM, D. S.; LEE, E. J.; LEE, S. H. New method for patterning front and rear contacts of high-efficiency solar cells with mechanical scribe. **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Munique, 2001.
83. GANGOPADHYAY, U.; KIM, K. H.; DHUNGEL, S. K.; MANNA, U.; BASU, P. K.; MANERJEE, M.; SAHA, H.; YI, J. A novel low cost texturization method for large area commercial mono-crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p.3557-3567, 2006.
84. CUEVAS, A. A good recipe to make silicon solar cells. **22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, v. 1, p.466-470, Las Vegas, 1991.
85. GORIS, M. J. A. A. Emitter diffusion using an IR belt furnace. In World Conference on Photovoltaic Energy, 1998, **Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Austria: Vienna, p.1523-1526, 1998.
86. 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.

87. MARCOLINO, J. **Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
88. HAUNSCHILD, J.; BROISCH, J.; REIS, I.; REIN, S. Cz-Si wafers in solar cell production: efficiency-limiting defects and material quality control. **Photovoltaics International Journal**. 50^a edição, p.50-59, 2012.
89. CHEN, L.; YU, X.; CHEN, P.; WANG, P. *et al.* Effect of oxygen precipitation on the performance of Czochralski silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 176, p. 3148-3151, 2011.
90. GUPTA, I.; **Semiconductor Processing**. ASTM (American Society for Testing and Materials). 850p, 1984.
91. KANE, D.E.; SWANSON, R.M. Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity method. **18th IEEE Photovoltaic Specialist Conference**, Las Vegas, p. 578-583, 1985.
92. BRUSCHI, D. **Desenvolvimento de Células Solares em Silício Tipo N com Emissor Formado com Boro**. Porto Alegre. 2010. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
93. ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A.; LUDVIG, J. Development and comparison of small and large area boron doped solar cells in n-type and p-type Cz-Si. **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Austin, Texas, EUA, pp. 2284-2288, 2012.
94. ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. **Relatório Final Projeto FINEP**, convênio FINEP 01.080635.00, ref. 1359/08.