

# ANÁLISE DO PROCESSO DE DIFUSÃO/QUEIMA DE PASTAS METÁLICAS E DA PASSIVAÇÃO COM SiO<sub>2</sub> EM CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS COM REGIÃO P<sup>+</sup> LOCALIZADA

Vanessa da Conceição Osório – nesaosorio@yahoo.com.br

Adriano Moehlecke – moehleck@puhrs.br

Izete Zanescio – izete@puhrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Núcleo de Tecnologia em Energia Solar

**Resumo.** Neste artigo apresentam-se os resultados da análise de processos envolvidos na fabricação de células solares bifaciais finas com região de campo retrodifusor de alumínio localizado. Foram usadas lâminas de silício monocristalino Czochralski, tipo p, de espessura reduzida de aproximadamente 150 µm. A região p<sup>+</sup> 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<sub>2</sub>. Observou-se que a melhor temperatura para a queima/difusão é de 840 °C para células sem óxido de passivação e de 850°C para aquelas com uma camada de SiO<sub>2</sub> com espessura da ordem de 10 nm. A passivação de ambas as faces por um óxido crescido termicamente melhorou o desempenho das células solares, mas constatou-se que o comprimento de difusão dos portadores minoritários nas células é menor que a espessura da lâmina, o que explica a baixa eficiência obtida quando a célula foi iluminada pela face posterior com região de campo retrodifusor de Al localizado.

**Palavras-chave:** Células solares bifaciais finas, BSF localizado de Al.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A célula solar bifacial é um dispositivo capaz de converter em energia elétrica a radiação solar que incide em ambas as faces e vem sendo estudada desde os anos 60 (Cuevas, 2005). Ainda hoje, a indústria não conseguiu empregar todos os avanços tecnológicos desenvolvidos para células monofaciais nas estruturas bifaciais e assim permitir uma redução no custo do kWh produzido por módulos com células bifaciais. Em células monofaciais com emissor seletivo dopado com fósforo e região de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*) pontual dopada com boro e ótima passivação de superfície baseada em SiO<sub>2</sub>, se atingiu eficiência de 25% (Green *et al.*, 2012). Para células bifaciais com estrutura similar, sem emissor seletivo frontal e com passivação por SiN<sub>x</sub>, foi obtida uma eficiência de 20,1% para iluminação pela face frontal e 17,2% para iluminação pela face posterior (Hübner *et al.*, 1997). Outra estrutura semelhante, com BSF localizado na região posterior, foi desenvolvida por Glunz *et al.* (1997), alcançando a eficiência de 20,6% quando a célula é iluminada pela face frontal e de 20,2% quando iluminada pela face posterior. No entanto, ambas as estruturas usavam silício crescido pela técnica de fusão zonal flutuante (FZ) e metalização por evaporação de metais em alto vácuo, material e processo de alto custo para a indústria de células solares. Com estrutura simplificada p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup>, com regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> homogêneas e usando silício crescido pela técnica Czochralski (Cz), tipo n, de alta resistividade, Cañizo *et al.* (2001) apresentaram eficiências de 17,7% e 15,2% para iluminação frontal e posterior, respectivamente, em células de 4 cm<sup>2</sup> e usando malha metálica depositada por evaporação em alto vácuo. Pan *et al.* (2005), com lâminas finas (espessura de 140 µm) de silício Cz de menor qualidade que o usado por Cañizo *et al.* (2001), mas com a mesma estrutura, atingiram eficiências de 17% / 14,9% (eficiência frontal / posterior). Recentemente, Yang *et al.* (2011) apresentaram as células bifaciais de estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> simples e de grande área (149 cm<sup>2</sup>) e obtiveram eficiências de 16,6% / 12,8% (iluminação frontal / iluminação posterior) usando lâminas de silício Cz tipo p de 200 µm de espessura, com dopagem da região n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> baseada em POCl<sub>3</sub> e BBr<sub>3</sub>, respectivamente, e metalização por serigrafia.

Uma das possibilidades estudadas para reduzir o custo de fabricação das células solares é a utilização de lâminas mais finas, em substratos com menor qualidade (Sheoran *et al.*, 2007). Porém, 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 finas. Por exemplo, a redução da espessura da lâmina de silício de 200-250 µm para 150 µm 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 (Lago-Aurrekoetxea, 2002).

Um projeto que envolvia vários grupos de pesquisa para o desenvolvimento de células bifaciais finas foi o *BiThink*, financiado pela Comunidade Europeia, cujo objetivo era reduzir os custos das células solares de silício industriais, diminuindo a espessura das lâminas e implementando um processo de fabricação eficiente. Utilizando

serigrafia para formar os contatos metálicos, foi alcançada a eficiência de 13,2% na face  $n^+$  e 12,7% na face  $p^+$ , de uma célula solar bifacial, fabricada sobre silício Cz tipo n e com 160  $\mu\text{m}$  de espessura (Jimeno *et al.*, 2007). As células bifaciais possuíam regiões  $n^+$  e  $p^+$  homogêneas obtidas a partir da deposição de pastas com dopantes e difusão em forno de esteira, processos de alta produtividade.

O objetivo deste trabalho é analisar o processo de difusão/queima das pastas de metalização e a passivação de superfície com  $\text{SiO}_2$  em células solares bifaciais finas com BSF localizado. As células solares foram fabricadas em lâminas de silício Cz, tipo p, com espessura da ordem de 150  $\mu\text{m}$ . A região de BSF de tipo  $p^+$  foi formada por deposição de pasta de alumínio por serigrafia e difusão em forno de esteira. Foram analisadas diferentes temperaturas de difusão de Al e queima das pastas, processos realizados em um passo térmico.

## 2. PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A Fig. 1 mostra um esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais finas, com estrutura  $n^+pp^+$ , com região  $p^+$  localizada e com forma de malha de metalização, desenvolvido neste trabalho.

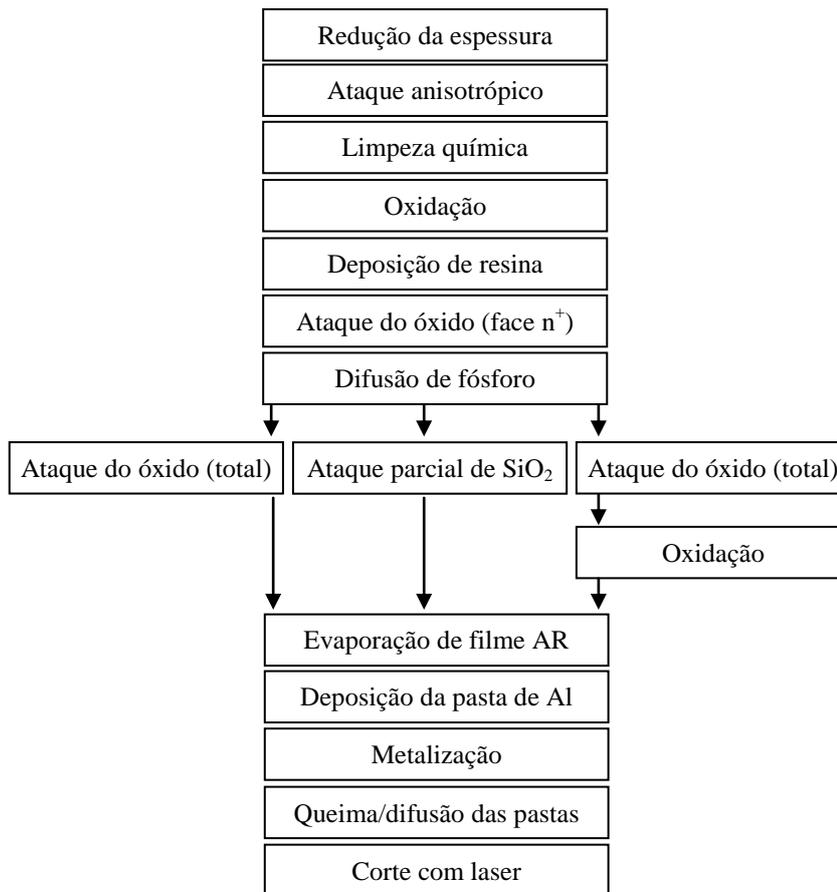


Figura 1 - Sequência do processo de fabricação de células solares bifaciais com estrutura  $n^+pp^+$  (região  $p^+$  localizada) e espessura reduzida.

Como não foram encontradas no mercado lâminas com espessura da ordem de 140  $\mu\text{m}$  - 150  $\mu\text{m}$ , foi necessária a redução da espessura de lâminas por ataque químico. Sendo assim, inicialmente, as lâminas de silício Cz, tipo p, de 100 mm de diâmetro e espessura inicial de 535  $\mu\text{m}$  a 585  $\mu\text{m}$ , foram submetidas a um ataque químico em solução de hidróxido de potássio, álcool isopropílico (IPA) e água deionizada ( $\text{H}_2\text{O}_{DI}$ ) para obtenção de lâminas com aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de espessura. Para banhos com 1600 mL de água deionizada e 190 mL de álcool isopropílico, variou-se a quantidade de KOH de 90 g a 210 g. A temperatura foi mantida em 90  $^\circ\text{C}$ .

A Fig. 2 mostra a variação da espessura das lâminas em função do tempo de imersão na solução com 210 g de KOH. Dez amostras foram colocadas no banho e uma lâmina foi retirada a cada 10 min, no intervalo de 40 min até 130 min. O tempo de 110 min foi o que permitiu a obtenção de lâminas de 150  $\mu\text{m}$  e com uma baixa dispersão na espessura da lâmina e foi o selecionado para o processamento. Com base neste resultado, foram realizados onze processos, utilizando-se 200 lâminas para confirmar a repetibilidade do processo, sendo que a média dos valores alcançados e o desvio padrão para as espessuras finais foram de  $(146 \pm 4)$   $\mu\text{m}$  para o tempo de exposição de 110 min. 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.

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, 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)  $\mu m$ . Foram realizados três testes, utilizando ao todo 27 lâminas. Para confirmar os resultados, na sequência foram realizados cinco processos, com nove lâminas cada, com os parâmetros ótimos. De cada processo foram retiradas três lâminas e, em cada lâmina foi medida a refletância espectral em três pontos. A refletância média das lâminas de cinco processos foi de 11,2% no intervalo de comprimentos de onda de 400 nm a 1050 nm. A altura média das micropirâmides foi da ordem de 4  $\mu m$  e a distribuição das pirâmides podem ser observadas na Fig. 3 (a) e (b), respectivamente.

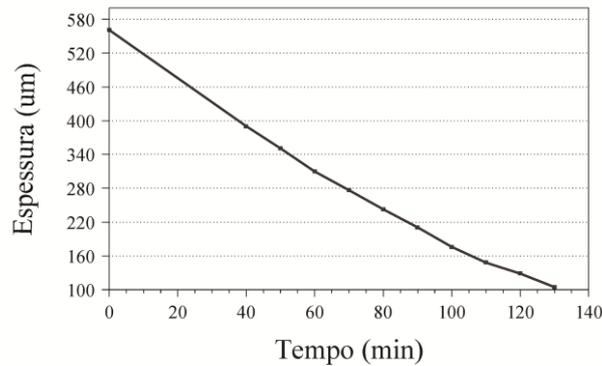


Figura 2- Espessura das lâminas versus tempo de imersão em solução com KOH.

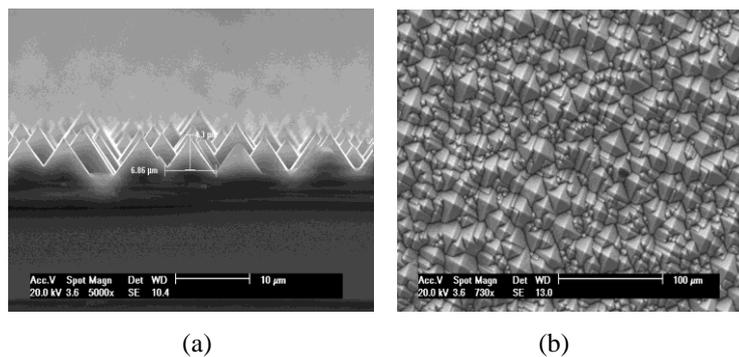


Figura 3- Micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura): (a) seção transversal com altura das pirâmides de ( $\approx 4 \mu m$ ) e (b) distribuição das micropirâmides formadas pelo ataque anisotrópico.

Em seguida, realizou-se uma limpeza RCA das lâminas baseada em soluções químicas com  $H_2O_2$ ,  $NH_4OH$ , HCl e  $H_2O_{DI}$ . Depois da limpeza, as lâminas foram introduzidas em um forno de alta temperatura (a  $1000^\circ C$ ), com câmara de quartzo, para oxidação das superfícies. Este óxido tem a finalidade de proteger uma das faces das lâminas da difusão de fósforo. Após a oxidação, foi depositada resina fotossensível por *spin-on* em uma das superfícies da lâmina. Depois da secagem da resina, o óxido na outra face foi atacado em solução de HF tampão e realizada a limpeza da resina. Para retirar todos os resíduos, foi usada novamente a limpeza RCA.

Para formação da região  $n^+$ , foi realizada a difusão de fósforo a partir de  $POCl_3$  em um forno de alta temperatura tipicamente usado na fabricação de células solares. A região  $n^+$  pode ser formada com uma concentração em superfície e profundidade que dependem da temperatura e do tempo de difusão e da concentração de  $POCl_3$  no ambiente. Para este trabalho foram produzidas regiões  $n^+$  com resistência de folha de aproximadamente  $33 \Omega/\square$ . Na sequência, extraíram-se os silicatos de fósforo por ataque em ácido fluorídrico. Nesta etapa, 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  $800^\circ C$ . 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 e depositou-se um filme antirreflexo de  $TiO_2$  sobre a superfície  $n^+$  por evaporação em alto vácuo com canhão de elétrons. 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.

A região do campo retródifusor foi implementada com deposição de pasta de Al por serigrafia. Esta região cria um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície. Em células solares bifaciais, o BSF de Al deve ser realizado em áreas localizadas para que a radiação incidente na face posterior (onde esta a região de BSF) possa ser absorvida. 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 (Janßen *et al.*, 2007 e Ebong *et al.*, 2007). O processo de queima/difusão 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 (Uruena *et al.*, 2009).

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 (Duerinckx *et al.*, 2004; Ebong *et al.*, 2007 e Janßen *et al.* 2006). O abaulamento da célula solar se dá devido à diferença no coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) da liga Al-Si, que é maior do que a do Si ( $\alpha_{\text{AlSi}} = 23,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_{\text{Si}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

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 PV 202 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.

Depois da deposição, a pasta de Al passou pelo processo de secagem em forno de esteira. Em seguida foi depositada a pasta de Ag, também da empresa DuPont, na face dopada com fósforo para formação do contato frontal e mesma foi secada. 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 comumente é chamado de queima das pastas (*firing*). A temperatura deste processo de queima/difusão foi otimizada para lâminas finas. A face frontal e a posterior receberam uma malha de metal com trilhas de 100  $\mu\text{m}$  de largura, duas barras coletoras de 2 mm de largura e com um fator de sombra ou de recobrimento de 9,5%.

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  $\text{cm}^2$ . 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.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 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. 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 (PV 202) utilizando-se um intervalo menor de temperatura de queima, de 830 a 850 °C, região ótima da pasta PV381. Os parâmetros elétricos médios das células solares tais como a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), o fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) bem como a maior eficiência ( $\eta_{\text{Máx}}$ ) são apresentados na Tab. 1. Estes valores foram obtidos da curva característica  $I \times V$ , medida sob condições padrão (100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , espectro AM1,5G, temperatura de 25 °C).

Pode-se concluir dos resultados que: 1) a melhor temperatura de queima/difusão 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  $\text{mA}/\text{cm}^2$  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 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.

A Tab. 2 apresenta os parâmetros elétricos da melhor célula processada bem como os resultados obtidos de simulações com o programa PC-1D (Basore e Clugston, 1997). Foram fixados os seguintes parâmetros nas simulações: espessura de 150  $\mu\text{m}$ , refletância da superfície texturizada frontal com filme AR de  $\text{TiO}_2$ , fator de sombra de 9,5% e resistividade de base de 2  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Para ajustar os dados obtidos das simulações com os experimentais, variou-se o tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ), a velocidade de recombinação na superfície  $n^+$  ( $S_p$ ), a velocidade de recombinação efetiva na superfície posterior de tipo p e com BSF localizado ( $S_{p\text{-ef}}$ ) e a resistência em série específica. Como na face posterior há 9,5% da área com BSF, calculou-se a velocidade de recombinação efetiva considerando esta região de BSF com  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  de concentração de superfície e espessura da região  $p^+$  de 4  $\mu\text{m}$  e o restante da

superfície sem passivação, isto é, com  $S_p = 1 \times 10^7$  cm/s. Para calcular a velocidade de recombinação efetiva utilizou-se o procedimento apresentado por Lago-Aurrekoetxea (2002). 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,  $S_{p-ef} = 9,05 \times 10^6$  cm/s,  $\tau = 10 \mu s$  e resistência série específica de  $2,8 \Omega \cdot cm^2$ . Os valores de S estão de acordo com ausência de passivação de superfície, mas o  $\tau$  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  $2,8 \Omega \cdot cm^2$ , 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 contactadas.

Tabela 1. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais sem SiO<sub>2</sub> e com filme AR na face  $n^+$ .

Iluminação pela face $n^+$							
Pasta	T <sub>Queima</sub> (°C)	Nº de células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	η <sub>Máx</sub> (%)
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

Tabela 2. Características elétricas da melhor célula processada sem passivação com SiO<sub>2</sub> e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.

Pasta / T <sub>Queima</sub> (°C)	Iluminação	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
PV381 / 840	$n^+$	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

### 3.2 Análise de óxido de passivação

A Tab. 3 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<sub>2</sub> 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. 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.

Dos resultados apresentados pode-se concluir que: 1) a Voc das células solares, quando são iluminadas pela face  $n^+$ , aumentou em média de 8 mV e 7 mV para células totalmente passivadas e com face posterior passivada, respectivamente; 2) a Jsc somente cresceu nas células com face frontal passivada; 3) os melhores fatores de forma ocorreram para as células que passaram por processo de queima/difusão 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 Jsc das células solares para iluminação pela face posterior p para ambos tipos de óxido em relação as células sem passivação apresentadas na Tab. 2, indicando que o tempo de vida dos minoritários é o principal limitador para a baixa eficiência com este modo de iluminação.

Tabela 3. Parâmetros elétricos de células solares bifaciais com passivação da superfície posterior ( $\text{SiO}_2$  reduzido) e com passivação em ambas as faces ( $\text{SiO}_2$  crescido).

Iluminação pela face $n^+$								
$\text{SiO}_2$	Pasta	Nº de células	$T_{\text{Queima}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{\text{Máx}}$ (%)
SiO <sub>2</sub> Crescido	PV381	04	840	581,1 ± 0,8	30,0 ± 0,5	0,65 ± 0,04	11,3 ± 0,6	11,9
		03	850	583 ± 3	30,1 ± 0,4	0,69 ± 0,01	12,1 ± 0,2	12,3
SiO <sub>2</sub> Reduzido		03	840	580 ± 3	29,1 ± 0,3	0,68 ± 0,01	11,4 ± 0,3	11,8
		04	850	579 ± 3	29,4 ± 0,2	0,67 ± 0,01	11,5 ± 0,2	11,7
Iluminação pela face p, com região de BSF localizada								
SiO <sub>2</sub> Crescido	PV381	04	840	529 ± 2	4,3 ± 0,1	0,72 ± 0,02	1,6 ± 0,1	1,68
		03	850	530 ± 3	4,3 ± 0,1	0,74 ± 0,01	1,67 ± 0,03	1,70
SiO <sub>2</sub> Reduzido		03	840	529 ± 4	4,0 ± 0,6	0,74 ± 0,03	1,6 ± 0,2	1,74
		04	850	528 ± 3	4,3 ± 0,1	0,74 ± 0,01	1,68 ± 0,02	1,69

A Tab. 4 resume os resultados da melhor célula fabricada com óxido de silício crescido e os valores obtidos por simulação com o programa PC-1D. 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  $1 \times 10^5$  cm/s, compatível com valores experimentais para regiões altamente dopadas com fósforo. 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 4. Características elétricas da melhor célula com SiO<sub>2</sub> crescido e valores obtidos mediante simulação com o programa PC-1D, após ajustar parâmetros de recombinação e resistência em série.

Pasta / $T_{\text{Queima}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Iluminação	Resultado	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
PV381 / 850	$n^+$	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 WT 2000 PV da Semilab, em quatro comprimentos de onda: 648 nm, 845 nm, 953 nm and 973 nm. Com a medida da corrente de curto-circuito nestes quatro comprimentos de onda é possível estimar o comprimento de difusão ( $L_D$ ) dos portadores minoritários de carga. A Fig. 4 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  $\mu\text{m}$ , 92  $\mu\text{m}$  e 102  $\mu\text{m}$  foram obtidos para células sem óxido, com óxido na face posterior e com óxido em ambas as faces. Estes valores correspondem a tempos de vida dos portadores de carga minoritários da ordem de 3  $\mu\text{s}$  para lâminas com resistividade de base de 2  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

A partir dos resultados obtidos, simularam-se células solares para identificar quais os parâmetros mais importantes para aumentar a eficiência das mesmas. Verificou-se que aumentar o  $\tau$  de 10  $\mu\text{s}$  para 200  $\mu\text{s}$  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 1,8% para 2,1%. Em resumo, um tempo de vida de minoritários muito elevado teria pouco impacto nestas

células bifaciais finas. Por outro lado, para  $\tau = 50 \mu\text{s}$  e com  $S_f = 1 \times 10^4 \text{ cm/s}$  e  $S_{p\text{-ef}} = 100 \text{ cm/s}$ , 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 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 Voc seria de aproximadamente 628 mV para ambas iluminações, a Jsc seria de  $34,8 \text{ mA/cm}^2$  e de  $31,3 \text{ mA/cm}^2$  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. Os valores de Voc e Jsc seriam compatíveis com as melhores células monofaciais fabricadas atualmente em nível industrial.

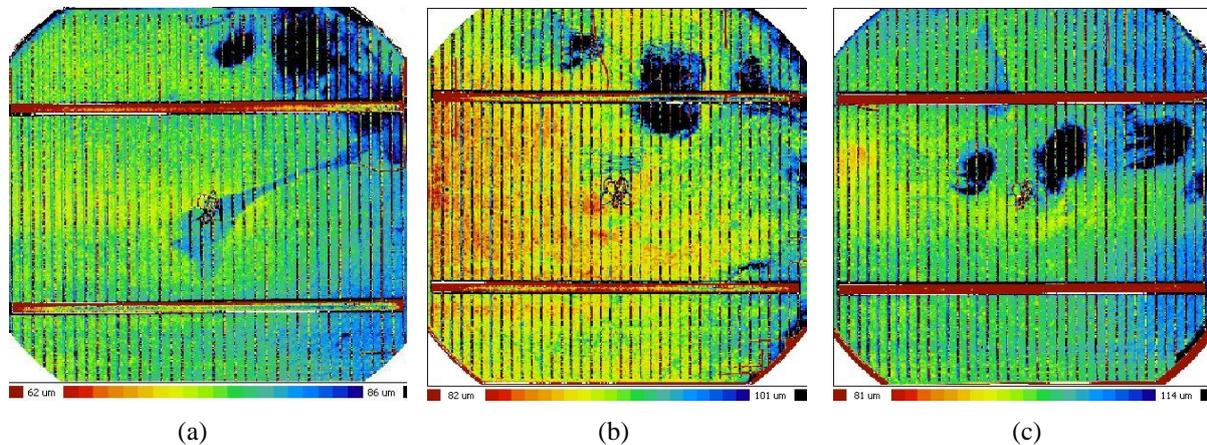


Figura 4- Mapas do comprimento de difusão dos portadores minoritários de carga das melhores células solares: (a) sem  $\text{SiO}_2$  (variação de  $62 \mu\text{m}$  a  $86 \mu\text{m}$ ), (b) com  $\text{SiO}_2$  na face posterior (variação de  $82 \mu\text{m}$  a  $101 \mu\text{m}$ ) e (c) com óxido em ambas as faces (variação de  $81 \mu\text{m}$  a  $114 \mu\text{m}$ ).

#### 4. CONCLUSÕES

Pela análise de duas pastas serigráficas, concluiu-se que o uso da pasta de alumínio permitiu a produção de células mais eficientes que com a pasta de prata/alumínio e a temperatura ótima de difusão/queima é de em torno de  $840 \text{ }^\circ\text{C}$  para células sem óxido e de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  para células com óxido de 10 nm em ambas as faces.

As melhores células atingiram eficiências de 12,3% para iluminação pela face frontal  $n^+$  e de 1,8% para iluminação pela face posterior de tipo p. Estas células foram passivadas com uma camada de  $\text{SiO}_2$  crescido em alta temperatura.

Embora o processo seja baseado em uma difusão de fósforo que gera uma alta concentração de superfície, o comprimento de difusão dos portadores minoritários ao final do processo é menor que a espessura da lâmina, reduzindo a eficiência para iluminação pela face  $n^+$  e degradando fortemente a eficiência da célula quando iluminada pela face p. A fonte de contaminação mais provável é o próprio forno de esteira usado para metalização das células solares.

Para fabricar células solares com a estrutura com BSF localizado em ambiente industrial, esforços deverão ser realizados para obter um óxido passivador eficaz e que proteja a lâmina dos contaminantes existentes em fornos de esteira.

#### Agradecimentos

O trabalho foi realizado no âmbito do projeto “Células Solares Bifaciais em Substratos Finos e com Região  $p^+$  Localizada”, Contrato PUCRS-CEEE 9942397. Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e FINEP, por meio do projeto “Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n” e também agradecem a equipe do NT-Solar/PUCRS pelo apoio na fabricação das células solares.

#### REFERÊNCIAS

- Basore, P.A., Clugston, D.A., 1997. PC1D Version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, EUA, pp. 207–210.
- Cañizo, C., Moehlecke, A., Zanesco, I., Tobías, I., Luque, A., 2001. Analysis of a technology for CZ bifacial solar cells, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 48, n.10, pp. 2337-2341.
- Cuevas, A., 2005. The early history of bifacial solar cells. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Espanha, pp. 647-650.

- Duerinckx, F., Choulat, P., Beaucarne, G., Young, R.J.S., Rose, M., Raby, J.A., 2004. Improved screen printing process for very thin multicrystalline silicon solar cells. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, França, pp. 443-446.
- Ebong, A., Nakayashiki, K., Upadhyaya, V., 2007. Screen-printed solar cells on less than 200  $\mu\text{m}$  thick EFG sheet silicon. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference. Milão, Itália, pp. 1442-1445.
- Glunz, S. W., Knobloch, J., Biro, D., Wettling, W., 1997. Optimized high-efficiency silicon solar cells with  $J_{sc}=42$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  and  $\eta=23.3$  %. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Espanha, pp. 392-395.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, D. E., 2012. Solar cell efficiency tables (version 39), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 20, pp.12-20.
- Hübner, A., Aberle, A.G., Hezel, R., 1997. 20% efficient bifacial silicon solar cells. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Espanha, pp. 92-95.
- Janßen, L., Rinio, M., Borchert, D., Windgassen, H., Bätzner, D.L., Kurz, H., 2006. Thin bifacial multicrystalline silicon solar cells for industrial production. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Alemanha, pp. 834-836.
- Janßen, L., Rinio, M., Borchert, D., Windgassen, H., Bätzner, D. L., Kurz, H., 2007. Passivating thin bifacial silicon solar cells for industrial production. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 15, n. 6, pp. 469-475.
- Jimeno, J.C. et al., 2007. Low cost using ultra-thin bifacial cells. 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, Itália, pp. 875-878.
- 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.
- Pan, A. C., Cañizo, C., Luque, A., 2007. Thin bifacial silicon solar cells. 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, Itália, pp. 1438-1441.
- Sheoran, M., Upadhyaya, V., Upadhyaya, A., Rohatgi, A., 2007. High-efficiency screen-printed thin silicon solar cells. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milão, Itália, pp. 1738-1741.
- Yang, L. et al., 2011. High efficiency screen printed bifacial solar cells on monocrystalline Cz silicon, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 19, pp. 275-279.
- Uruena, A., et al., 2009. Local Al-alloyed contacts for next generation Si solar cells. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburgo, Alemanha, pp. 1483-1486.

## ANALYSIS OF THE METAL PASTE DIFFUSION/FIRING PROCESS AND THE $\text{SiO}_2$ PASSIVATION IN THIN BIFACIAL SOLAR CELLS WITH $\text{P}^+$ LOCAL REGION

**Abstract:** In this paper are presented the results of an analysis of the processes involved in the fabrication of thin bifacial solar cells with locally diffused back surface field. Czochralski-grown monocrystalline silicon wafers, p-type, with a thickness of around 150  $\mu\text{m}$  were used. The  $\text{p}^+$  region was formed with aluminum paste deposited by screen-printing and Al diffusion was performed in a belt furnace. The diffusion/firing process of Al and Ag/Al pastes was optimized and different approaches to passivate surfaces with  $\text{SiO}_2$  were analyzed. The best diffusion/firing temperature was of 840  $^\circ\text{C}$  for cells without oxide layer and of 850  $^\circ\text{C}$  for ones with a 10 nm thick  $\text{SiO}_2$  layer. Passivation of both surfaces by  $\text{SiO}_2$  thermally growth improved the solar cell performance, but the minority carrier diffusion length in the cells was lower than the wafer thickness, explaining the low efficiency obtained when the cell was illuminated by local Al-BSF rear face.

**Key Words:** Thin bifacial solar cells, Local Al BSF.